جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
ⴰⵙⴷⴰⵡⵉⵜ ⵙⵉⴷⵉ ⵎⵓⵃⵎⵎⴰⴷ ⴱⵏ ⵄⴱⴷⵍⵍⴰⵀ ⵏ ⴼⴰⵙ
NIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES

كلية العلوم ظهر المهراز فاس
ⵜⴰⵖⵉⵡⴰⵍⵜ ⵏ ⵜⵎⵙⵙⵓⵏⵜ ⴹⵀⴰⵕ ⵍⵎⵀⵔⴰⵣ ⴼⴰⵙ
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MAHRAZ FES

N° d'ordre : 03/2025

Centre des Etudes Doctorales : ***Sciences et Techniques et Sciences Médicales***

Formation Doctorale : ***Sciences des Matériaux et Procédés Industriels (SMPI)***

Discipline : ***Physique***
Spécialité :***Sciences des matériaux pour l'énergie et l'environnement***
Laboratoire : ***Laboratoire de Physique du Solide***

THÈSE DE DOCTORAT

Matériaux pérovskites pour la réfrigération magnétique, les cellules photovoltaïques et la production d'hydrogène vert

Présentée par : **KADIM Ghizlane**

Soutenue **le 18/ 01/2025** devant le jury :

Nom et prénom	Etablissement	Grade	Qualité
Abdellah REZZOUK	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz Fès	PES	Président
Mabrouk BENHAMOU	Faculté des Sciences Meknès	PES	Rapporteur & examinateur
Mohammed ELLOUZE	Faculté des Sciences, Sfax, Tunisie	PES	Rapporteur & examinateur
Jaouad KHARBACH	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz Fès	MCH	Rapporteur & examinateur
Khalid BOUSLYKHANE	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz Fès	PES	Examinateur
Ahmed SALI	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz Fès	MCH	Examinateur
Mohamed Hamedoun	MASCIR Rabat	PES	Invité
Rachid Masrour	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz Fès	PES	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2024-2025


بسم الله الرحمن الرحيم

On ne fait jamais attention à ce qui a été fait ; on ne voit que ce qui reste à faire"

Marie Curie

"And all the roads we have to walk are winding and all the lights that lead us there are blinding"

Oasis, Wonderwall

"Celui qui trouve sans chercher est celui qui a longtemps cherché sans trouver"

Gaston Bachelard

Résumé

Les chercheurs scientifiques travaillent depuis plus d'une décennie pour développer une technologie basée sur l'oxyde pérovskite, un nouveau type qui pourrait révolutionner le secteur des énergies renouvelables. La grande dépendance à son égard dans les énergies renouvelables est due à sa composition simple et à la possibilité de l'obtenir en laboratoire, ce qui signifie que nous pouvons le former à partir de métaux dans n'importe quelle quantité que nous voulons. De plus, l'oxyde pérovskite permet de changer les caractéristiques physiques d'un matériau par de nombreuses substitutions ioniques pour être utilisées dans les applications souhaitées. En revanche, ces oxydes pérovskites ne polluent pas l'atmosphère et ne laissent aucun déchet lors de la production d'énergie. Contrairement au silicium qui, bien qu'il soit abondant, présente des inconvénients liés à l'efficacité, à la complexité de fabrication et à la pollution.

L'oxyde pérovskite est également important pour le stockage d'hydrogène vert, en l'utilisant dans un processus de production d'hydrogène utilisant l'électrolyse de l'eau, contrairement aux métaux coûteux tels que le platine et l'iridium qui sont actuellement utilisés dans cette méthode. Par ailleurs, les oxydes pérovskites à base de manganèse présentent un effet magnétocalorique géant, ce qui les rend particulièrement adaptées aux applications de production d'énergie et de la réfrigération magnétique, notamment à température ambiante ou proche. Cependant, les oxydes pérovskites présentent certains inconvénients qui doivent être pris en compte, notamment la dégradation de leurs performances au fil du temps lorsqu'ils sont exposés à la lumière du soleil, ainsi que leur tendance à se décomposer lorsqu'ils interagissent avec des molécules d'eau.

L'objectif de mon travail de thèse est de mener une étude théorique des nouveaux matériaux oxydes pérovskites adaptées à la réfrigération magnétique, la production d'hydrogène vert et les cellules photovoltaïques. Ces oxydes pérovskites que nous avons adoptés dans ce rapport de thèse sont : $BaFeO_3$, $BiFeO_3$, $CsBrO_3$, $GdCrO_3$, $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$, $Pr_{0,65}Sr_{0,35}MnO_3$, $Ba_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ et $CsBr_{0,34}Fe_{0,66}O_3$.

Pour réaliser cette étude, deux méthodes ont été mises en œuvre :

Nous avons effectué dans un premier lieu la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté sur le package Wien2k afin de déterminer des propriétés physiques telles que : structurales, électroniques, optiques, photovoltaïques, photocatalytiques, l'efficacité quantique, magnétiques et thermoélectriques. En supplément, les propriétés thermoélectriques ont été étudiées en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann moyennant le code BoltzTrap. Le potentiel d'échange-

corrélation est traité d'une part avec l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE), et d'autre part avec l'approximation GGA+U dans laquelle un terme Hubbard-U supplémentaire a été ajouté, pour le traitement des interactions électron-électron (3d,4f) fortes sur les sites atomiques et finalement pour améliorer l'énergie gap (Énergie de bande interdite), nous avons utilisé l'approximation TB-mBJ (Tran and Blaha modified Becke-Johnson potentiel).

Dans deuxième lieu nous avons effectué la simulation Monte Carlo afin de déterminer les propriétés magnétiques, ferroélectriques et l'effet magnétocalorique. Les paramètres magnétiques tels que le moment magnétique de spin et les constantes de couplages magnétiques utilisés dans les données d'entrée du programme Monte Carlo sont calculés à l'aide de DFT.

Mots clés : Constante de couplage magnétique, oxydes pérovskites, la réfrigération magnétique, photovoltaïques, photocatalytiques, l'efficacité quantique, BoltzTrap, Wien2k.

Abstract

Scientific researchers have devoted decades to developing a technology based on perovskite oxide, a new type that could revolutionize the renewable energy sector. Its heavy reliance on renewable energy is due to its simple composition and the possibility of obtaining it in the laboratory, meaning we can form it from metals in any quantity we want. In addition, perovskite oxide guarantees the possibility of modifying the physical properties of a material through numerous ionic substitutions to be used in the desired applications. On the other hand, these perovskite oxides don't pollute the atmosphere and leave no waste during energy production. Unlike silicon which, although abundant, has disadvantages linked to efficiency, manufacturing complexity, and pollution.

Perovskite oxide is also important in the storage of green hydrogen, using it in a method of hydrogen production based on the electrolysis of water, unlike expensive metals such as platinum and iridium which are currently used in this method. Furthermore, manganese-based perovskite oxides show a strong magnetocaloric effect, which makes them ideal for applications involving magnetic refrigeration and power generation, especially at or close to room temperature. However, perovskite oxides have a few disadvantages that should be taken into account, including their performance degradation over time when exposed to sunlight, as well as their tendency to break down when interacting with water molecules.

My thesis aims to conduct a theoretical study of perovskite oxide materials suitable for magnetic refrigeration, green hydrogen production, and photovoltaic cells. These perovskite oxides

that we adopted in this thesis report are $BaFeO_3$, $BiFeO_3$, $CsBrO_3$, $GdCrO_3$, $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$, $Pr_{0,65}Sr_{0,35}MnO_3$, $Ba_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ et $CsBr_{0,34}Fe_{0,66}O_3$.

To carry out this study, two methods were implemented:

Firstly, we carried out the method of linearized augmented plane waves at total potential (FP-LAPW), based on density functional theory (DFT) implemented on the wien2k package to determine physical properties such as structural, electronic, optical, photovoltaic, photocatalytic, quantum efficiency, magnetic and thermoelectric. Furthermore, the semi-classical Boltzmann theory using the BoltzTrap code was considered for the calculation of the thermoelectric properties.

The exchange-correlation potential is treated on the one hand with the generalized gradient approximation (GGA-PBE), on the other hand, with GGA+U in which an additional Hubbard-U term has been added, for the treatment strong electron-electron interactions (3d,4f) on the atomic sites and finally to improve the gap energy (Bandgap energy), we used the TB-mBJ (Tran and Blaha modified Becke-Johnson potential).

Secondly, we performed the Monte Carlo simulation to determine the magnetic, and ferroelectric properties and the magnetocaloric effect. The magnetic parameters such as the magnetic spin moment and the magnetic coupling constants used in the input data of the Monte Carlo program are calculated using DFT.

Keywords : Magnetic Coupling constant, perovskite oxides, magnetic refrigeration, photovoltaics, photocatalytic, quantum efficiency, BoltzTrap, Wien2k.

ملخص

يعمل الباحثون العلميون منذ أكثر من عقد من الزمن على تطوير تكنولوجيا تعتمد على أكسيد البيروفسكايت، وهو نوع جديد يمكن أن يحدث ثورة في قطاع الطاقة المتجددة. ويعود الاعتماد الكبير عليه في الطاقة المتجددة إلى بساطة تركيبه وإمكانية الحصول عليه في المختبر، مما يعني أنه يمكننا تشكيله من المعادن بأي كمية نريدها. بالإضافة إلى ذلك، يضمن أكسيد البيروفسكايت إمكانية تعديل الخواص الفيزيائية للمادة من خلال العديد من البدائل الأيونية قصد استخدامها في التطبيقات المطلوبة. ومن ناحية

أخرى، فإن أكاسيد البيروفسكايت هذه لا تلوث الغلاف الجوي ولا تترك أي نفايات أثناء إنتاج الطاقة. على عكس السيليكون الذي، على الرغم من وفرته، إلا أن له عيوب مرتبطة بالكفاءة وتعقيد التصنيع والتلوث. كما أن لأكسيد البيروفسكايت أهمية كبيرة في تخزين الهيدروجين الأخضر، حيث يستخدم في طريقة إنتاج الهيدروجين المعتمدة على التحليل الكهربائي للماء، على عكس المعادن الباهظة الثمن مثل البلاتين والإيريديوم التي تستخدم حاليا في هذه الطريقة. علاوة على ذلك، تظهر أكاسيد البيروفسكايت القائمة على المنغنيز تأثيرًا حراريًا مغناطيسيًا قويًا، مما يجعلها مناسبة تمامًا لتوليد الطاقة وتطبيقات التبريد المغناطيسي، خاصة عند درجة حرارة الغرفة أو بالقرب منها. ومع ذلك، فإن أكاسيد البيروفسكايت لها بعض العيوب التي يجب أخذها بعين الاعتبار، ومن أبرزها تدهور أدائها بمرور الوقت عند تعرضها لأشعة الشمس، فضلاً عن ميلها إلى الانهيار عند التفاعل مع جزيئات الماء.

الهدف من أطروحتي هو إجراء دراسة نظرية لمواد أكاسيد البيروفسكايت المناسبة للتبريد المغناطيسي وإنتاج الهيدروجين الأخضر والخلايا الشمسية. أكاسيد البيروفسكايت التي اعتمدناها في تقرير الأطروحة هذه هي : $BaFeO_3$، $BiFeO_3$، $CsBrO_3$، $GdCrO_3$، $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$، $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$، $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ و $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$.

وللقيام بذلك، تم استخدام طريقتين:

قمنا أولاً بتنفيذ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FPLAPW بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية DFT المطبقة في كود Wien2k لتحديد الخصائص: الكفاءة الهيكلية، والإلكترونية، والبصرية، والكهروضوئية، والتحفيز الضوئي، والكفاءة الكمومية، والمغناطيسية والتأثير المغناطيسي. بالإضافة إلى ذلك، استخدمنا نظرية شبه الكلاسيكية لبولتزمان باستخدام كود BoltzTrap، من أجل تحديد حساب الخواص الكهروحرارية.

يتم التعامل مع إمكانات التبادل والارتباط من خلال تقريب التدرج المعمم GGA-PBE و ايضا باستخدام GGA+U حيث تمت إضافة مصطلح Hubbard-U، لمعالجة التفاعلات القوية بين الإلكترون والإلكترون (d,4f3) في المواقع الذرية. وأخيرًا لتحسين طاقة الفجوة طاقة فجوة النطاق، استعملنا تقريب المعدل لبيك-جونسون TB-mBJ بواسطة Tran وBlaha.

ثانيًا، أجرينا محاكاة مونت كارلو لتحديد الخواص المغناطيسية والكهروضوئية والتأثير الحراري المغناطيسي. المعلمات المغناطيسية مثل العزوم المغناطيسية وثوابت الاقتران المغناطيسي المستخدمة في بيانات الإدخال لبرنامج مونت كارلوثم حسابها ب DFT.

الكلمات المفتاحية: ثابت الاقتران المغناطيسي ، أكاسيد البيروفسكايت، التبريد المغناطيسي، الخلايا الشمسية، التحفيز الضوئي، الكفاءة الكمية، BoltzTrap، Wien2k.

REMERCIEMENTS

Avant tout, louange à « Allah » qui m'a guidé sur le droit chemin tout au long du travail et m'a aidé à trouver les bons pas et les justes réflexes. Sans sa miséricorde, ce travail n'aura pas abouti. Je le remercie également pour tout ce qu'il m'a donné et m'a disposé durant ma vie jusqu'à ce moment

La thèse exposée ici a été effectuée dans le laboratoire de l'université sidi Mohamed ben Abdallah Je souhaite exprimer ma gratitude au Professeur ***Masrour Rachid****, Professeur à l'université sidi Mohamed ben Abdallah, pour son soutien et son ouverture scientifique.*

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury de cette thèse : M. ***Abdellah REZZOUK****, Professeur à Faculté des Sciences Dhar El Mahraz Fès qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse, M.* ***Mabrouk BENHAMOU****, Professeur PES, Faculté des Sciences Meknès et M.* ***Mohammed ELLOUZE,*** *Professeur PES, Faculté des Sciences, Sfax, Tunisie.* ***M. Jaouad KHARBACH,*** *M.* ***Khalid BOUSLYKHANE*** *et* ***M. Ahmed SALI,*** *Professeurs à Faculté des Sciences Dhar El Mahraz Fès qui ont voulu examiner mes travaux de recherche et qui ont accepté de participer à cette recherche par leur disponibilité, leurs remarques, leurs questions, leur curiosité, leur intérêt, leur soutien et leurs encouragements.*

On exprime aussi notre gratitude la plus profonde à ***M. Mohamed HAMEDOUN,*** *Professeur et Chef de projet, MASCIR Rabat, de sa présence parmi les membres du jury.*

Enfin, je suis très reconnaissante envers ***mes parents*** *qui n'ont jamais cessé de m'encourager tout au long de mes études.*

MERCI à tous…

Dédicace

Ce travail est dédié

À mon père et à ma mère

Pour mes frères Abd Jalil et Hassan

À tous mes amis

À tous ceux qui m'ont apporté leur aide,

que ce soit de près ou de loin

Table des matières

Résumé ……..…..4

Abstract ……...……..…...5

ملخص ……...……...……..……6

Remerciements……..……...9

Dédicace……...……...10

Table des matières ……...……....…11

Grandeurs fondamentales……..……...….19

Nomenclature ……...…..…20

Introduction Générale ……...……...21

Chapitre 1 : Généralités sur les structures cristallines des oxydes pérovskites ABO_3 et sur leurs propriétés physiques associées

---

I. Introduction…….……..…….…….....31

II. Généralités sur les structures cristallines des oxydes pérovskites ABO_3 32

II. 1 Description de la structure pérovskite…….…….……..……..…32

II. 2 La structure pérovskite idéale …….……...……33

II. 3 La structure pérovskite déformée……...……...…….…..……..……..35

II. 4 La structure pérovskite orthorhombique …….....……. 35

II. 5 La structure pérovskite Rhomboédrique…….....……36

II. 6 Origines de la déformation structurale…….....…..…….36

III. Généralités sur les propriétés physiques des oxydes pérovskites ABO_3 ……...……37

III. 1 Propriétés électroniques …….……...……...….....38

III.1.1 Classement des matériaux solides……..…….…….…….…….…38

III. 1.2 La bande interdite directe …….…….…….……39

III. 1.3 La bande interdite indirecte ….…….…….……...……..…..…39

III. 2 Propriétés optiques ……40

III. 2.1 Propriétés diélectriques ……40

III. 2.2 Analyse de la fonction diélectrique à l'aide du code Wien2k ……42

III. 3 Propriétés thermoélectriques……43

III. 3.1 L'effet Seebeck ……44

III. 3.2 L'effet Peltier ……45

III. 3.3 L'effet Thomson ……45

III. 3.4 Coefficients thermoélectriques……46

III. 3.5 Facteur de mérite……47

III. 4 Propriétés ferroélectriques ……47

III. 4.1 Généralités sur la ferroélectricité ……47

III. 4.2 Propriétés physiques associées à la ferroélectricité ……48

III. 4.2.1 Polarisation ……48

III. 4.2.2 Susceptibilité diélectrique ……49

III. 4.2.3 Cycle d'hystérésis ……49

III. 4.3 Critère thermodynamique ……50

III.5 Propriétés catalytiques……51

III.6 Propriétés photocatalytiques ……51

III. 7 Généralités sur le magnétisme……51

III. 7.1 Le moment magnétique ……51

III. 7.2 Interaction d'échange magnétique……52

III. 7.2.1 Echange direct……53

III .7.2.2 Interactions super-échange……53

III. 7.2.3 Double échange……56

III. 7.3 Comportement magnétique……58

III. 7.3.1 Diamagnétisme……..……..……..……58

III. 7.3.2 Paramagnétique…….……..……..…..59

III.7.3.3 Ferromagnétique…….…….……...….60

III. 7.3.4 Ferrimagnétique ……..……61

III. 7.3.5. Antiferromagnétique…….……..……...…62

III. 8 Généralités sur les matériaux multiferroïques…….……...63

IV. Conclusion ……..……..……..……65

Chapitre 2 : Généralités sur l'effet magnétocalorique, la réfrigération magnétique, les cellules photovoltaïques et la production d'hydrogène vert

---

I. Introduction …….……72

I. 1 Principe de la réfrigération magnétique……..…….……..……72

I. 2 Les cycles thermodynamiques appliqués à la réfrigération magnétique …….....73

I. 3 Cycle Régénérateur Magnétique Actif (AMR)…….……..…….....76

I. 4 Effet magnétocalorique (EMC)……..……..…..…...78

I. 5 Principe de l'effet magnétocalorique EMC……..…….……..……..……78

II. Généralités sur les cellules photovoltaïques…….…….....81

II. 1 Spectre solaire…….…….……..…….82

II. 2 L'effet photovoltaïque ……..…… …..…….……84

II.2.1 Efficacité Quantique EQ ……..…….....……85

II.2.1.1 Rendement Quantique Externe ou Efficacité Quantique Externe EQE (λ).....85

II.2.1.2 Rendement Quantique Interne ou Efficacité Quantique Interne IQE (λ)……..…..87

II.2.2 Le courant de court-circuit.....88

II. 2.3 La tension en circuit ouvert.....88

III. Généralités sur la production d'hydrogène…….…….…....89

III. 1 La méthode de production à partir de l'eau …….……..……..……...…90

III. 1.1 Processus de production ……..…….…….…….…90

III. 1.2 Les avantages et les défis de la production d'hydrogène à partir de l'eau…….....91

III. 2 Les applications d'hydrogène ……..…….....……..…..…….92

IV. Conclusion …….…….…….....92

Chapitre 3 : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation Monte Carlo

---

I. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)……..…….....98

I. 1 Equation de Schrödinger …….……...…..……..……...….99

I. 2 Résolution de l'équation de Schrödinger ……..…….…..……....100

I. 3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)…….…….....…102

I. 3.1 Formalisme de la DFT…….…….……...…….....…..…102

I. 3.2 Les équations de Kohn et Sham …….…..…….…….....104

I. 4 Fonctionnelle d'échange-corrélation …….....106

I. 4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)……..……..……..…107

I.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)……..…….……...…109

I. 5 Méthodes de calcul ……...……...…….…....110

I.5.1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)…….……111

I. 5.1.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) …….……...…...…...111

I.5.1.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)……..……113

I.5.1.3 Rôle des énergies de linéarisation E_l …….…….…….…115

I.5.1.4 Concept de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).……..…116

I.5.2 La méthode des pseudo-potentiels (ondes planes) ……116

I.5.2.1 Pseudo-potentiels……116

I. 5.2.2 La génération d'un pseudo-potentiel……118

I. 5.2.3 Procédure de calcul ……118

I. 6 Approches Correctifs……119

I. 6.1 Approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction du potentiel d'Hubbard (LDA+U et GGA+U) ……119

I. 6.1.1 Mise en œuvre de la méthode LDA+U ……121

I. 6.2 L'approximation TB-mBJ ……121

I. 7 Le code Wien2k ……123

I. 8 Le code BoltzTraP……126

I. 8.1 La théorie semi-classique de transport ……126

I. 8.2 L'équation de Transport de Boltzmann ……126

I. 8.3 L'approximation de temps de relaxation ……127

II. La simulation Monte Carlo ……128

II. 1 La méthode Monte Carlo……129

II. 2 Principe de la méthode Monte Carlo……130

II. 3 Algorithme de Métropolis……133

II. 4 Modèles. ……134

II. 4.1 Modèle d'Ising ……134

II. 4.2 Modèle XY……136

II. 4.3 Modèle de Heisenberg ……137

II. 5 Simulation Monte Carlo……137

II. 6 Erreurs statistiques et temps de relaxation……138

III. Conclusion ……141

Chapitre 4 : Etudes des propriétés électroniques, optiques, thermoélectriques, photovoltaïques, photocatalytiques, magnétiques et l'effet magnétocalorique des matériaux pérovskites : $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0, 0.2), $T_{1-x}S_xMnO_3$ (x = 0.25, 0.35 et T = La, Pr), $GdCrO_3$, $BiFeO_3$ et $CsBrO_3$

I. Introduction.....148

II. Détails du calcul.....149

III. La structure cristalline……..…….....……..153

III.1 La structure cristalline de $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ ……..……..……..……153

III.2 La structure cristalline de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ ……..……154

III.3 La structure cristalline de $BaFeO_3$ ……..……..155

III.4 La structure cristalline de $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ ……..……...…..156

III.5 La structure cristalline de $GdCrO_3$ ……..…..158

III.6 La structure cristalline de $BiFeO_3$ ……..160

III.7 La structure cristalline de $CsBrO_3$ ……..……..……..160

IV. Propriétés électroniques ……..……..……163

IV.1 Les structures de bande…….……...……..163

IV.1.1. La structure de bande de $GdCrO_3$ …….……...……...…..163

IV.1.2. La structure de bande de $BiFeO_3$…….....……..164

IV.1.3. La structure de bande de $CsBrO_3$…….……...……..165

IV.2 Les densités d'états totales et partielles……..…..... …… ……165

IV.2.1 Les densités d'états totales et partielles de $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ et $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ ……..…..166

IV.2.2 Les densités d'états totales et partielles de $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ avec (x =0 et 0.2) ……....172

IV.2.3 La densité d'état totale et partielle de $GdCrO_3$ …… ..……..……..178

IV.2.4 La densité d'état totale et partielle de $BiFeO_3$……..……...…..179

IV.2.5 La densité d'état totale et partielle de $CsBrO_3$……..…….....……..181

V. Propriétés optiques.....184

V.1 Fonction diélectrique..... 184

V.2 Coefficient d'absorption.....187

V.3 Réflectivité..... 189

V.4 Conductivité optique……..……..…….……191

VI. Propriétés thermoélectriques 192

VI.1 Coefficient de Seebeck.....192

VI.2 Conductivité électrique.....193

VI.3 Conductivité thermique.....193

VII. Propriétés photovoltaïques …….…….……....194

VII.1 Rendement quantique externe ou efficacité quantique externe …….…….…….194

VII.2 Le courant de court-circuit.....194

VII.3 La tension en circuit ouvert.....195

VIII. Propriétés ferroélectriques…….…….……..195

VIII.1 Polarisation et susceptibilité diélectrique ……...……..…….195

VIII.2 Cycle d'hystérésis …….……....……..……....….197

IX. Propriétés photocatalytiques ……..…..……199

X. Propriétés magnétiques et l'effet magnétocalorique de $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x =0 et 0 ,2), de $T_{1-x}Sr_xMnO_3$ (T = La, Pr, x = 0,25 et 0,35) et de $GdCrO_3$.....201

X.1 L'aimantation et la susceptibilité magnétique ……..……..……206

X.2 La chaleur spécifique et la variation de la température adiabatique ……..……..212

X.3 L'entropie magnétique ……....……..……..…..214

X.4 La variation de la puissance relative de refroidissement RCP (Relative Cooling Power) ……218

XI. Conclusion.....221

Conclusion générale ……...……..…..…..….233

Liste des publications internationales ……..…...….236

Communications à des congrès nationaux et internationaux ……..…..242

Grandeurs fondamentales

μ_0 : perméabilité du vide $4\pi\times10^{-7}$ H.m^{-1}

k_B : constante de Boltzmann 1.38×10^{-23} J.K^{-1}

Conversion :

		Système International	Système CGS	Conversion
Induction Magnétique	B, μ_0H	Tesla	Gauss	1T = 10^4G
Champ magnétique	H	Ampère/mètre	Oersted	1A.m^{-1} = $4\pi \times 10^{-3}$ Oe
Aimantation M	M	Ampère/mètre	emu.cm^{-3}	1A.m^{-1} = 10-3 emu.cm^{-3}
Constante d'anisotropie	K	K J/m^3	erg/cm^3	1 J.m^{-3}= 10 erg/cm^{-3}
Perméabilité du vide	μ_0	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H.m^{-1}	1	
Constante de Boltzmann	k_B	1.38×10^{-23} J.K^{-1}	1.38×10^{-16}	

Pour passer d'une aimantation en A.m^{-1} en une aimantation en A. m^2.kg^{-1} il faut prendre en compte la masse volumique du matériau :

$$M\ (A.m^{-1}) = M\ (A.m^2\ .kg^{-1})\ M_V\ (kg.m^{-3})$$

Pratiquement 1Oe = 10^{-4}T

Nomenclature

Liste des abrégements

- DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory) ;
- E_{XC} : Energie d'échange et de corrélation (Exchange-Corrélation energy) ;
- FP-LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) ;
- GGA : Approximation du Gradient Généralisé (Generalized Gradient Approximation) ;
- GGA+U : Gradients généralisée associés au concept d'Hubbard ;
- LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées (Linearized Augmented Plane Wave) ;
- LDA : Approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation) ;
- LSDA : Approximation de la Densité de Spin Locale (Local Spin Density Approximation) ;
- MT : Muffin-Tin ;
- PP : Pseudo-potentiels
- RMT : Rayon de Muffin-tin ;
- SCF : Champs Auto-Cohérente, En Anglais : « Self-Consistent Field » ;
- TB-mBJ : Potentiel de Becke et Johnson (Tran-Blaha modifié) (Tran-Blaha modified Becke Johnson Potentiel) ;
- AFM : Antiferromagnétique ;
- SMC : Simulation monte Carlo ;
- FM : Ferromagnétique ;
- FIM : Ferrimagnétique ;
- TDOS/PDOS : Densité d'états totale / partielle (Total / Partial density of states) ;
- RE: Rare earth (Terre rare);
- BC : Bande de conduction (Conduction band) ;
- BV : Bande de valence (Valence band) ;
- E_F : Energie de Fermi (Fermi energy) ;
- SP : Spin polarisé (Spin polarized) ;
- E_g: Bande interdite (Energy band gap);
- PV : L'effet photovoltaïque (ou photoélectrique).

Introduction Générale

L’énergie renouvelable est produite à partir de sources naturelles comme la lumière solaire, l'eau en mouvement, le vent, la biomasse, l'énergie géothermique et les terres océaniques. Ces sources sont constamment renouvelées et disponibles partout autour de nous. Par conséquent, l’énergie renouvelable est une énergie continue et inépuisable qui est renouvelée grâce à ces sources à un rythme plus élevé à celui de leur consommation. Pour que les gens puissent l'exploiter, il doit être converti en d'autres formes d'énergies compatibles avec leurs besoins énergétiques quotidiens. L’énergie éolienne peut être convertie en énergie électrique, tout comme l’énergie solaire et d’autres source d’énergie renouvelable. En outre, les émissions liées à la production d’énergies renouvelables sont bien inférieures à celles liées à la combustion de combustibles fossiles connues sous le nom les matières première fossiles. Ces matières premières fossiles, telles que le charbon, le pétrole et le gaz sont des ressources non renouvelables qu'ils ont fallu des millions d'années pour se créer et qui ont des conséquences environnementales. Ses réserves fixes expireront et ne pourront être reconstituées dans un court laps de temps. Ils fournissent de l'électricité, de la chaleur et des moyens de transport, mais ne sont pas considérés comme respectueux de l'environnement car lorsqu'ils sont combustibles afin de générer de l'énergie, ils émettent des gaz nocifs pour l'environnement, comme le dioxyde de carbone, qui génère des gaz à effet de serre qui, à leur tour, emprisonnent la chaleur dans notre atmosphère. Ce qui fait de ces combustibles fossiles l'une des causes fondamentales du réchauffement climatique et du changement climatique.

Afin de répondre à la nouvelle norme environnementale et dans le but de créer des systèmes moins polluants et plus économiques, la recherche scientifique se tourne vers les énergies dites renouvelables, comme une stratégie essentielle pour lutter le changement climatique causé par les combustibles fossiles. Puisque c'est une énergie propre qui ne pollue pas l'atmosphère, ne laisse pas de déchets et préserve la santé publique. C’est également économique et a un grand retour économique. C’est ce qui lui vaudra une position particulière dans ce domaine, notamment au siècle prochain. Les aliments de l’homme furent leur principale source d'énergie depuis le début de la préhistoire jusqu’à nos jours. De sorte qu’il a directement bénéficié de l’énergie du rayonnement solaire dans de nombreuses applications, telles que le chauffage des maisons, la préservation de la viande des sacrifices de l’Aïd al-Adha en saupoudrant la viande sacrificielle de sel et en l’exposant directement au soleil et le séchage des cultures agricoles qui consistent à exposer le produit agricole directement au rayonnement solaire sur une surface solide et généralement horizontale pendant quelques jours. De plus, à l’époque babylonienne, les prêtres utilisaient des récipients en or poli

comme des miroirs pour concentrer le rayonnement solaire afin d'obtenir du feu [1-2]. De nombreux scientifiques ont également utilisé l'énergie du rayonnement solaire pour faire fondre des matériaux, cuire des aliments, générer de la vapeur d'eau, distiller de l'eau et chauffer l'air [3-4]. En outre, l'énergie du rayonnement solaire a également été utilisée dans d'autres domaines mentionnés dans des ouvrages scientifiques historiques. D'ailleurs, l'énergie de rayonnement solaire servi d'arme de guerre au cours du IIIe siècle av. J.-C, selon la légende Archimède. Archimède était l'un des scientifiques les plus célèbres du monde antique. C'était un mathématicien, physicien et ingénieur grec originaire de Syracuse, une colonie grecque située sur la plus grande île de la mer Méditerranée. Archimède a brûlé la flotte romaine lors de la guerre de 215 avant JC en concentrant le rayonnement solaire sur les navires romains ennemis attaquant sa ville de Syracuse à travers des centaines de boucliers métalliques [5]. Par conséquent, l'homme a tenté pendant longtemps de bénéficier et d'exploiter l'énergie solaire, mais cette exploitation a été limitée. Étant donné que la Terre absorbe une quantité considérable d'énergie solaire, s'élevant à environ 137 000 térawatts [6], ce qui équivaut à dix fois ce que la population terrestre utilise d'autres énergies non renouvelables et grâce au grand développement de la technologie et des progrès scientifiques réalisés par l'homme, de nouveaux horizons scientifiques se sont ouverts dans le domaine de l'exploitation de l'énergie solaire.

Les deux questions posées aujourd'hui :

1. Viendra-t-il un jour où le monde dépendra entièrement de l'énergie solaire ?

2. Qu'est-ce qui nous empêche de dépendre entièrement de l'énergie solaire ?

Il existe actuellement défis sur le marché le plus notable étant que l'énergie solaire n'est pas répartie à égalité sur la planète. Certaines régions de la planète sont plus ensoleillées que d'autres. Ainsi, seule une petite quantité d'énergie solaire est disponible par temps nuageux et la nuit. L'utilisation de l'énergie solaire nécessitera des moyens efficaces pour acheminer l'électricité des régions solaires vers les régions nuageuses, ainsi qu'un stockage efficace de l'énergie. Dans ce contexte, au début du siècle actuel, la première station d'irrigation solaire au monde, fonctionnant cinq heures par jour, a été implantée à Maadi, près du Caire [7]. Nous mentionnons également que le Maroc qui est actuellement considéré parmi les premiers pays producteurs d'énergies renouvelables au monde après avoir fait des efforts ces dernières années.

Récemment, en 2016, le roi Mohammed VI a supervisé à Ouarzazate, aux portes du Sahara, l'inauguration de l'une des plus importantes installations solaires du monde, « Noor Ouarzazate 1 », première étape d'un projet étendu visant à stimuler la production d'énergies renouvelables dans le pays. Cette première centrale s'étend sur une superficie de 480 hectares [8]. En effet, le complexe

Noor Ouarzazate, qui s'étend sur une superficie de 3 000 hectares, est constitué de quatre centrales solaires utilisant des technologies différentes, Noor Ouarzazate 1 et 2 s'appuient sur le miroir cylindrique parabolique, tandis que Noor Ouarzazate 3 s'appuie sur la centrale solaire à tour et Noor Ouarzazate 4 s'appuie sur une centrale photovoltaïque. La puissance installée du complexe est de 580 MW [9]. Ce qui incite à doubler les investissements dans le secteur des énergies renouvelables au Maroc, c'est la présence de zones au Maroc soufflées par les vents tout au long de l'année, notamment dans les campagnes (nord) et dans les montagnes de l'Atlas (nord et centre), où le vent atteint une vitesse supérieure à 80 km/h., ce qui n'arrive pas dans de nombreux autres pays. Concernant l'énergie solaire, il a souligné que le temps ensoleillé dans de nombreuses régions du Royaume oscille entre 280 et 300 jours par an, il est donc nécessaire d'investir dans ces ressources naturelles [10-11]. Dans ce cadre, le Maroc ambitionne aujourd'hui de rejoindre le club des pays à haute efficacité à l'avenir secteur des énergies renouvelables, ainsi que de répondre aux multiples projets entrepris par les investisseurs.

Dans ce rapport, nous présenterons **trois parties** à travers lesquelles nous pouvons exploiter l'énergie solaire :

- **La 1ère partie :**

La première partie concerne **la réfrigération magnétique** qui est moins polluante et plus économique [12]. Cette technologie a remplacé la réfrigération traditionnelle qui repose sur la compression et la détente des gaz, à savoir les chlorofluorocarbures (CFC), les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) et les hydrofluorocarbures (HFC) qui circulent autour d'un compartiment isolé [13]. En revanche, l'effet magnétocalorique est à l'origine de la réfrigération magnétique. Depuis, le début des années 1920, cet effet magnétocalorique a été utilisé comme moyen d'étudier la structure magnétique interne du fer et d'autres ferromagnétiques [14]. Il a été lancé en 1881 par le physicien allemand Emil Warburg [15].

Nous verrons dans ce rapport une explication détaillée de l'effet magnétocalorique. Il considère le processus réversible d'échauffement et de refroidissement de certains solides magnétiques sous l'exposition d'un champ magnétique externe changeant se manifeste par un changement de température du matériau à proximité de ses transitions de phase, ou par la suppression d'un champ magnétique externe, permettant les moments magnétiques d'un matériau magnétique désordonnés sous l'effet de l'énergie thermique inductive (phonons) présente dans le matériau. L'effet magnétocalorique suggère de nombreuses applications, dont la réfrigération domestique ou industrielle, la climatisation des bâtiments et des véhicules, la réfrigération portable (électronique, médicale, etc.) et la liquéfaction des gaz.

Parmi les avantages de la réfrigération magnétique on peut noter l'inversion de l'effet magnétocalorique, qui assure un rendement thermodynamique pouvant atteindre parfois 60% du rendement Carnot fini tout en ne dépassant pas 40% dans le cas des systèmes de freinage classiques.

- **La 2ème partie :**

Cette partie s'articule autour des **cellules photovoltaïques** basées sur l'effet photoélectrique consiste à convertir directement une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique du type continu qui peut être utilisée directement. L'effet photoélectrique a été découvert en 1839 par le scientifique Becquerel, où il étudie l'effet de la lumière sur certains minéraux et solutions et les propriétés du courant électrique qui en résulte [16]. En 1877, Adams et Smith ont donné le concept de conductivité photoélectrique [17]. En 1883, la première cellule solaire au sélénium (Se) à être installée par Fritz [18]. La mécanique quantique permet d'expliquer de nombreux phénomènes physiques, notamment ceux liés à la photoélectricité. En 1930 et 1940, le phénomène de photoélectricité était expliqué par le silicium, l'oxyde de cuivre, le soufre de plomb et le soufre de thallium. La première cellule solaire au silicium avec un rendement ne dépassant pas (1%), suivi de la réalisation des laboratoires américains Bell dans la fabrication d'une batterie solaire au milieu des années 1954 avec une efficacité (6%) [19]. Par la suite, une cellule solaire a été synthétisée à partir de matériaux de sulfate de cadmium et de sulfate de cuivre, appelés plus tard cellules solaires à couche mince. Après cela, l'accélération de la recherche en sciences physiques et en génie a conduit au développement de cellules photovoltaïques dans le but d'améliorer leur efficacité et de réduire leurs coûts. Cette évolution a permis d'augmenter le niveau de production des cellules photovoltaïques avec des capacités allant du milliwatt au kilowatt.

Néanmoins, le principal défi reste la densité des cellules solaires. Par exemple, si la lumière du soleil est réfléchie plutôt qu'absorbée, ou si un électron est émis tout en dans le trou avant de traverser le circuit, l'énergie de ces photons ne sera pas utilisée. Par conséquent, la technologie des cellules solaires nécessite un financement pour construire une infrastructure appropriée et bien que le silicium soit le troisième élément le plus répandu sur la planète et le deuxième élément le plus répandu dans la croûte terrestre, il présente des inconvénients liés à l'efficacité, à la complexité de fabrication et à la pollution. C'est pourquoi les scientifiques ont découvert un nouveau type de cellule solaire qui pourrait révolutionner l'industrie, comme les pérovskites. À cet égard, nos recherches scientifiques se concentreront sur les oxydes pérovskites.

3éme partie :

Cette partie tourne autour de **la production d'hydrogène vert**. L'hydrogène gazeux était connu de l'homme il y a 350 ans et a été utilisé dans des dizaines d'industries. La NASA l'a utilisé en 1958 comme carburant pour soutenir ses missions spatiales [20]. De plus, l'hydrogène gazeux est réutilisé sur la station spatiale internationale pour produire de l'eau et réduire les opérations de ravitaillement au sol [21]. La découverte de l'hydrogène remonte en 1671 par le scientifique britannique Robert Boyle, qui a découvert qu'en plaçant un morceau de métal tel que du fer ou du zinc à l'intérieur d'un récipient contenant de l'acide, des bulles de gaz se libéraient, entraînant une inflammation sans préciser la nature de cet élément [22-23]. En 1766, le scientifique britannique Henry Cavendish a mené la même réaction et a collecté des bulles de gaz pour l'allumage et a découvert que cet allumage entraîne une condensation de la vapeur d'eau [24]. En 1788, Lavoisier l'a nommé à partir des mots grecs hydro, signifiant eau, et gène, signifiant Générateur [25]. Hydrogène c'est le premier élément du tableau périodique et l'élément le plus abondant de l'univers, représentant 75 % en masse et 92 % en nombre d'atomes. Il provient de sources multiples qui diffèrent en termes d'efficacité, de durabilité et de coût, mais le gaz naturel reste dominant à cet égard. L'eau est la seule sous-produite de la combustion de l'hydrogène, elle est considérée comme une source d'énergie décarbonée [26].

En revanche, l'hydrogène produit par le procédé conventionnel s'appelle hydrogène gris car il contient du dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone rejeté dans l'atmosphère au cours de ce processus contribue au réchauffement climatique. Ainsi, produire une tonne d'hydrogène produit environ dix tonnes de dioxyde de carbone. L'hydrogène bleu est produit de la même manière que l'hydrogène gris, seul le dioxyde de carbone en est isolé, ce qui signifie que le dioxyde de carbone résultant est capturé et stocké de manière permanente [27-28]. Cette technologie est connue sous le nom de captage et de stockage du carbone. Le dioxyde de carbone produit lors du reformage à la vapeur pénètre dans l'atmosphère. Cette méthode est donc également neutre pour le climat. Les effets à long terme du stockage du carbone sont encore inconnus. Quant à l'hydrogène vert, il est produit par électrolyse à l'aide de machines qui décomposent l'eau en hydrogène et en oxygène, sans aucun sous-produit. Par conséquent, l'électrolyse nécessite une grande quantité d'énergie électrique [29]. En raison de la disponibilité d'un surplus d'électricité renouvelable en grande quantité dans les réseaux de distribution d'électricité. Ce surplus était utilisé dans le processus d'électrolyse de l'eau, puis stockait l'électricité sous forme d'hydrogène [30].

En revanche, malgré l'intérêt croissant pour l'énergie hydrogène vert, parce qu'il s'agit d'une source d'énergie propre capable de générer de la chaleur, elle présente des inconvénients qui ne peuvent être négligés. Bien que l'hydrogène soit disponible, il est cher et l'une des principales raisons

de son coût élevé est qu'il faut beaucoup de temps pour le séparer des autres éléments et qu'il est difficile à stocker. L'hydrogène ayant une faible densité, il doit être comprimé sous forme liquide et stocké à basse température pour garantir son efficacité. Bien que l'hydrogène soit une énergie renouvelable et ait un impact minimal sur l'environnement, le processus de division de l'oxygène nécessite d'autres matériaux et sources d'énergie non renouvelables, tels que le charbon, le pétrole et le gaz naturel. On évoque également la difficulté de transporter l'hydrogène en raison de sa légèreté et de sa faible densité. Il existe aujourd'hui trois méthodes de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, dont deux nécessitent une basse température, à savoir l'électrolyse alcaline et l'électrolyse sur membrane échangeuse de protons, tandis que la troisième nécessite une basse température. (Entre 700 et 800 degrés Celsius). Le procédé le plus ancien et le moins cher est l'électrolyse alcaline. Les plus grandes unités de production d'hydrogène s'appuient encore sur ce principe chimique pratique, qui nécessite un courant continu entre deux électrodes immergées dans l'eau. Sous l'influence de l'électricité, l'eau se décompose en hydrogène et oxygène. Le principal inconvénient de cette méthode est l'utilisation de métaux coûteux comme le platine et l'iridium. La découverte du rôle de la pérovskite pourrait être très importante puisqu'elle offre également un moyen de stocker l'hydrogène [31].

Comme nous l'avons mentionné auparavant ce manuscrit de thèse s'inscrit dans le domaine de l'étude des matériaux pérovskites de la réfrigération magnétique, de la cellule photovoltaïque et de la production d'hydrogène vert. Il contribue à l'étude des propriétés magnétiques, magnétocalorique, structurales, électroniques, optiques, thermoélectriques, photocatalytiques, ferroélectriques, les rendements quantiques, des systèmes oxydes pérovskites du type ABO_3 simples et complexes à comportement semi-conducteurs, demi-métalliques et métalliques.

Les travaux de recherche que nous présentons dans cette thèse ont été menés au ***Laboratoire de Physique du Solide de la Faculté des Sciences, Dhahr El Mehraz, Université Sidi Mohammed Ben Abdallah***. L'objectif principal de nos activités est d'étudier les matériaux à base d'oxydes pérovskites pour la production d'hydrogène vert, les cellules photovoltaïques et la réfrigération magnétique dans nous avons cité auparavant en utilisant la simulation Monte Carlo programmé dans le code FORTRAN et les méthodes de calcul du premier principe dans le cadre la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette théorie implémentée dans le code Wien2k. Ce rapport est composé de quatre chapitres précédés d'une introduction générale et suivis d'une conclusion générale qui résume les points les plus importants de ce travail et propose quelques perspectives pour des travaux futurs.

- **Le premier chapitre**

Dans le premier chapitre nous introduisons notre sujet, objet d'étude, par un contexte dualisation des termes de base à savoir les concepts fondamentaux des propriétés physiques des oxydes pérovskites du type ABO_3. Le premier lieu comprend une présentation générale des oxydes pérovskite du point de vue de leurs structures cristallines et en second lieu il comprend les propriétés physiques de ces oxydes pérovskites ;

- **Le deuxième chapitre**

Le deuxième chapitre est destiné aux généralités sur l'effet magnétocalorique, la réfrigération magnétique, les cellules photovoltaïques et la production d'hydrogène vert;

- **Le troisième chapitre**

Le troisième chapitre présente d'une part quelques concepts théoriques sur un certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et d'autre part des généralités sur la simulation de Monte Carlo.

- **Le dernier chapitre**

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de l'effet magnétocalorique géant et des propriétés électroniques, magnétiques, optiques, thermoélectriques ferroélectriques, photocatalytiques, photovoltaïques et le rendement quantique des matériaux oxydes pérovskites à base du ferrite de baryum-strontium $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0, 0.2), de la famille des oxydes de manganèse de la structure pérovskite, appelés ‘‘manganites’’ de formule générale $T_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0.25, 0.35) avec T est une terre rare (La, Pr), de l'ortho-chromate de gadolinium $GdCrO_3$, du ferrite de bismuth $BiFeO_3$ et du bromate de césium $CsBrO_3$.

Références

[1] S. S. M. Ajarostaghi & S. S. Mousavi. Solar energy conversion technologies: Principles and advancements. In Solar Energy Advancements in Agriculture and Food Production Systems (pp. 29-76). Academic Press. (2022).

[2] M. B. Sidky, K. Haroun, N. Shukri & K. Yacoob. Performance study of different types of solar water-heaters collectors. Applications of Modelling and Simulation, 3(3), 179-187. (2019).

[3] N. Walker. Harnessing Power from the Sun (Vol. 3). Crabtree Publishing Company. (2006).

[4] S. A. Kalogirou. Seawater desalination using renewable energy sources. Progress in energy and combustion science, 31(3), 242-281. (2005).

[5] A. P. P. F. F. Antoine & M. P. P. Maëva. Les miroirs ardents d'Archimède ont-ils été une arme plausible lors du siège de Syracuse en-215 avant JC ?

[6] S. Arya & P. Mahajan (2023). Future in Solar Cell Technology. In Solar Cells: Types and Applications (pp. 237-256). Singapore: Springer Nature Singapore.

[7] M. B. Sidky, K. Haroun, N. Shukri & K. Yacoob. Performance study of different types of solar water-heaters collectors. Applications of Modelling and Simulation, 3(3), 179-187. (2019).

[8] T. Ghorfi & I. E. Hatimi. The Impact of Businesses in the MENA Region. Business and Society in the Middle East: Exploring Responsible Business Practice, 91-125. (2017).

[9] M. S. B. Fares & S. Abderafi. Water consumption analysis of Moroccan concentrating solar power station. Solar energy, 172, 146-151. (2018).

[10] A. Benazzouz, H. Mabchour, K. El Had, B. Zourarah & S. Mordane. (2020). Offshore wind energy resource in the Kingdom of Morocco: Assessment of the seasonal potential variability based on satellite data. Journal of Marine Science and Engineering, 9(1), 31.

[11] M. Bakkari, B. Bossoufi, I. El Kafazi, M. Bouderbala & M. Karim, M. (2024). A review of wind energy potential in Morocco: New challenges and perspectives. Wind Engineering, 48(1), 101-120.

[12] J. Glanz.. Making a bigger chill with magnets. Science, 279(5359), 2045-2045. (1998).

[13] G. H. Hundy, A. R. Trott & T. C. Welch. Refrigeration and air-conditioning. Butterworth-Heinemann. (2008).

[14] O. Sari & M. Balli. From conventional to magnetic refrigerator technology. International journal of refrigeration, 37, 8-15. (2014).

[15] E. Warburg. Magnetische untersuchungen. Annalen der Physik, 249(5), 141-164. (1881).

[16] M. A. Malik, O. Kiyani, A. Srinivasan & S. N. Makarov. Alternative solar cells and their implications. An Interactive Qualifying Project, Worcester Polytechnic Institute, MA. (2010).

[17] W. G. Adams & R. E. Day. IX. The action of light on selenium. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, (167), 313-349. (1877).

[18] M. D. Chapin, C. S. Fuller & G. L. Pearson. A new silicon pn junction photocell for converting solar radiation into electrical power. In Semiconductor Devices: Pioneering Papers (pp. 969-970). (1991).

[19] A. E. Middleton & K. E. Cochran. Chapter IV semiconductors. In Digest of Literature on Dielectrics (Vol. 14, pp. 47-82). IEEE. (1950, August).

[20] J. L. Sloop (1978). Liquid hydrogen as a propulsion fuel, 1945-1959 (Vol. 4404). Scientific and Technical Information Office, National Aeronautics and Space Administration.

[21] J. Shoji, C. Meisl, J. Glass, W. H. Tu, W. S. Ebert, S. Evans & H. Campbell. Oxygen/hydrogen Space Station propulsion system concept definition for IOC. In 22nd Joint Propulsion Conference (p. 1561). (1986, June).

[22] J. Hudson. The history of chemistry (pp. 114-116). London: Macmillan. (1992).

[23] J. W. Severinghausb & P. B. Astrup. History of blood gas analysis. I. The development of electrochemistry. Journal of clinical monitoring, 1(3), 180-192. (1985).

[24] R. V. Petrescu, R. Aversa, A. Apicella, T. Abu-Lebdeh, F. I. & Petrescu. A new hypothesis about the nuclear hydrogen structure. Available at SSRN 3482167. (2019).

[25] C. A. Grimes, O. K. Varghese & S. Ranjan. From hydrocarbons to hydrogen: towards a sustainable future. In Light, Water, Hydrogen (pp. 1-33). Springer, Boston, MA. (2008).

[26] H. L. Yip, A. Srna, A. C. Y. Yuen, S. Kook, R. A. Taylor, G. H. Yeoh & Q. N. Chan. A review of hydrogen direct injection for internal combustion engines: towards carbon-free combustion. applied sciences, 9(22), 4842. (2019).

[27] M. Steinberg & H. C. Cheng. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. International Journal of Hydrogen Energy, 14(11), 797-820. (1989).

[28] P. Nikolaidis & A. Poullikkas. A comparative overview of hydrogen production processes. Renewable and sustainable energy reviews, 67, 597-611. (2017).

[29] C. M. Kalamaras & A. M. Efstathiou. Hydrogen production technologies: current state and future developments. In Conference papers in science (Vol. 2013). Hindawi. (2013).

[30] V. Uusitalo, S. Väisänen, E. Inkeri & R. Soukka. Potential for greenhouse gas emission reductions using surplus electricity in hydrogen, methane and methanol production via electrolysis. Energy conversion and management, 134, 125-134. (2017).

[31] V. H. Nguyen, H. H., Do, T. Van Nguyen, P. Singh, P. Raizada, A. Sharma & Q. Van Le, (2020). Perovskite oxide-based photocatalysts for solar-driven hydrogen production: Progress and perspectives. Solar Energy, 211, 584-599.

Chapitre 1

Généralités sur les structures cristallines des oxydes pérovskites ABO_3 et sur leurs propriétés physiques associées

I. Introduction

Les machines destinées aux industries de la cellule photovoltaïque, de la réfrigération magnétique et de la production d'hydrogène sont généralement sélectionnées en fonction de certaines propriétés physiques spécifiques d'un matériau. Ces propriétés se résument au fait que le matériau soit conducteur, semi-conducteur, métallique et demi-métallique ou bien semi-métallique. Pour étudier ces propriétés physiques, nous nous sommes appuyés sur la structure pérovskite ABO_3 du fait qu'elle assure la possibilité de modifier les propriétés physiques par de nombreuses substitutions ioniques. Cette substitution est souvent effectuée sur le site A ou B. Rappelons que l'étude théorique de ses propriétés est basée sur les propriétés microscopiques.

Ces propriétés microscopiques se résument à la connaissance de :

- Propriétés structurales telles que le type de structure, paramètres de maillage, nature des atomes et symétrie du système ;
- Les propriétés électroniques telles que les types et les comportements de matériaux ferromagnétiques, antiferromagnétique, ferrimagnétiques, demi-métallique, isolants, métaux, conducteurs et semi-conducteurs et ainsi les deux types du gap ; gap énergie direct et gap d'énergie indirect ;
- Les propriétés optiques telles que propriétés diélectriques, l'absorption, la réflectivité, la réfraction et la conductivité optique ;
- Les propriétés thermoélectriques telles que l'effet Seebeck, les coefficients thermoélectriques et le facteur de mérite ;
- Les propriétés photovoltaïques qui dépendent de l'effet photoélectrique et de l'efficacité quantique ;
- Propriétés ferroélectriques telles que polarisation, susceptibilité diélectrique et cycle d'hystérésis ;
- Les propriétés magnétiques qui dépendent de l'énergie interne E et l'aimantation M ;
- Les propriétés photocatalytiques ;
- L'effet magnétocalorique déduit à partir des grandeurs thermodynamiques.

II. Généralités sur les structures cristallines des oxydes pérovskites ABO_3

II. 1 Description de la structure pérovskite

Dans les années 1830, l'Allemand Gustav Rose a décrit les pérovskites et leur a donné le nom de pérovskite en l'honneur du minéralogiste russe Lev Perovski [1-2]. Actuellement, le nom de pérovskite est donné à un groupe de composés ayant le même arrangement atomique ABX_3, où A est le plus grand cation, B est le plus petit et X est l'anion. Cet anion peut être de l'oxygène ou du fluorure et dans certains cas du chlorure, du bromure, de l'iodure, du sulfure ou de l'hydrure.

D'autre part, la recherche sur les oxydes fonctionnels de type pérovskite ABO_3 a récemment suscité un intérêt croissant en raison de leurs caractéristiques telles que la supraconductivité à haute température, la magnétorésistance colossale, la ferroélectricité, la conductivité ionique et d'autres caractéristiques diélectriques importantes dans le domaine de la microélectronique et des télécommunications.

Il existe deux grandes catégories de structures de matériaux pérovskites :

- La première catégorie se compose de structures pérovskites simples ABO_3 dans laquelle les sites A et B sont occupés par un seul atome tel que : $BaFeO_3$, $BiFeO_3$, $CsBrO_3$, $GdCrO_3$.
- La seconde catégorie se compose de structures pérovskites complexes dans laquelle les sites A et/ou B sont substitués par les alcalino-terreux et/ou les métaux de transition telles que $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$, $Pr_{0,65}Sr_{0,35}MnO_3$, $Ba_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ et $CsBr_{0,34}Fe_{0,66}O_3$.

En effet, on peut distinguer deux types de la structure pérovskites :

1. Le premier type est la structure de la phase non polaire : c'est un système parfaitement du groupe d'espace Pm3m [3].
2. Le deuxième type est la structure de la phase polaire : c'est un système qui a une faible symétrie [4].

La structure idéale non polaire est rarement a été confrontée. La plupart du temps, on retrouve des structures de formes déformées, où la symétrie est réduite du fait de la rotation des octaèdres BO_6. On trouve trois types de formes déformées ; quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique.

Comme le montre la figure II.1.1 ci-dessous, la légère déformation est due à l'empilement des octaèdres d'oxygène avec l'excentricité de l'ion B suivant certaines directions favorisées par les facteurs de symétrie du nouveau système cristallin tel que :

- La phase tétragonale présente 3 axes d'ordre 4 (L4) ;

- La phase orthorhombique présente 6 axes d'ordre 2 (L2) ;
- La phase rhomboédrique présente 4 axes d'ordre 3 (L3).

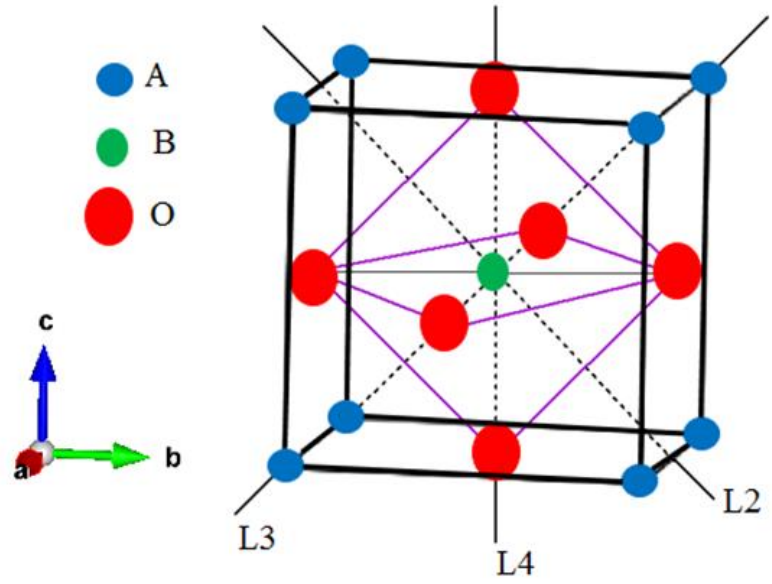


Figure II.1.1 : Directions des distorsions dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

- ✓ Les déplacements des ions B se produisent en raison du changement significatif des forces de liaisons interatomiques. Cela signifie une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O.
- ✓ Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît au moment où la taille des ions A ne permet pas de remplir tout l'espace libre correspondant à site cuboctaédrique.
- ✓ La distance A-O est rendue petite possible en faisant tourner l'octaèdre autour de son centre de gravité et en déplaçant ce dernier par rapport à l'ion A.

II. 2 La structure pérovskite idéale

Les structures pérovskites sont adoptées par de nombreux oxydes qui ont la formule chimique ABO_3. Les anions O^{-2} forment un réseau octaédrique attaché à leurs sommets. Tandis que le centre de chaque octaèdre s'appelle site B. C'est généralement un cation et présente une coordinence 6. Les espaces entre les octaèdres sont cuboctaèdres dont le centre constitue le site A. les cations A présentent une coordinence 12. Ces cations se trouvent sur un site à environnement anti-cuboctaédrique d'oxygène. La maille élémentaire est décrite de deux manières différentes, en translatant l'arête « a » de $a/2$ selon les trois axes x, y et z :

1. La première manière est illustrée sur la figure II.2.1, un cube constitué de cations A aux sommets et au centre un octaèdre BO_6 avec les oxygènes aux centres des faces.

2. La deuxième manière décrite à la figure II.2.2, un cube est constitué de BO_6 octaédrique attaché au sommet, avec le cation A en son centre et des atomes d'oxygène placés au milieu de ses arêtes. La visualisation de cette structure est réalisée en imaginant les ions oxygène qui entourent l'ion B et qui forment un octaèdre. Pendant l'isolement de l'octaèdre, les quatre ions oxygènes du plan ab sont représentés par O_2, tandis que ceux du long de l'axe c sont représentés par O_1. Dans la plupart des cas, les composés pérovskites présentent un réseau déformé. La distorsion est causée par l'effet Jan-Teller (distorsion orthorhombique ou rhomboédrique, le plus souvent).

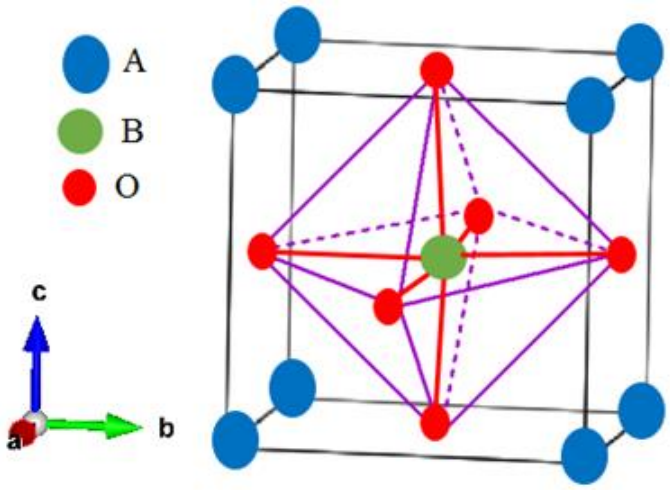


Figure II.2.1 : Illustration de la structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3

(a = b = c, α= β= γ= 90°): Environnement du cation

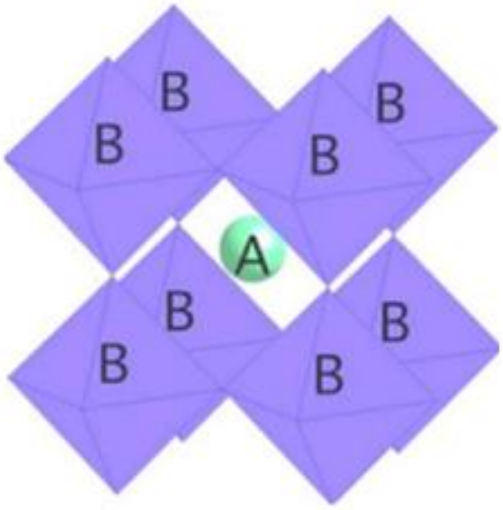


Figure II.2.2: Représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3

(a = b = c, α= β= γ= 90°): Environnement du cation A.

II. 3 La structure pérovskite déformée

Les déformations de l'ensemble de la maille font dévier la pérovskite de la structure cubique idéale. Prenons l'exemple de l'extension dans une direction cristallographique, le déplacement de l'ion A du centre du cubo-octaèdre, ou l'ion B du centre de l'octaèdre et l'inclinaison de l'octaèdre BO_6 l'un par rapport à l'autre selon un ou deux ou trois axes. Il est possible que les pérovskites aient une grande diversité de symétrie (rhomboédrique, quadratique, orthorhombique et monoclinique).

II. 4 La structure pérovskite orthorhombique

Dans cette thèse, on s'intéresse à la structure orthorhombique dont la maille principale comprend quatre unités formulaires ABO_3 comme le montre la figure II.4.1.

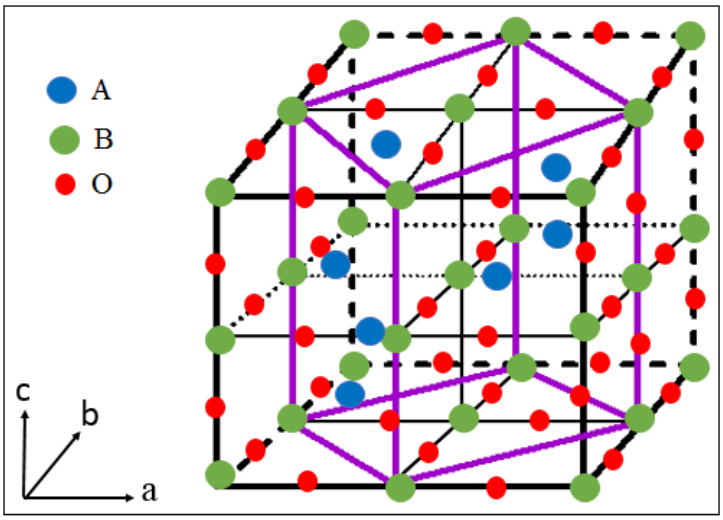


Figure II.4 .1 : La structure pérovskite orthorhombique (a ≠ b ≠ c, α = β = γ= 90°)

En effet, on peut trouver deux types de la structure orthorhombique :

- Le 1er type de la structure orthorhombique est acquis quand $a < \frac{c}{\sqrt{2}} < b$ ou bien $\frac{c}{a} > \sqrt{2}$. On obtient ce genre de la structure lors d'un assemblage coopératif d'octaèdres à sommets communs. Cela aboutit à une distance minimale d'A-O. Il est dérivé de la rotation de l'octaèdre autour de l'axe [110]. Cette structure appartient au groupe d'espace Pbnm avec les paramètres de réseau suivants ; a = 5,346 Å, b = 5,616 Å et c = 7,666 Å avec Z = 4 [5].
- Le 2éme type de la structure Orthorhombique est obtenu lorsque $\frac{c}{\sqrt{2}} < a < b$ ou bien $\frac{c}{a} < \sqrt{2}$. L'octaèdre BO_6 est fortement déformé en raison de ce que l'on appelle l'effet coopératif Jahn-Teller statique.

II. 5 La structure pérovskite Rhomboédrique

Dans le cas de la symétrie rhomboédrique lorsque la déformation n'affecte pas l'expansion de la structure cubique. Ils sont ensuite indexés à la structure cubique qui contient une ou deux formules avec les angles rhomboédriques α ~ 90° où α ~ 60º. Néanmoins, les anions sont habituellement déplacés conformément à la maille de plus grande unité avec α ~ 60º.

II. 6 Origines de la déformation structurale

- **Facteur de tolérance**

C'est une grandeur dimensionnelle liée aux dimensions de la maille, symbolisée par t. Elle a été définie en 1927 par le scientifique Goldschmidt. M.V comme paramètre permettant d'estimer le degré de distorsion des structures cristallines [6]. Ce facteur dépend des rayons ioniques de A et B.

D'autre part, dans le cas d'une structure pérovskite cubique où a est le paramètre de la maille on peut distinguer deux relations entre les rayons ioniques de A et B et l'oxygène :

- 1ere relation : lorsque la distance B-O égale a/2 et A-O égale $a/\sqrt{2}$ la relation est donnée par l'équation suivante :

$$r_A + r_O = \sqrt{2}\,(r_B + r_O)\ (II.1)$$

Où r_A et r_B sont les rayons ioniques de A et B, respectivement en coordinence 12 et 6, et r_O celui de l'oxygène en coordinence 6 relevés des tables de Shannon et Prewitt [7]. De plus, (r_O +r_A) et (r_O + r_B) sont respectivement les distances A-O (d_{A-O}) et B-O (d_{B-O}) les plus courtes.

- 2éme relation dans le cas d'un cube d'arête a, les conditions de tangence conduisent aux relations géométriques suivantes :

$$a = 2d_{B-O} = \frac{2}{\sqrt{2}}d_{A-O} = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}}\ (II.2)$$

En 1958, Goldschmidt a proposé le facteur de tolérance t, qui permet de déterminer si la structure en pérovskite est stable en fonction des rayons des ions A, B et O [8].

Ce facteur s'exprime de deux façons différentes :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}\,(r_B + r_O)} = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}}\ (II.3)$$

Le terme à droite met en jeu le rapport des distances interatomiques cation-oxygène O_1, qui sont plus accessibles notamment par affinement structural.

Le facteur de tolérance régule l'émergence des déformations dans les manganites, les ferrites et les chromites surviennent en raison de la différence de taille de l'ion de la terre rare par rapport à l'espace disponible dans la cage octaédrique d'oxygène.

En effet :

- ✓ Il peut arriver que les cations A soient trop petits pour remplir entièrement leurs cavités. En conséquence, les oxygènes ont donc tendance à se déplacer vers ce site, ce qui réduit l'A-O.
- ✓ Lorsque t < 1, la structure cubique subit une distorsion due à la rotation des octaèdres, entraînant ainsi le relâchement des angles B-O-B (valeurs des angles dans le cube inférieur à 180°). L'utilisation de cette rotation permet de libérer de l'espace tout en minimisant la taille du site A.

La structure pérovskite est stable lorsque t est compris entre 0,75 et 1,05 [9]. Quand il n'y a pas de distorsions, t vaut 1. Il devient rhomboédrique avec le groupe d'espace R3c pour des valeurs proches de 1 (0,96 < t < 0,99) [10] et orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma [11] pour des valeurs inférieures (0,75 < t < 0,96).

❖ **L'ionicité des liaisons**

Les ions de la structure pérovskite ABO_3 sont stables grâce à la différence d'électronégativité [12]. Plus les liaisons cationiques présentent un caractère ionique prononcé, plus les structures pérovskites seront thermiquement stables. L'ionicité des liaisons peut être calculée par la formule suivante :

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (II.4)$$

Les différences d'électronégativité entre A et O, B et O sont respectivement χ_{A-O} et χ_{B-O}. La stabilité de la structure pérovskite est d'autant plus grande lorsque les liaisons impliquées sont très ioniques.

III. Généralités sur les propriétés physiques des oxydes pérovskites ABO_3

Depuis quelques années, la structure cristalline spécifique des matériaux pérovskite a suscité une attention et une importance croissantes à cause de leurs propriétés physiques spécifiques, telles que la ferroélectrique, diélectrique, thermoélectrique, magnétorésistance, supraconductivité, l'activité catalytique et photocatalytique.

III. 1 Propriétés électroniques

III. 1.1 Classement des matériaux solides

Les matériaux solides sont classés en fonction de leur conductivité en trois classes, à savoir les matériaux conducteurs, les matériaux isolants et les matériaux semi-conducteurs. La classification est basée sur la base de la composition de bande d'énergie du matériau et de la valeur de cette bande d'énergie dite bande interdite E_g.

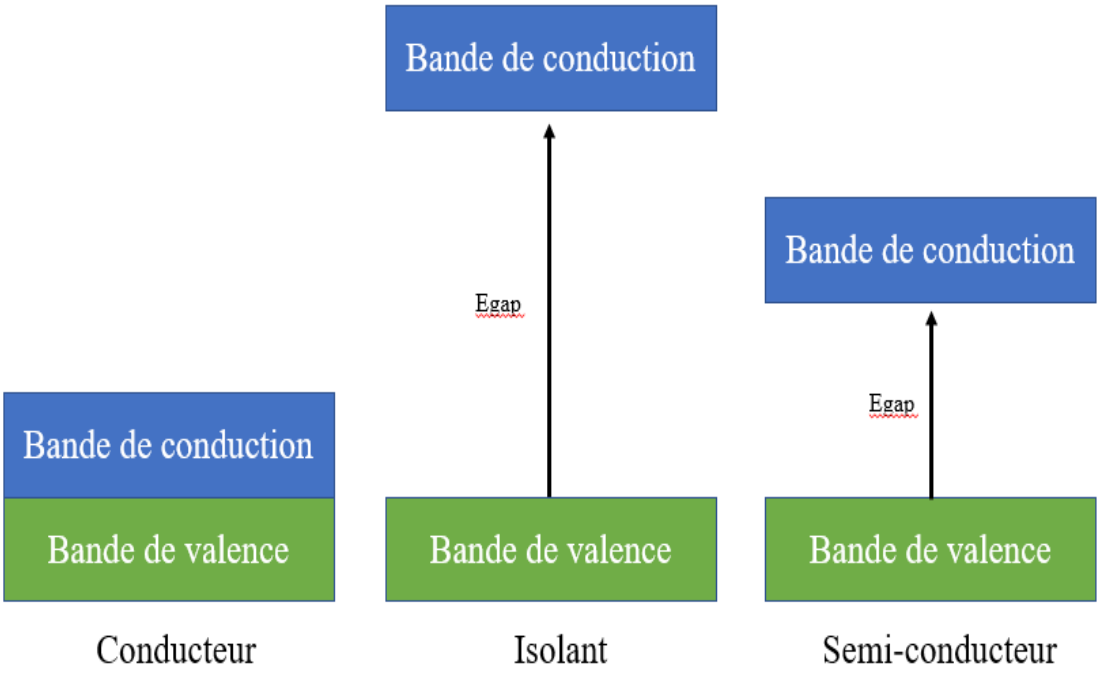


Figure III.1.1.1: Diagramme de bande d'énergie pour les matériaux conducteurs semi-conducteurs et isolants

En général et comme le montre le diagramme de la figure III.1.1.1, la bande d'énergie E_g sépare la bande de conduction de la bande de valence de telle sorte que la bande interdite est la plus grande dans les isolants, la plus petite dans les semi-conducteurs et négligeable dans les métaux. La conduction électrique nécessite le transfert d'un électron d'une bande de valence remplie vers une bande de conduction vide à travers la bande énergétique, c'est-à-dire que l'électron doit gagner de l'énergie pour pouvoir se déplacer d'une bande à l'autre. Cette énergie peut être ajustée en dopant le matériau avec des impuretés, qui introduit des niveaux d'énergie dans la bande interdite.

En ce qui concerne la principale différence entre les matériaux semi-conducteurs et les matériaux isolants réside dans la valeur de l'énergie de gap. Cette énergie elle détermine la conductivité électrique du matériau et sa capacité à émettre ou à absorber de la lumière. Par conséquent, comprendre la bande interdite est essentiel pour concevoir et construire des dispositifs

semi-conducteurs capables de répondre à des exigences spécifiques. Cette énergie est calculée par la simple relation $E = E_C - E_V$. Où E_C est l'énergie au bas de la bande de conduction, E_V est l'énergie au sommet de la bande de valence. Il existe deux types de bande interdite : la bande interdite directe et la bande interdite indirecte.

III. 1.2 La bande interdite directe

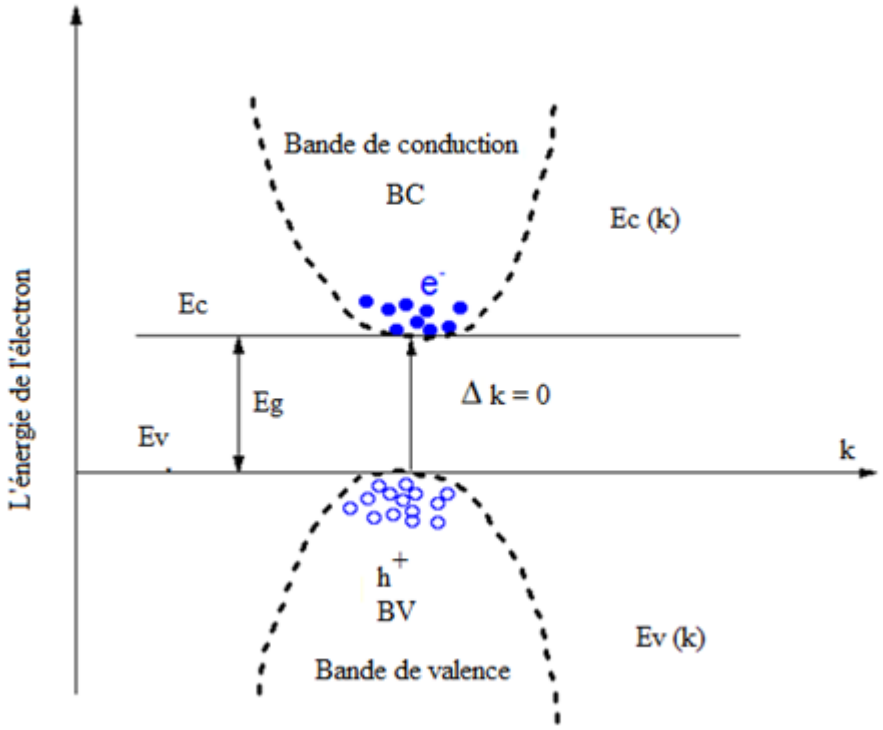


Figure I1I.2.1 : Les transitions électroniques directes

L'énergie minimale requise pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction est faible dans les semi-conducteurs à bande interdite directe. En supplément, comme le montre la figure III.1.2 les transitions électroniques sont directes, de sorte que l'électron se déplace du haut de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction au même point (0) $\Delta k = 0$ verticalement. Par conséquent, les matériaux à bande interdite directe sont efficaces pour absorber et émettre de la lumière.

III. 1.3 La bande interdite indirecte

Dans les semi-conducteurs à bande interdite indirecte, l'énergie minimale requise pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction est relativement élevée. Cela signifie que la transition indirecte d'électrons se produit lorsque les deux énergies de la crête de la bande de valence ne coïncident pas avec le bas de la bande de conduction, de sorte que la transition entre un

point de la bande de valence et un point de la bande de conduction n'est pas perpendiculaire $\Delta k \neq 0$ comme représenté sur la figure III.1.3.1.

Donc, les matériaux à bande interdite indirecte ne sont pas très efficaces pour absorber et émettre de la lumière. Ils nécessitent un processus médié par les phonons pour exciter l'électron, ce qui est généralement lent et inefficace.

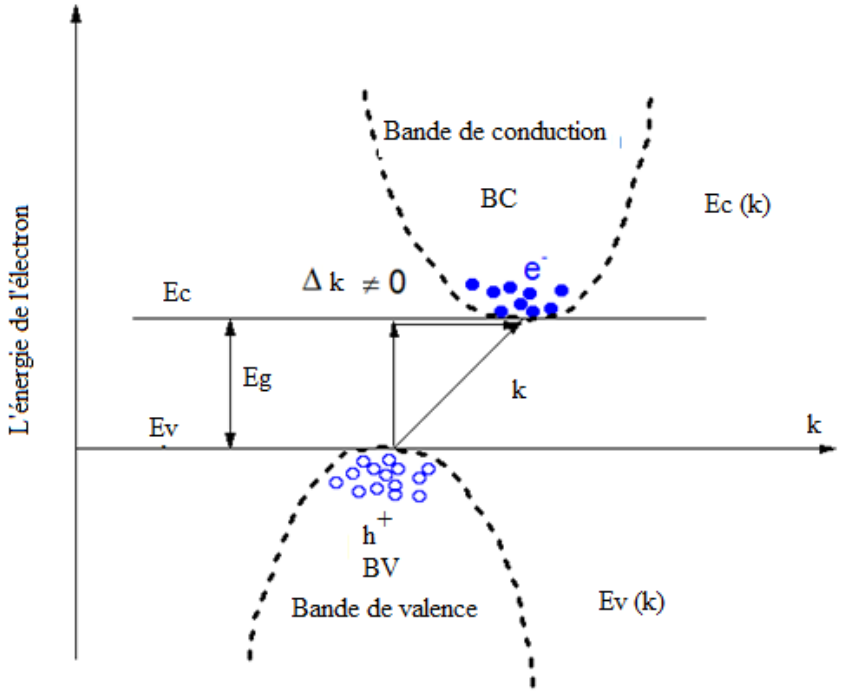


Figure III.1.3.1 : Les transitions électroniques indirectes

III.2 Propriétés optiques

Nous étudierons le comportement des électrons pour expliquer la réflexion de la lumière dans certains matériaux solides, afin qu'elle soit absorbée par certains matériaux et que d'autres soient transparentes. L'étude du comportement des électrons permet également d'expliquer la capacité de certains solides à émettre de la lumière dans certaines conditions. De nombreux domaines où la lumière interagit avec les matériaux présentent un intérêt pratique. Il est donc nécessaire de comprendre la structure électronique et atomique de ce matériau. L'étude des caractéristiques optiques des solides (absorption, réflexion, réfraction ....., etc.) s'est révélée être un outil puissant pour comprendre la structure électronique et atomique des matériaux.

III. 2.1 Propriétés diélectriques

On peut décrire macroscopiquement la réponse des électrons dans un solide en utilisant la constante diélectrique complexe ε(k, w). On établit une relation entre le vecteur champ

électromagnétique E et l'induction électrique dans le solide D en utilisant cette constante. En revanche, les propriétés physiques des solides sont fortement influencées par cette fonction.

Les relations de Kramers-Kronig désignent les liens entre la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique.

La constante complexe diélectrique est représentée par :

$$\varepsilon\,(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)\ (III.1)$$

La relation suivante relie le vecteur du champ électrique E au mouvement dans le solide D [14] :

$$\vec{D}\left(\vec{k},\omega\right) = \varepsilon\,(\omega)\vec{E}\,\left(\vec{k},\omega\right)(III.2)$$

Seuls les composés isotropes sont concernés par cette règle. La partie imaginaire représente l'absorption du matériau, alors que la partie réelle est associée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire d'une fréquence est égale à la somme de toutes les transitions entre les états occupés et les états vides, séparées en énergie par :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega^2 m^2}\sum_{i,j}\int \frac{2dk}{(2\pi)^3}\left|\langle\varphi_{fk}|e,p|\varphi_{ik}\rangle\right|^2\delta\left(E_f(\omega) - E_i(\omega) - h\omega\right)\ (III.3)$$

Les $\langle\varphi_{fk}|e,p|\varphi_{ik}\rangle$ sont les éléments de la matrice du moment dipolaire, tandis que i et j sont respectivement l'état initial et final.

La fonction de Dirac est utilisée pour représenter la conservation de l'énergie pendant les transitions

$$\delta\left(E_f(\omega) - E_i(\omega) - h\omega\right)$$

Il est possible d'obtenir directement le coefficient d'absorption α(ω) en utilisant la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c}\,\omega\sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}\ \text{(III.4)}$$

On peut calculer le spectre de la réflectivité R(ω) pour une incidence normale sur la surface d'un cristal en utilisant la relation suivante :

$$R(w) = \left|\frac{\sqrt{\varepsilon(w) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(w) + 1}}\right|^2\ (III.5)$$

La relation suivante détermine l'indice de réfraction :

$$n(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right)^2 \quad (III.6)$$

On calcule la conductivité optique en utilisant cette formule :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (III.7)$$

III.2.2 Analyse de la fonction diélectrique à l'aide du code Wien2k

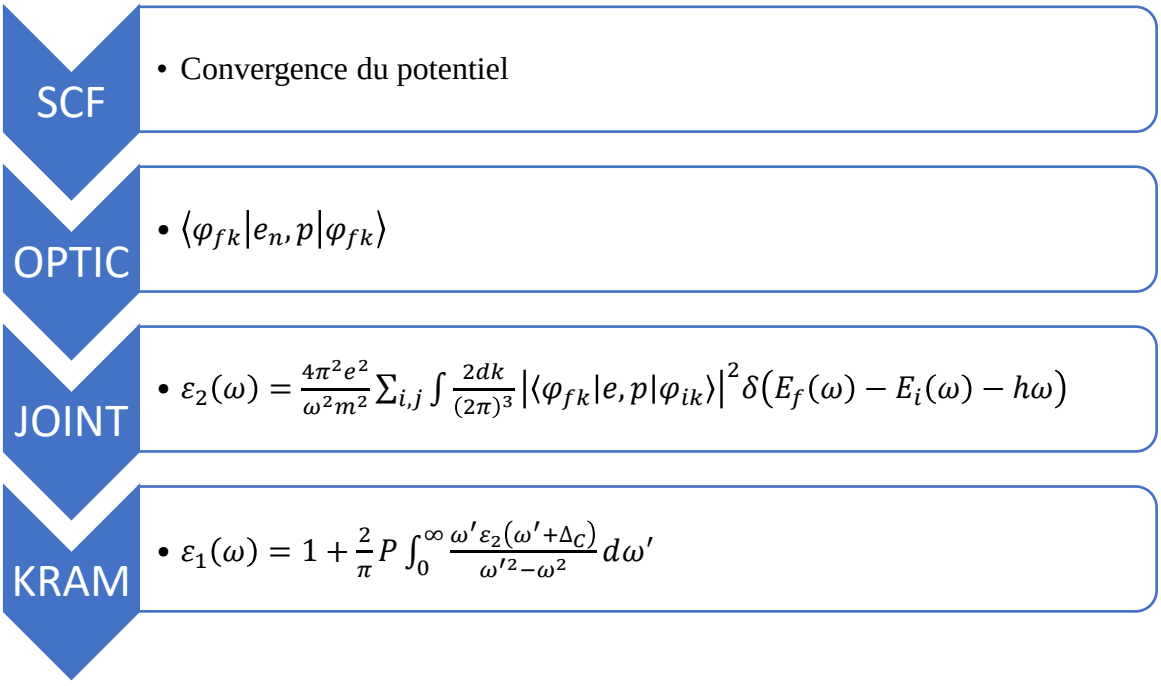


Figure III.2.2.1 : Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe.

Pour représenter correctement les propriétés optiques, nous utilisons les meilleurs échantillons possibles de la région de Brillouin. Dans cette approche la structure électronique sera calculée par auto-cohérence (« self consistent field », SCF), ensuite le calcul des valeurs propres Ei et des vecteurs propres correspondants $| \varphi_{ik} >$ sera effectuée pour un très grand nombre de points k.

La figure III.2.2.1 montre la méthode que nous utilisons pour calculer la fonction diélectrique dans le programme Wien2k [15] :

- ✓ Le programme (x optic) **« optic »** calcule les éléments de la matrice de quantité de mouvement $\langle \varphi_{fk} | e, p | \varphi_{ik} \rangle$
- ✓ Le programme (x joint) **« joint »** calcule la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ et l'intégration sur la zone de Brillouin pour certaines énergies de transition.

Il est important de se souvenir que nous avons la possibilité de sélectionner les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions envisageables. Après avoir déterminé le caractère orbitalaire de chaque bande, il est envisageable de séparer les différentes composantes du spectre de $\varepsilon_2(\omega)$. Cela ne peut être utilisé que si les caractères des bandes sont correctement séparés.

- ✓ Le programme (x kram) **« kram »** sera utilisé pour calculer d'autres constantes optiques.

  En particulier, ce programme applique la formule de Kramers-Kronig pour calculer les composantes $\varepsilon_1(\omega)$. À ce point nous donnons la valeur d'opérateur **« Δc ».** De sorte que cette valeur est déterminée en fonction de la différence entre le gap optique mesuré et le gap optique calculé. Il est également envisageable d'ajouter un élargissement Lorentzien, qui montre l'élargissement expérimental en utilisant le logiciel Wien2k. Les différentes routines du programme sont encadrées et la formule utilisée est indiquée à droite.

III.3 Propriétés thermoélectriques

Le thermoélectrique est l'un des systèmes qui dépendent de la première loi de la thermodynamique (loi de conservation de l'énergie). L'énergie thermoélectrique est l'énergie interne des molécules et peut-être détectée en gagnant ou en perdant de la chaleur. Ce phénomène est appelé génération de tension électrique due aux différences de température appelé l'effet thermoélectrique. Par conséquent, certains matériaux sont soumis à un phénomène physique connu sous le nom d'effet thermoélectrique, qui contribue à la conversion d'énergie. Ces matériaux offrent la possibilité de convertir la chaleur directement en électricité (développement d'électricité) ou de transférer des calories en utilisant un courant électrique (utilisation pour le refroidissement) à travers trois phénomènes interconnectés : l'effet Seebeck, l'effet Pellet et l'effet Thomson.

En outre, L'effet Seebeck et l'effet Peltier sont deux phénomènes étroitement liés en thermoélectricité. Ces deux effets reposent sur les propriétés thermoélectriques des matériaux, qui impliquent la conversion des différences de température en tension électrique (effet Seebeck) ou vice-versa (effet Peltier) et se manifestent de différentes manières selon la configuration des matériaux et la direction du flux d'énergie. En d'autres termes, dans l'effet Seebeck, une différence de température induit une tension électrique. Alors que dans l'effet Peltier, un courant électrique traversant un circuit composé de deux matériaux différents entraîne une différence de température aux jonctions. Tandis que l'effet Thomson, il concerne la génération ou l'absorption de chaleur dans un seul conducteur dans lequel passe un courant continu et la température augmente progressivement.

III.3.1 L’effet Seebeck

En 1821, le physicien allemand Thomas Seebeck a expliqué le champ magnétique [16]. Où il a mené une expérience sur une aiguille métallique et a remarqué qu'elle s'écarte lorsqu'elle se trouve entre deux conducteurs de différentes natures et exposée à un gradient de température. Par la suite, l'explication de ce champ magnétique réside dans l'émergence d'une variation de potentiel à la jonction de deux matériaux qui sont soumis à une variation de température et donc le matériau thermoélectrique permettra la transformation de la chaleur directement en électricité (figure III.3.1.1 et figure III.3.1.2). L'effet Seebeck est à la base des thermocouples, largement utilisés pour les applications de mesure et de contrôle de la température. Autrement dit, il est utilisé pour les applications de récupération d'énergie et de détection de température.

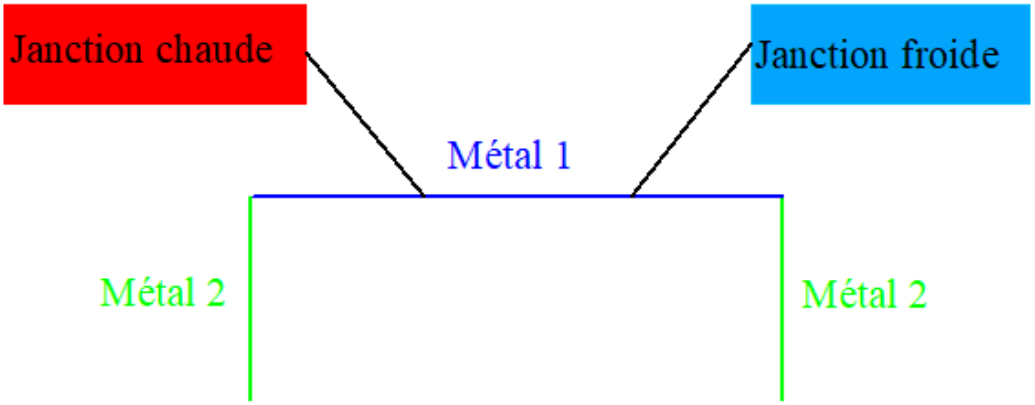


Figure III.3.1.1 : Montage thermoélectrique de base

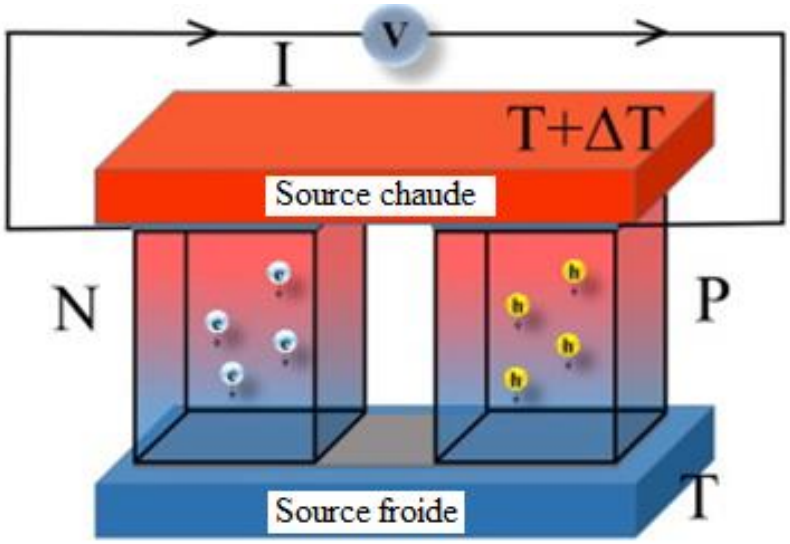


Figure III.3.1.2 : Diagramme schématique de l'effet Seebeck

III. 3.2 L’effet Peltier

Le physicien français Jean Peltier a fait la découverte de l'effet Peltier en 1834. Il est considéré comme le deuxième effet thermoélectrique après l'effet Seebeck, néanmoins, il est à l'inverse de l'effet Seebeck. L'effet Peltier se produit lorsqu'un courant électrique circule dans un circuit constitué de deux matériaux différents, une différence de température s'établit aux jonctions des matériaux [17]. Cela signifie que lorsqu'un courant électrique traverse un circuit composé de deux matériaux différents, une jonction du circuit absorbe de la chaleur tandis que l'autre dégage de la chaleur.

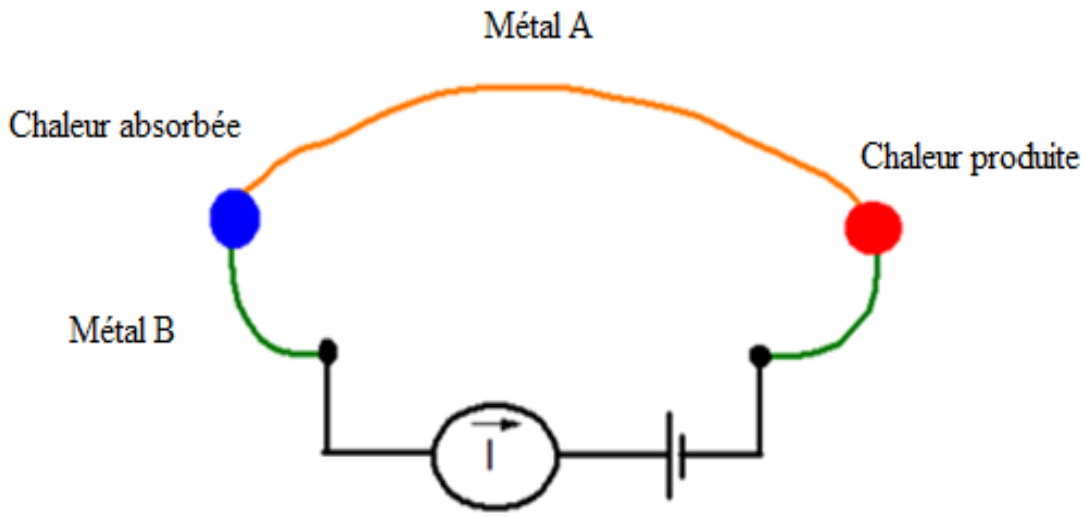


Figure III.3.2.1: Schéma illustrant l’effet Peltier

Figure III.3.2.1 montre l’effet Peltier, les conducteurs A et B sont reliés par des points de contact. Lorsqu'un courant I traverse le circuit, il génère ou absorbe de la chaleur au niveau des jonctions. Par conséquent, l'effet Peltier est utilisé dans les dispositifs de refroidissement thermoélectriques, tels que les refroidisseurs thermoélectriques ou les refroidisseurs Peltier, que l'on retrouve dans des applications telles que les réfrigérateurs portables, les refroidisseurs de boissons et les appareils électroniques à des fins de refroidissement.

III. 3.3 L’effet Thomson

En 1851, les effets Seebeck et Peltier ont été mis en évidence par William Thomson (Lord Kelvin) un physicien anglais. Cette correspondance est mise en évidence en appliquant en même temps un gradient de température et un courant électrique générant ou absorbant de la chaleur dans chaque partie du thermocouple [18]. La principale différence avec les deux premiers effets est montrée dans la figure III.3.3, à savoir que l'effet Thomson s'applique à un matériau unique et ne requiert pas la présence d'une jonction. Cela implique qu'un unique conducteur est soumis à un

gradient de température à travers lequel le courant circule, ce qui entraîne la production ou l'absorption de chaleur au niveau des jonctions.

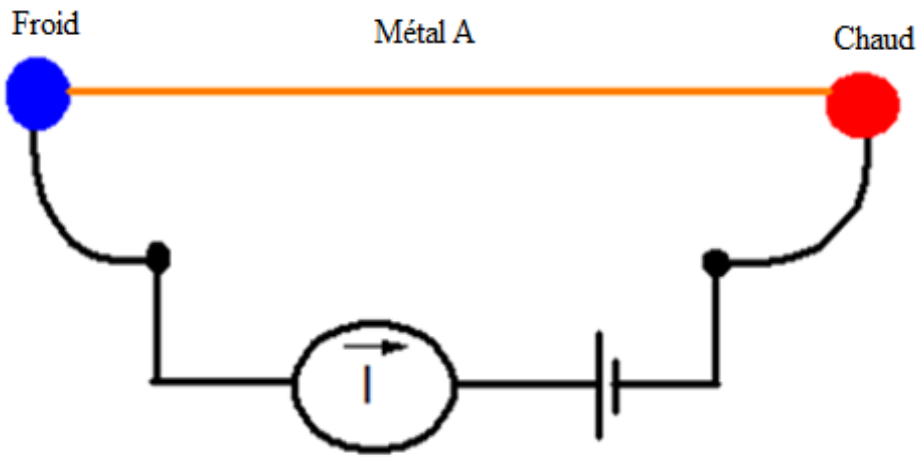


Figure III.3.3.1 : Schéma illustrant l'effet Thomson

III. 3.4 Coefficients thermoélectriques :

Les matériaux thermoélectriques se distinguent par trois éléments :

- **Le coefficient Seebeck (V/K)**

Une variation de température dT lors des connexions entre deux matériaux a et b entraîne une variation de potentiel électrique dV selon :

$$S_{ab} = \frac{dv}{dT} \ (III.8)$$

Le coefficient Seebeck, connu sous le nom de pouvoir thermoélectrique" se traduit par $V.K^{-1}$ (ou plus souvent par µV/K en raison des valeurs de ce coefficient dans les matériaux usuels). La relation entre les coefficients Seebeck des deux matériaux et le coefficient Seebeck du couple est la suivante :

$$S_{ab} = S_a - S_b \ (III.9)$$

- **La conductivité électrique (Ω^{-1} .m^{-1})**

On associe la conductivité électrique à la résistivité électrique. La conductivité d'une portion de matériau varie en fonction de sa longueur d'unité (1m) et de sa section d'unité ($1m^2$). Les conducteurs les plus performants sont les métaux dont les électrons sont les porteurs de charges. On peut influencer la conductivité en fonction de la température ou de l'exposition à la lumière.

- **La conductivité thermique (W/m.K)**

Il s'agit d'une mesure physique qui illustre le fonctionnement des matériaux. Il présente la variation de chaleur par unité de surface et par unité de temps à l'aide d'un gradient de température de 1 degré paramètre. D'un côté, les composés thermoélectriques les plus performants présentent un coefficient Seebeck élevé et une conductivité électrique élevée, tout en ayant une faible conductivité thermique. Ils ont l'avantage d'être légers et abordables. D'autre coté, les comportements thermoélectriques les plus performants sont obtenus en employant des matériaux peu conducteurs mais non isolants électriquement. Il s'agit principalement de composés semi-conducteurs.

III.3.5 Facteur de mérite

La mesure du facteur de mérite est réalisée pour évaluer l'efficacité des thermocouples et des générateurs thermoélectriques. Ces générateurs thermoélectriques sont l'un des types de moteurs thermiques qui agissent en transmettant l'énergie d'une source chaude vers une source dissipative (source froide) en transformant une partie de cette énergie thermique en électricité.

Le facteur de mérite apparaît sous le nom de ZT et son expression s'écrit :

$$ZT = T\frac{S^2\sigma}{\kappa} \ (III.10)$$

Avec $k = kl + ke$, kl définit la conductivité thermique du réseau et ke désigne la conductivité thermique des électrons.

III. 4 Propriétés ferroélectriques

III. 4.1 Généralités sur la ferroélectricité

Le phénomène de ferroélectricité est apparu pour la première fois dans le sel de Rochelle en 1920 [19]. En outre, un matériau ferroélectrique est considéré comme un matériau diélectrique où des moments dipolaires se combinent. Donc, la ferroélectricité est le résultat du phénomène de couplage. D'autre part, bien qu'il n'y ait pas de champ électrique externe, le matériau ferroélectrique présente une polarisation électrique Ps spontanée. Pour cette raison, l'axe de polarisation spontanée fait partie des axes cristallographiques du matériau.

Les matériaux ferroélectriques à base de pérovskite sont relativement bien connus en ce qui concerne la structuration en domaines, car la symétrie entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique influence la direction de polarisation spontanée. En revanche, la polarisation résulte de l'incohérence entre les barycentres des charges positives et négatives dans un réseau cristallin non

centrosymétrique. Par conséquent, il est nécessaire que les cristaux soient de type non centrosymétrique et polaires afin d'être ferroélectriques.

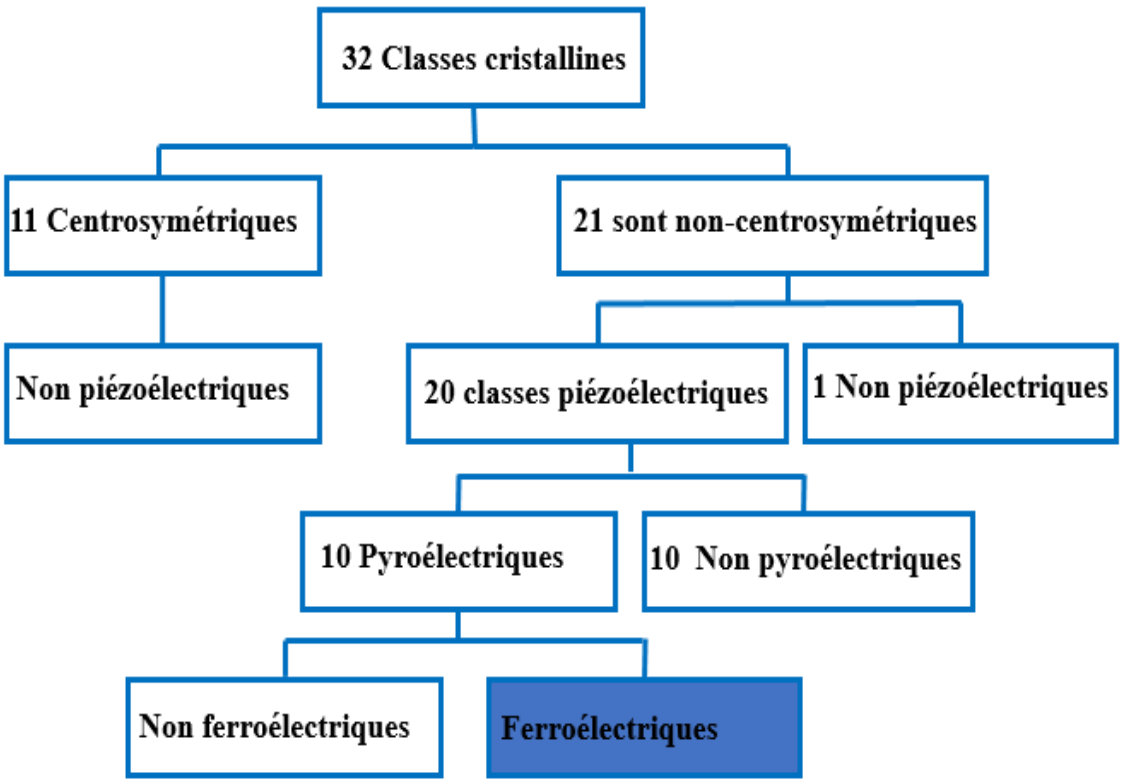


Figure III.4.1.1: Les rapports entre les diverses catégories cristallines et les caractéristiques électriques

En général, comme la figure III.4.1.1 montre il y a trente-deux classes cristallines, dans cette classification vingt et un sont asymétriques (ne contiennent pas de centre de symétrie). Sur ces vingt et un, vingt sont des affichages piézoélectriques directs et le reste est de classe cubique. Dix de ces vingt classes sont piézoélectriques, c'est-à-dire qu'elles possèdent une polarisation spontanée, ont un dipôle dans leur cellule unitaire et présentent une thermoélectricité. Si ce dipôle peut être inversé en appliquant un champ électrique, le matériau est dit ferroélectrique [20-21]. L'application d'un champ électrique à un matériau ferroélectrique provoque une déformation qui reste inchangée si la direction de ce champ électrique est inversée. Cet effet est connu sous le nom d'électrostriction et concerne tous les matériaux, qu'ils soient cristallins ou amorphes.

III. 4.2 Propriétés physiques associées à la ferroélectricité

III.4.2.1 Polarisation

Par définition, la polarisation $\vec{P}$ correspond au moment dipolaire par unité de volume :

$$\vec{P} = \frac{1}{v}\sum q_n \overrightarrow{r_n} \quad (III.11)$$

Où la valeur de v correspond au volume de la maille et $\overrightarrow{r_n}$ est le vecteur position de la n^{ième} charge qn dans la maille cristalline.

III.4.2.2 Susceptibilité diélectrique :

La susceptibilité diélectrique χ du matériau établit un lien entre le champ macroscopique à l'intérieur du matériau et la polarisation $\overrightarrow{P}$, par :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \text{ (III.12)}$$

ε_0: permittivité diélectrique du vide.

χ : Susceptibilité diélectrique

III.4.2.3 Cycle d'hystérésis

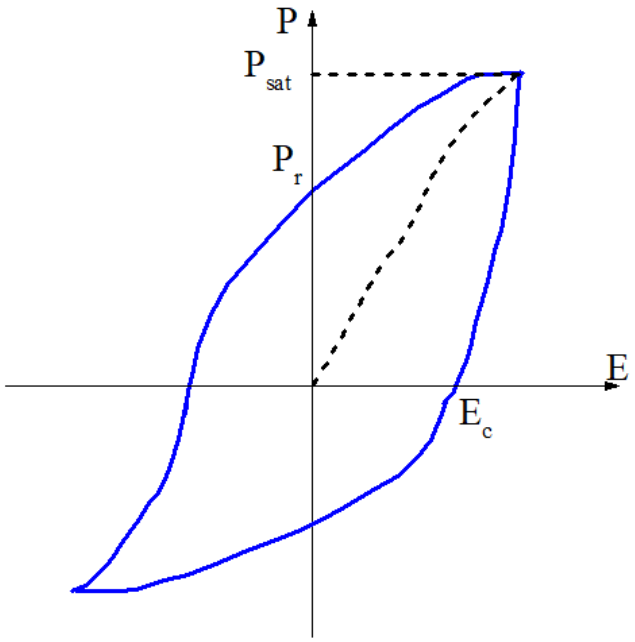


Figure III.4.2.3.1 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique

Cycle d'hystérésis est une propriété des matériaux ferroélectriques. Comme le montre la figure III.4.2.3.1, le processus d'hystérésis illustre comment la polarisation P change en fonction du champ électrique appliqué E. La polarisation résultante sous l'action d'un champ électrique peut s'inverser dans le sens opposé et prend une valeur constante appelée polarisation résiduelle ±Pr, même en l'absence de champ électrique externe. La réponse non linéaire observée (hystérèse) correspond à la combinaison des polarisations provenant du comportement diélectrique :

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 (1 + \chi) E \text{ (III.13)}$$

Dans cette situation, D représente le déplacement électrique, ε_0 la permittivité du vide et χ la susceptibilité électrique du matériau, tandis que Ps est une polarisation spontanée.

Le matériau ferroélectrique ne convient généralement que pour une certaine plage de température et de pression. À haute température, le matériau se trouve dans la phase dite semi-électrique dans laquelle il n'y a pas de polarisation spontanée. La température de transition à laquelle une substance passe de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique est appelée température de Curie Tc.

En résumé, un cycle d'hystérésis ferroélectrique présente les grandeurs suivantes :

- Ec est le champ coercitif qui est le champ minimal requis pour l'inversion de polarisation ;
- La polarisation persistante ou spontanée sous champ nul est appelée Pr ;
- La polarisation à saturation est appelée Psat. La polarisation à saturation est proche de la polarisation rémanente dans le cas idéal. Toutefois, en règle générale, Pr est inférieur à Psat en raison d'effets extrinsèques (mobilité réduite des parois de domaines, défauts cristallins) ;
- L'aire du cycle représente l'énergie dissipée lorsque les parois de domaines se déplacent.

III.4.3 Critère thermodynamique

On peut distinguer deux catégories de cristaux ferroélectriques :

- La première catégorie on la retrouve dans les matériaux où la transition ferroélectrique/paraélectrique est de type ordre/désordre. L'ordre peut se présenter sous diverses formes
- L'ordre des cations sur un même site est différent.
- Ordre établi entre des moments dipolaires.

Nous trouvons la transition ferroélectrique/paraélectrique de type ordre entre des moments dipolaires dans les composés à liaison hydrogène ($NaKC_4H_4O_6$, $4H_2O$ ou KH_2PO_4). Au-dessus de Tc, les moments dipolaires sont orientés de manière aléatoire, ce qui signifie qu'il n'y a pas de polarisation macroscopique. Ce n'est qu'à la Tc que ces éléments changent de direction : Le cristal peut devenir ferroélectrique ou antiferroélectrique lors de la direction des moments dipolaires dans des directions d opposées.

- La seconde catégorie est évidente dans les matériaux qui présentent une transition ferroélectrique/paraélectrique de type displacif.

La transition est caractérisée par un déplacement atomique de faible amplitude entre la phase haute température (semblable à un prototype) et la phase basse température. La déformation spontanée du réseau cristallin à la température de transition se produit. La transition de ce genre entraîne l'émergence de caractéristiques polaires, généralement ferroélectriques, lorsque l'action et l'anion se déplacent dans des directions opposées.

III.5 Propriétés catalytiques

La catalyse consiste à ajuster la cinétique chimique en réduisant la barrière énergétique à franchir, ce qui améliore les conditions de fonctionnement. La qualité du catalyseur est définie par son activité, sa sélectivité et sa stabilité. Ces dernières années, de nombreuses études ont été menées sur les pérovskites, car leurs caractéristiques catalytiques offrent également un large éventail d'application en catalyse hétérogène [22], notamment en tant qu'électrocatalyseur dans les piles à combustible [23]. Différentes études électrochimiques ont été menées sur l'évolution et la diminution de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes dans un milieu aqueux alcalin [24,25]. Elles ont mis en évidence un comportement électro catalytique extrêmement significatif en ce qui concerne le dégagement et la réduction de l'oxygène moléculaire à température ambiante. Il convient de souligner que ces recherches ont révélé que l'activité catalytique des pérovskites est principalement associée à la méthode de fabrication, à la composition du matériau d'électrode et aux caractéristiques électriques du métal de transition présent dans ces oxydes.

III.6 Propriétés photocatalytiques

La photocatalyse est un processus qui se base sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. On considère le semi-conducteur comme un catalyseur. La méthode est similaire à celle de la catalyse hétérogène, où la réaction d'oxydoréduction se produit à la surface du catalyseur. En raison de leurs structures cristallines et de leurs propriétés électroniques, les oxydes pérovskites ont été très prometteurs et efficaces en tant que photocatalyseurs sous irradiation de la lumière visible. De plus, la séparation des porteurs de charges photogénérés est grandement influencée par la distorsion du réseau dans les composés pérovskites. Parmi les matériaux de pérovskites, les titanates [26,27], les tantalates [28,29], les pérovskites à base de vanadium et de niobium [30,31], ainsi que les ferrites [32,33] ont démontré une activité photocatalytique remarquable sous irradiation UV-Vis.

III. 7 Généralités sur le magnétisme

III. 7.1 Le moment magnétique

Pour expliquer comment la structure magnétique d'un matériau magnétique évolue, il est essentiel de comprendre l'échelle atomique, c'est-à-dire l'échelle de l'arrangement des atomes, sous

forme d'amas et de cristaux qui composent la matière. Les propriétés magnétiques des matériaux sont dues aux moments magnétiques atomiques produits par le moment de spin S qui existe intrinsèquement dans chaque électron et le moment orbital L dû à la rotation des électrons autour du noyau (figure III.7.1.1**)**.

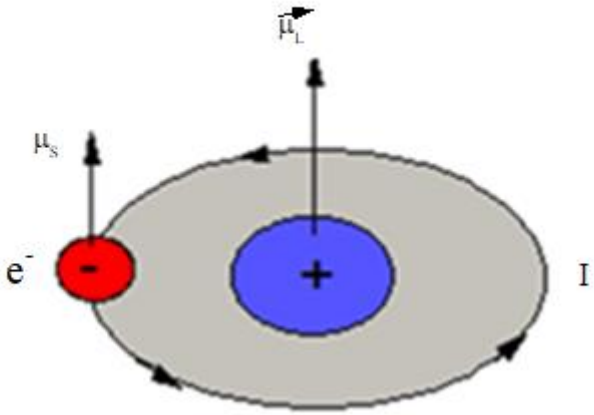


Figure III.7.1.1 : Mouvement de l'électron : On définit deux notions élémentaires qui sont le moment orbital et le moment de spin

Il est important de mentionner une idée importante du "couplage spin-orbite", ce couplage résulte de l'interaction entre les moments angulaires de spin et d'orbite, et donc, entre les moments magnétiques associés.

Pour comprendre le magnétisme en détail, il faut se référer à la mécanique quantique. Étant donné que certains matériaux présentent une plus grande magnéticité que d'autres. Il est possible d'expliquer cela par la nature des interactions entre les moments magnétiques atomiques qui se déroulent dans la structure. Il convient également de souligner que le comportement magnétique des matériaux peut différer en fonction des variations liées à d'autres éléments tels que la température et le champ magnétique externe.

Au sein de cette partie, nous présentons les interactions d'échange et comportements magnétiques des matériaux à base de manganèse.

III.7.2 Interaction d'échange magnétique

Le terme « interaction d'échange » est associé à un grand nombre de mécanismes différents, selon la nature des matériaux (isolants ou métaux) et les ions magnétiques perçus (terres rares ou métaux de transition). Heisenberg a démontré la nature de cette interaction, prouvant qu'elle est de nature purement quantitative et colombienne [34]. De plus, elle est responsable de l'alignement des

moments. La répulsion colombienne entre les électrons favorise un état dans lequel les spins sont parallèles de manière à augmenter le spin total. Selon la première règle de Hund, le couplage du ferromagnétisme (intra-atomique) sur un site traduit la conséquence importante de la séparation apparente du spin et de la charge dans les états orbitaux 3d [35]. Ce couplage caractérise le fort couplage effectif entre les électrons de conduction e_g de spin S = 1/2 et les électrons t_{2g} formant un spin localisé S = 3/2 avec une énergie d'échange Jij.

Il existe trois types d'interactions d'échange que nous aborderons en détail dans ce chapitre.

III. 7.2.1 Echange direct

Heisenberg a montré en 1923 que l'énergie d'interaction des cycles Si et Sj s'écrit :

$$H = -2J_{ij}\overrightarrow{S_i}\overrightarrow{S_j} \ (III.14)$$

Où J désigne l'intégrale d'échange qui exprime le recouvrement des fonctions d'onde électroniques des deux porteurs de spins $\overrightarrow{S_i}$ et $\overrightarrow{S_j}$ Cette intégrale diminue très vite lorsque la distance entre les deux porteurs de spins augmente. En pratique, elle est négligeable pour des paires d'atomes (i, j) non adjacentes. Lorsque J est strictement positif, les moments tendent à s'aligner dans le même sens, c'est le cas du fer, alors que lorsque J est strictement négatif les moments tendent à s'aligner en sens opposés, c'est le cas du manganèse.

III. 7.2.2 Interactions super-échange

Le mécanisme de de super-échange a été étudié par les scientifiques Kramers, Van Wilk, Anderson et Gudenav en 1934 [36-42]. Ce mécanisme décrit une interaction indirecte, ferromagnétique ou antiferromagnétique, qui se produit dans le cas entre des cations Mn ou Co séparés par un anion oxygène O_2^-. Ce mécanisme repose sur la combinaison d'états excités avec l'état fondamental d'un système avec des cations séparés par un anion. En transférant un électron de l'une des orbitales d'oxygène 2p vers une orbitale vide ou à moitié remplie de cations Mn ou Co, on obtient les états excités. Les spins électroniques Si et Sj interagissent entre eux par les couplages d'échange J_{ij} à travers le recouvrement de leurs fonctions d'onde électronique.

L'interaction de super-échange SE de cet ensemble de spins est définie par l'Hamiltonien de Heisenberg :

$$H = -\sum_{ij} J_{ij}\overrightarrow{S_i}\overrightarrow{S_j} \ \ (III.15)$$

J est la constante de couplage du modèle :

- J > 0 le modèle d'écrit des corps ferromagnétiques, les configurations avec les spins dans le même état étant énergétiquement favorables.
- J < 0 il d'écrit les antiferromagnétiques.

Le mécanisme de super échange met en jeu les électrons localisés t_{2g} et e_g du manganèse qui s'hybrident avec les électrons 2p des ions oxygène voisins. La géométrie des orbitales des ions magnétiques et leur occupation sont les facteurs caractéristiques du super-échange. Selon la structure électronique des ions magnétiques, toutes les configurations Mn-O-Mn correspondent à un des trois cas comme montre la figure III.7.2.2.1.

- 1er cas la configuration est **Mn^{3+}-O_2-Mn^{3+}**, où chaque ion de manganèse possède un électron dans l'orbitale $eg\ (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$. L'une des orbitales p de l'oxygène est dirigée vers cette dernière. Chaque électron 2p de l'oxygène a la capacité d'occuper une orbitale eg à condition que son spin soit antiparallèle aux électrons eg (principe d'exclusion de Pauli), les spins des électrons 2p et des électrons eg étant antiparallèles. Le couplage est par conséquent antiferromagnétique fort.
- 2^{éme} cas la configuration est **Mn^{4+}-O_2--Mn^{4+}**, les deux orbitales eg sont vides. L'hybridation s'effectue entre un électron t_{2g} du manganèse et ceux des orbitales p de l'oxygène ce qui entraine une occupation partielle de l'orbitale eg des deux ions Mn4+ par l'un des électrons p de l'oxygène. D'après le principe de Hund, le moment magnétique de chaque ion est alors colinéaire au moment de l'électron impliqué. Étant donné que les électrons p ont des moments antiparallèles, il en est de même pour les moments magnétiques des deux ions de manganèse. Dans ce cas on obtient un couplage antiferromagnétique faible.
- 3^{éme} cas la configuration est **Mn^{3+}-O_2--Mn^{4+},** on aura un couplage ferromagnétique qui résulte d'une combinaison des deux configurations précédentes (Mn^{3+}-O-Mn^{3+} et Mn^{4+}-O-Mn^{4+}). En effet, l'ion manganèse Mn^{4+} possède des orbitales eg vides, ce qui signifie que chaque électron 2p de l'oxygène peut occuper une orbitale eg. La configuration d'énergie minimale correspond à la situation où les spins des électrons de l'orbitale 2p sont parallèles à ceux des électrons t_{2g} de l'ion Mn^{4+} (règle de Hund).

Il convient de souligner que pour obtenir un recouvrement maximal, il est donc nécessaire de prendre en compte deux paramètres :

- ❖ Une courte distance entre M-O ;
- ❖ Un angle M-O-M à peu près de 180°.

Les structures magnétiques pérovskites peuvent être classées en quatre catégories en fonction de l'empilement des plans, avec des moments magnétiques parallèles (figure III.7.2.2.2).

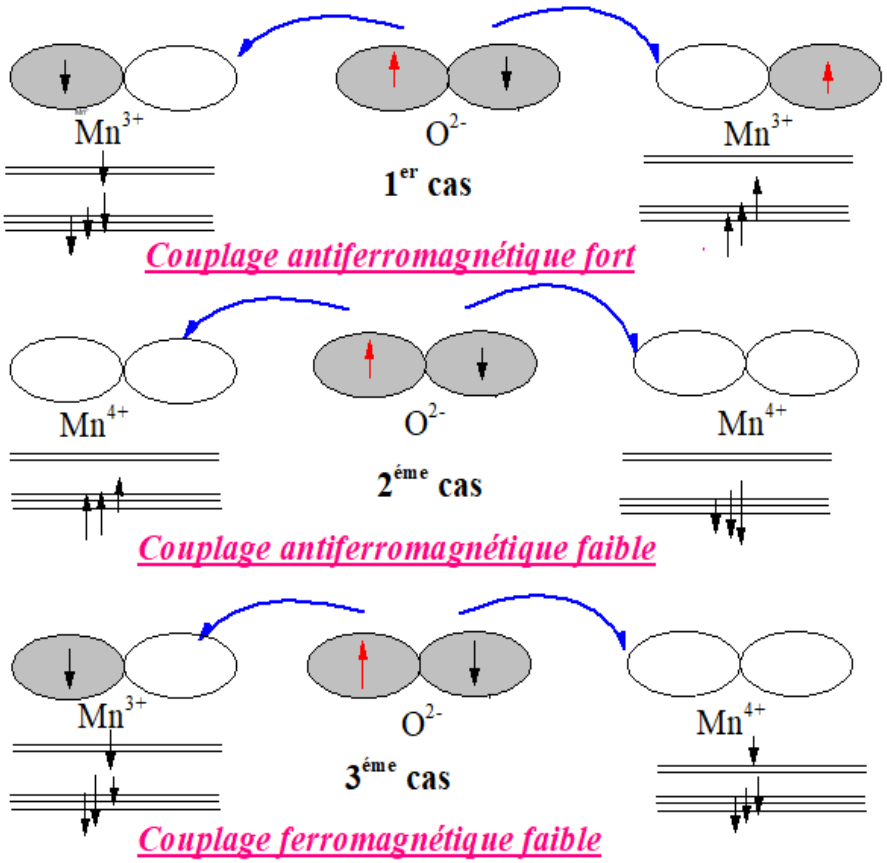


Figure III.7.2.2.1: Interaction de super échange entre les atomes de manganèse et d'oxygène

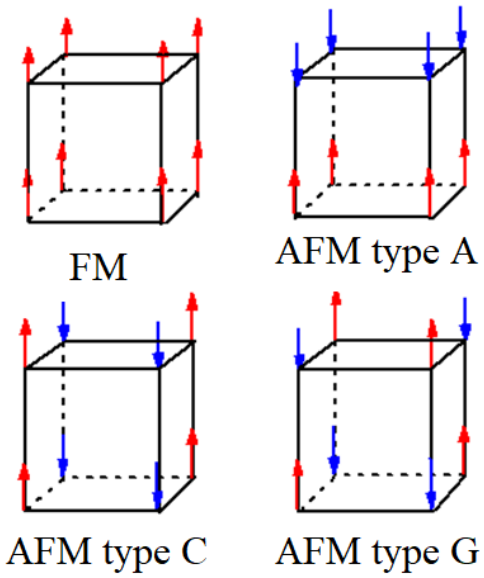


Figure III.7.2.2.2: Les différents types de structures magnétiques présentes dans les pérovskites.

III. 7.2.3 Double échange

Un autre type de couplage d'échange a été proposé par Zener afin d'expliquer le ferromagnétisme causé par l'introduction de Mn^{4+}, qui correspond à l'augmentation des trous dans le matériau [43-44]. Souvent, dans les matériaux du type $T_{1-x}A_xMnO_3$ avec (T = La et Pr, A = Sr) l'échange est décrit comme un double échange, c'est-à-dire qu'il existe une interaction ferromagnétique entre l'ion Mn^{3+} et l'ion Mn^{4+}, qui est le transfert d'un électron à travers l'ion oxygène. D'autre part, le double échange prend en considération le saut d'électrons, eg entre les sites des ions Mn^{3+} et des ions Mn^{4+} le transfert est dû en fait à deux processus simultanés. L'électron du niveau eg quitte Mn^{3+} pour aller vers O_{2-}, en même temps un électron du site de l'oxygène se délocalise sur le site du Mn^{4+} de l'autre côté. L'état initial se présente avec la configuration Mn^{3+}--O^2--Mn^{4+}, alors que l'état final, énergétiquement équivalent, se présente avec la configuration Mn^{4+}-O^2-Mn^{3+}. En 1978, Cieplack planifia ce mouvement [45].

Par ailleurs, d'après le principe d'exclusion de Pauli, l'électron partant de Mn^{3+} possède un spin aligné au moment magnétique de l'ion et coexiste avec un électron de l'orbitale p de l'oxygène portant le spin inverse. En conséquence, le spin de l'électron qui quitte l'oxygène est parallèle au spin de l'électron y arrivant. Les règles de Hund exigent un alignement des spins au sein du cation. Les spins des électrons des orbitales t_{2g} sont donc alignés avec celui de l'électron arrivant au niveau eg. C'est la configuration d'énergie minimale pour le système. Il s'ensuit un couplage ferromagnétique des ions Mn^{4+} et Mn^{3+}.

La théorie de Zener a été développée pour inclure les cas où les moments magnétiques locaux ne sont plus strictement alignés. En 1955, Anderson et al. ont introduit un processus de second ordre où il y a un état intermédiaire entre les deux états mentionnés précédemment, avec un électron situé sur l'oxygène [46]. Ils ont découvert que l'intégrale d'échange entre les deux ions manganèse s'écrit selon l'équation suivante :

$$t_{ij} = b\cos(\theta_{ij}/2) \quad (III.16)$$

Où θ_{ij} est l'angle de désorientation entre les spins t_{2g} des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} et b est une constante.

- Si les spins situés sont classiques et affichent un angle θ avec les spins voisins plus proches, la probabilité de saut (t_{ij}) sera inversement proportionnelle à cos (θ/2) ;
- Si θ = 0, il y aura une forte probabilité de saut ;
- Si θ = π elle sera nulle.

En fait, plus les spins sont parallèles plus la délocalisation d'électron est facile.

En 1960, Jin a développé un modèle décrivant le magnétisme des oxydes de manganèse faiblement dopés. Il a étudié la compétition entre le super-échange antiferromagnétique et le double-échange ferromagnétique. Il a établi que l'état d'ordre magnétique fondamental pour x faible (x = rapport des ions Mn^{3+} dans le cristal) montre une composante ferromagnétique faible. Cependant, avec le développement dans le domaine des matériaux magnétorésistants, il est devenu évident que le modèle du double échange ne suffisait pas. Où de nouvelles hypothèses ont été introduites dans la théorie du double échange. Par exemple, en 1995 Millis et al. Ils ont suggéré d'ajouter l'Hamiltonien standard du double échange un terme lié à l'effet des polarons [47].

L'effet Jahn Teller de l'ion Mn^{3+} inclut un fort couplage électron-phonon, de sorte que le polaron est le résultat de cette interaction. Lorsque l'électron se déplace, les atomes se rassemblent vers lui afin de le piéger dans un puits de potentiel. Le groupe d'électrons et de la déformation locale du réseau qui en résulte est appelé polaron. D'autre part, l'expérience de Zhao et al. Confirme l'importance d'interaction électron-phonon ils ont montré que le remplacement de l'oxygène 16 O par son isotope 18 O entraîne à une diminution de la température de la transition ferromagnétique T_C d'une vingtaine de degrés. Ce résultat a confirmé l'importance de l'effet de Jahn-Teller au niveau de l'oxygène médiateur du double échange. Le mécanisme de double échange conduit alors à un accord entre la configuration ferromagnétique et le caractère métallique (facilité de transfert d'électrons à travers les ions manganèse). Cette description explique alors la forte corrélation entre le ferromagnétisme et la conductivité dans certains manganites. Ainsi, le transfert d'électron contribue à une chute de la résistivité et s'accompagne d'un alignement des moments magnétiques des ions manganèse. Il est suivi de l'apparition d'une aimantation macroscopique. En utilisant un champ magnétique, les spins sont alignés de manière parallèle, ce qui permet de créer les conditions idéales du double échange, avec une augmentation de la conductivité (σ). Par conséquent, la résistivité ($\rho = 1/\sigma$) varie en présence de champ magnétique et en absence de champ magnétique **: C'est ce qu'on appelle le phénomène de magnétorésistance**.

En conclusion, les propriétés particulières des manganites proviennent de la compétition entre deux types d'interactions magnétiques : double-échange et super-échange entre les ions manganèses suivant la proportion d'ions Mn^{4+} dans le matériau. Il n'existe pas de modèle généralement admis. Par exemple, ces systèmes peuvent être modélisés comme des milieux désordonnés ou comme des systèmes avec coexistence de domaines ferromagnétiques conducteurs et antiferromagnétiques isolants. Généralement cette modélisation n'est possible que pour des cas simplifiés et l'interprétation des résultats est parfois problématique.

III. 7.3 Comportement magnétique

Les matériaux possèdent des propriétés magnétiques qui découlent de leurs moments magnétiques. Ainsi, les matériaux sont triés en fonction de leur interaction avec le champ magnétique externe. Effectivement, certains matériaux ont un magnétisme bien supérieur à celui d'autres. Cela peut s'expliquer par la façon dont les moments magnétiques atomiques interagissent au sein de la structure. Les matériaux sont répartis en cinq catégories selon leur comportement magnétique.

III. 7.3.1 Diamagnétisme

Tous les matériaux possèdent une caractéristique commune appelée diamagnétisme et a un effet négligeable sur la réponse du matériau face aux champs magnétiques. On désigne les matériaux sur lesquels le comportement diamagnétique exerce la plus grande influence sous le nom des matériaux diamagnétiques. Ce sont des matériaux généralement non magnétiques : leurs aimantations, provoquées par le champ, sont très faibles et opposées à celui-ci. Leurs susceptibilités, qui sont presque indépendamment du champ et de la température, sont négatives et généralement de l'ordre 10^{-5} (figure III.7.3.1.1).

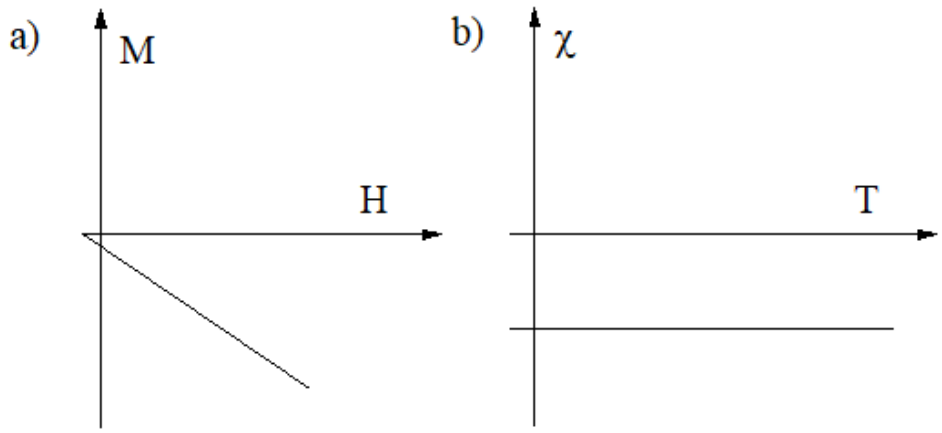


Figure III. 7.3.1.1 : La variation de l'aimantation sous champ magnétique (a) et la susceptibilité magnétique thermique (b) pour un matériau diamagnétique.

L'origine de ce genre de magnétisme réside dans les changements dans le mouvement orbital des électrons sous l'influence du champ appliqué. On peut finalement observer un diamagnétisme très élevé dans les matériaux supraconducteurs. Les métaux lourds qui contiennent des électrons sont également des matériaux diamagnétiques. Les constantes de Pascal désignent les valeurs de susceptibilité magnétique des divers fragments moléculaires.

III. 7.3.2 Paramagnétique

Afin de comprendre le concept des matériaux paramagnétiques, il est essentiel de se pencher sur leurs propriétés. Les matériaux paramagnétiques se distinguent par leur susceptibilité magnétique positive. Le moment magnétique de chaque atome d'un matériau paramagnétique est dû au mouvement des électrons. Les matériaux paramagnétiques ont des moments constants libres qui peuvent être libres de s'orienter dans toutes les directions grâce à des électrons non appariés dans les orbitales partiellement remplies. On parle alors de paramagnétisme des atomes libres (figure III. 7.3.2.1.a).

Les matériaux paramagnétiques sont transparents aux lignes de force magnétiques. S'ils sont placés dans un champ magnétique non uniforme, les matériaux paramagnétiques passeront d'une région de champ magnétique faible à une région de champ magnétique fort. Si le champ magnétique n'existe pas, aucune direction n'est favorisée et l'aimantation globale est nulle. En revanche, lorsque le champ magnétique est présent, Une modification de la valeur moyenne de l'orientation des moments entraîne une aimantation induite parallèle au champ. La faible intensité de cette aimantation est d'autant plus importante que la température est élevée, ce qui signifie que l'agitation thermique existe (figure III.7.3.2.1.b).

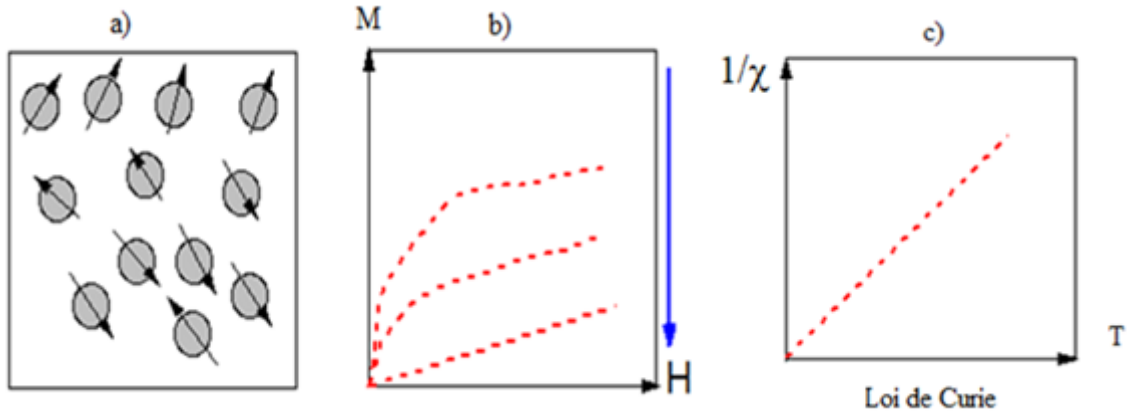


Figure III.7.3.2.1 : Paramagnétisme des atomes libres.

L'aimantation varie de manière plus linéaire en fonction du champ à mesure que la température augmente. La susceptibilité initiale, qui est positive, est infinie au zéro absolu et diminue avec l'augmentation de la température. En général, sa valeur est d'environ 10^{3} à 10^{-5} (S.I), ce qui correspond à environ 10^{8} fois inférieure à celle des matériaux ferromagnétiques. L'inverse de la susceptibilité initiale est proportionnel à la température dans le cas idéal : **C'est la loi de Curie** qui est présente (figure III.7.3.2.1.c).

III.7.3.3 Ferromagnétique

À la différence du cas précédent, dans un matériau ferromagnétique, les interactions appelées échange positives permettent le parallélisme des moments magnétiques des atomes voisins (figure III.7.3.3.a). Comme dans le cas de l'antiferromagnétisme, l'agitation thermique à haute température entraîne une susceptibilité comparable à celle d'un paramagnétique : C'est **la loi de Curie-Weiss** qui est présente (figure III.7.3.3.c).

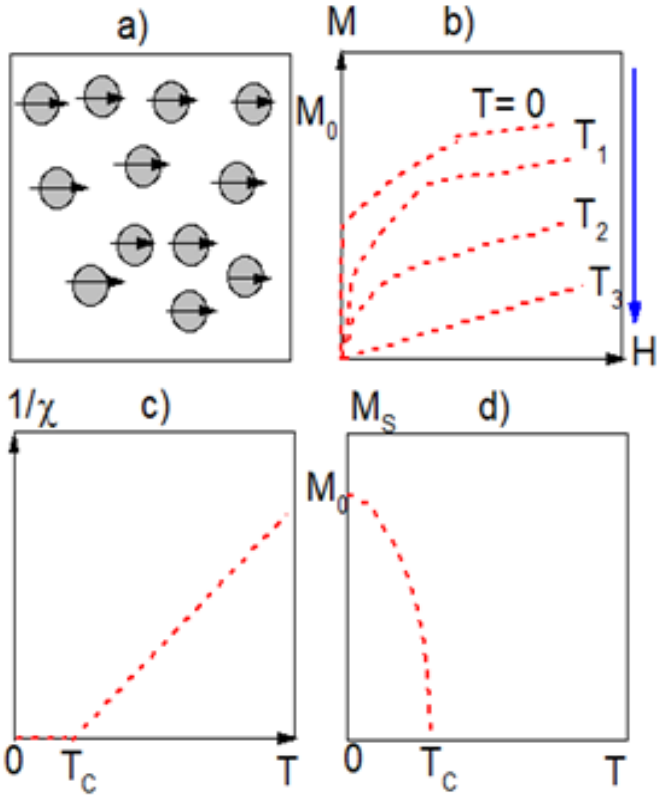


Figure III.7.3.3.1 : Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation (c) Variation thermique de l/χ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

Néanmoins, à cause des interactions magnétiques, la susceptibilité devient infinie à une température spécifique, connue sous le nom de température de Curie T_C. Sous cette température, l'agitation thermique est principalement caractérisée par les interactions et une aimantation spontanée (MS) se produit lorsque le champ appliqué n'est pas présent. La valeur de M_0 de l'aimantation à température nulle correspond au parallélisme de tous les moments individuels (figure III.7.3.3.b et figure III.7.3.3.d).

Bien que l'aimantation spontanée soit présente en dessous de T_C, un morceau de matériau ferromagnétique ne peut pas toujours être aimanté spontanément : son moment magnétique peut être nul, ce qui est appelé désaimantation. Cela découle de la division de l'intérieur du matériau en

domaines magnétiques, connus sous le nom de domaines de Weiss ; chaque domaine, qui contient un grand nombre d'atomes, est aimanté de manière spontanée. Les interfaces entre ces domaines sont désignées sous le nom de **« parois de Bloch »**. Le sens des moments, c'est-à-dire de l'aimantation spontanée locale, diffère d'un domaine à l'autre, de sorte que le moment magnétique total de l'échantillon est nul.

Toutefois, en utilisant un champ, la répartition des domaines est modifiée et cela entraîne une variation de l'aimantation. Par conséquent, à l'échelle macroscopique, un ferromagnétique est un matériau qui a généralement une aimantation élevée sous l'effet d'un champ.

III. 7.3.4 Ferrimagnétique

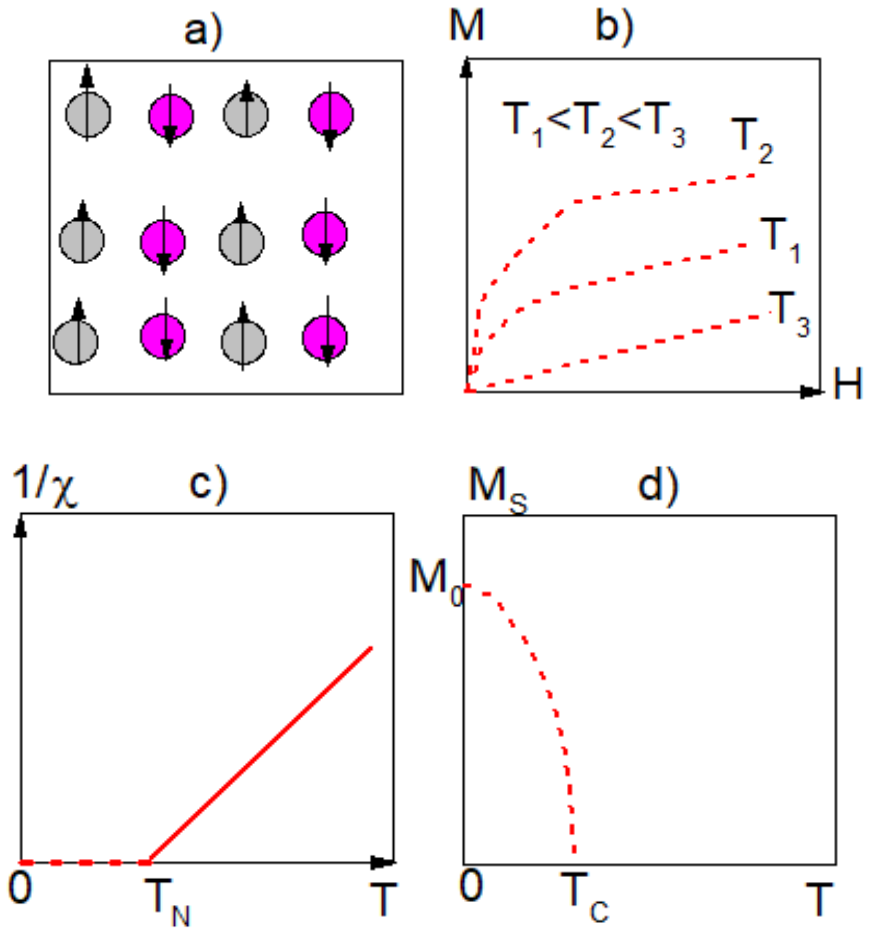


Figure III.7.3.4: Ferrimagnétisme : (a) Réseau de spin – (b) Variation sous champ de l'aimantation- (c) Variation thermique de l/χ - (d) Variation thermique de 1'aimantation spontanée.

Dans un matériau du type antiferromagnétique, le ferrimagnétisme se manifeste lorsque les deux sous-réseaux n'ont pas la même aimantation, ce qui signifie qu'il n'y a plus de compensation pour l'aimantation des deux sous-réseaux. Il est évident (figure III.7.3.4.a) qu'il n'existe plus de compensation précise de l'aimantation des deux sous-réseaux. Cela entraîne une aimantation

spontanée en dessous de la température d'ordre T_C, ce qui entraîne, comme le montrent les figures III.7.3.4.b et III.7.3.4.d, une ressemblance remarquable entre les propriétés macroscopiques d'un ferrimagnétique dans cette plage de températures.

En outre, dans le cas idéal, la compensation entre les spins n'est pas terminée et le comportement thermique de l'aimantation est pratiquement identique à celui d'un ferromagnétique, où T_C correspond également au passage d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique. Dans le cas d'une compensation complète entre les deux sous-réseaux, la variation de l'aimantation peut avoir un minimum inférieur à Tc, à une température connue sous le nom de température de compensation (T_{comp}). Contrairement au cas des matériaux ferromagnétiques, dans la zone des températures négatives, l'asymptote de la courbe $1/\chi$ (T) permet de couper l'axe des abscisses. (voir figure III.7.3.4.c).

III. 7.3.5. Antiferromagnétique

L'antiferromagnétisme se réfère à un magnétisme faible qui ressemble au paramagnétisme, car il présente une susceptibilité faible et positive. Néanmoins, l'inverse de la susceptibilité, mesuré sur un matériau polycristallin, a un minimum à la température appelée température de Néel T_N (figure III.7.3.5.1.c).

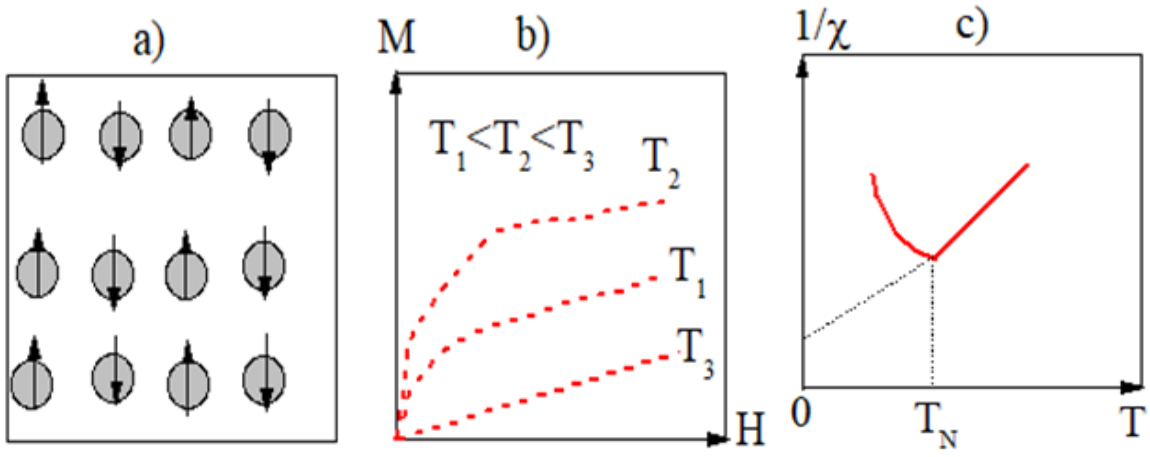


Figure III.7.3.5.1 : Antiferromagnétisme : (a) Réseau de spins, (b) variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué, et (c) variation thermique de $1/\chi$ pour un matériau antiferromagnétique

Le maximum de susceptibilité est causé par l'émergence, en-dessous de T_N, d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques qui se trouvent dans le matériau, qui se subdivisent en deux sous-réseaux d'aimantation sont égaux et opposés, ce qui signifie que si le champ n'existe pas, l'aimantation totale est nulle (figure III.7.3.5.1.a). Les atomes proches interagissent entre eux pour créer cet arrangement antiparallèle des moments individuels **(connues sous le nom d'interactions**

d'échange négatives). Ces dernières sont en opposition avec l'effet du champ magnétique appliqué qui tend à rendre les moments parallèles. Lorsque la température diminue en dessous de T_N, la susceptibilité diminue en raison de la diminution de l'agitation thermique qui s'oppose à l'ordre antiferromagnétique des moments. L'agitation thermique domine à une température élevée et on observe une variation thermique de la susceptibilité comparable à celle d'un paramagnétique (figure III.7.3.5.1.b et figure III.7.3.5.1.c).

III. 8 Généralités sur les matériaux multiferroïques

La combinaison de différentes propriétés physiques au sein d'un même matériau est un sujet crucial en physique de la matière condensée. Dans ce paragraphe nous nous concentrerons sur des matériaux qui présentent en même temps des caractéristiques multiferroélectriques (ferroélectricité, ferroélasticité, ferromagnétisme, etc.), dont le couplage dépend de la forme, de la structure cristalline et de la disposition des spins magnétiques. Ce type de matériaux offre un défi scientifique fascinant avec un énorme potentiel d'application.

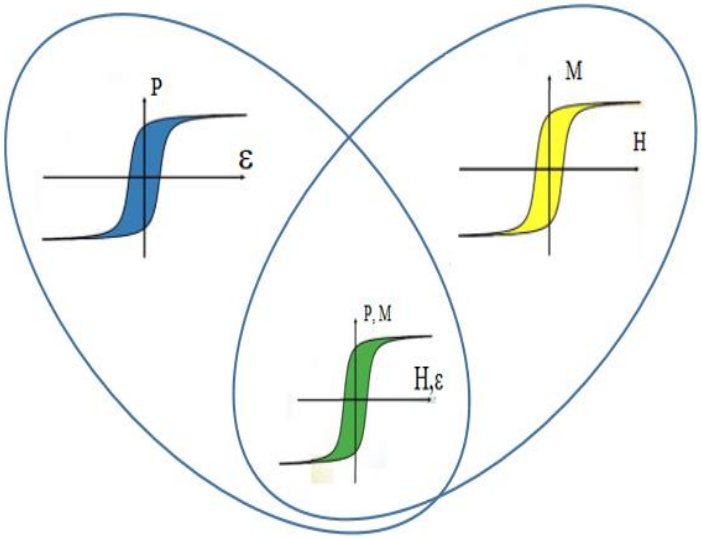


Figure III.8.1: En utilisant un champ électrique E sur un matériau ferroélectrique (bleu), on observe une polarisation électrique P qui est maintenue en supprimant E. En revanche, en utilisant un champ magnétique sur un matériau ferromagnétique (jaune), on observe une aimantation M. Le matériau multiferroïque présente deux caractéristiques complexes (vert) : La polarisation électrique est provoquée par l'application d'un champ magnétique, ce qui entraîne l'apparition d'une aimantation dans le matériau.

Un schéma explicatif est présenté dans la figure III.8.1. L'une des propriétés physiques d'un matériau ferrique est un cycle d'hystérésis (figure III.8.1). Prenons l'exemple d'un matériau ferromagnétique où l'application d'un champ magnétique provoque une aimantation qui ne sera pas

nulle même si le champ est retiré. C'est de cette manière que l'information demeure conservée sur un disque dur. Un matériau sera considéré comme ferro-élastique s'il conserve une déformation après avoir été soumis à une contrainte mécanique ou ferroélectrique s'il conserve une polarisation après avoir été soumis à un champ électrique. Ce que nous allons examiner plus loin est la caractéristique du multiferroïque : un matériau qui présente au moins deux caractéristiques physiques et qui présente des cycles d'hystérésis insérés (figure III.8.1).

Pour la première fois, des travaux sur ce type de matériaux ont été réalisés dans les années 1960 [48]. De sorte que le caractère multiferroïque a été observé et étudié de manière approfondie des Boracites telle que le $Ni_3B_7O_{13}I$ [49]. En revanche, les travaux sur ces matériaux ont été abandonnés au bout d'une dizaine d'années en raison de la faible amplitude du couplage électromagnétique. Grâce au développement de nouvelles techniques de synthèse et de caractérisation, les études sur ces matériaux ont repris dans les années 1990.

Le concept de multiferroïque n'a été développé qu'en 1994 par Hans Schmid est principalement utilisé pour désigner une nouvelle catégorie de matériaux qui regroupe tout composé d'au moins deux ordres ferroïques en même temps, dans une même phase. En ce qui concerne le terme « ferroïque » [50], introduit officiellement par Aizu en 1970, il est utilisé pour désigner tout matériau ayant une phase définie par la présence d'une aimantation rémanente, d'une déformation mécanique ou d'une polarisation électrique, qui correspond respectivement aux trois caractéristiques suivantes : ferromagnétiques, ferroélastiques et ferroélectriques [51].

Bien que le terme multiferroïque soit plutôt récent, les matériaux multiferroïques et la possibilité d'un couplage magnétoélectrique dans les solides ont été prédits pour la première fois par Curie en 1894 sur la base de considérations de symétrie cristalline [52], tandis que le terme couplage magnéto-électrique a été inventé pour la première fois par Debye en 1926 [53]. Les travaux pionniers sur l'effet magnétoélectrique dans les matériaux multiferroïques remontent à plus d'un demi-siècle. En 1959, Dzyaloshinskii fut le premier à rapporter un effet magnétoélectrique dans les diélectriques antiferromagnétiques Cr_2O_3 [54], suivi d'études expérimentales et théoriques similaires publiées par Astrov, Folen, Stader et Rado [55-57].

En revanche, nous pouvons classer les différents types de matériaux multiferroïques en fonction des critères microscopiques qui déterminent leurs caractéristiques ferroélectriques [58]. L'ordre magnétique n'est en effet que le résultat de l'interaction entre différents moments magnétiques localisés. Cependant, il existe différentes sources microscopiques qui peuvent entraîner la ferroélectricité, ce qui signifie qu'il existe également différentes origines microscopiques du caractère multiferroïque. La première catégorie est connue sous le nom de **« matériaux multiferroïques du**

type I », qui englobe les matériaux où la ferroélectricité et le magnétisme se manifestent de manière autonome. La famille suivante est connue sous le nom de **« matériaux multiferroïques du type II ».** Ils ne sont ferroélectriques que grâce à des arrangements magnétiques spécifiques [59]. Les caractéristiques des multiferroïques du type I et II sont résumées dans le tableau III.6.1.

Tableau III.8.1 : Les caractéristiques des multiferroïques de type I et II

Multiferroïques de type I	**Multiferroïques de type II**
Les ordres électriques et magnétiques ne sont pas présents en même temps	La ferroélectricité est présente en raison des configurations magnétiques spécifiques
La polarisation électrique est forte	Il y a une faible polarisation électrique
Un faible couplage entre les deux paramètres d'ordre	Un fort couplage entre les deux paramètres d'ordres

IV. Conclusion

Dans la première partie, nous avons effectué une recherche bibliographique dans laquelle nous avons présenté les différentes propriétés structurales des pérovskites du types ABO_3 et dans la seconde partie nous avons exposé les propriétés physiques telles que ; magnétiques, électroniques, thermoélectriques, ferroélectriques et optiques. Cette recherche conduit aux conclusions suivantes :

- La plupart de ces oxydes présentent généralement une transition structurale due aux distorsions au sein d'une même structure en augmentant le taux de substitution dans le site A ;
- Ils peuvent cristalliser dans des structures déformées (orthorhombique, rhomboédrique ou cubique) ;
- En fonction de leur conductivité, les matériaux solides sont classés en trois types : les matériaux conducteurs, les matériaux isolants et les matériaux semi-conducteurs. La détermination de cette classification repose sur la composition de la bande énergétique du matériau ainsi que sur la quantité de celui-ci ;
- Les effets thermoélectriques les plus importants sont l'effet Seebeck qui établit une connexion directe entre le gradient de température et le gradient de potentiel, l'effet Peltier qui relie le courant de chaleur au courant électrique, et l'effet Thomson, qui est une manifestation continue de l'effet Seebeck ;

- Pour mener une recherche systématique de meilleurs matériaux thermoélectriques, il est nécessaire d'exprimer les propriétés de transport telles que la conductivité électrique, le coefficient Seebeck S et la conductivité thermique à l'aide de propriétés plus fondamentales ;
- Il existe deux catégories de pérovskites ferroélectriques : la première catégorie elle se manifeste dans les matériaux qui présentent une transition ferroélectrique/paraélectrique de type ordre/désordre. La seconde catégorie se manifeste clairement dans les matériaux qui connaissent une transition ferroélectrique/paraélectrique de type displacif ;
- Généralement les propriétés magnétiques sont gouvernées par la compétition entre les deux types d'interaction magnétique, l'interaction de double échange (ferromagnétisme) et celle de super échange (antiferromagnétisme). D'autre part, la compétition entre les ions de site B sans oublier l'influence de l'effet Jean Teller sur les propriétés structurales et magnétiques ;
- Deux catégories de matériaux multiferroïques existent. Le premier englobe les matériaux où la ferroélectricité et le magnétisme se manifestent de manière autonome. Le second leur caractère ferroélectrique n'est présent que grâce à des configurations magnétiques spécifiques.

Références

[1] V. V. Lemanov, A. V. Sotnikov, E. P. Smirnova, M. Weihnacht & R. Kunze. Perovskite $CaTiO_3$ as an incipient ferroelectric. Solid State Communications, 110(11), 611-614. (1999).

[2] V. Fedorov. Perovskites. Ceramics Science and Technology, 257-297. (2013).

[3] M. V. Talanov. Group-theoretical analysis of 1:3 A-site-ordered perovskite formation. Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances, 75(2), 379-397. (2019).

[4] N. Ramadass. ABO_3-type oxides—Their structure and properties—A bird's eye view. Materials Science and Engineering, 36(2), 231-239. (1978).

[5] B. Li, D. Louca, B. Hu, J. L. Niedziela, J. Zhou & J. B. Goodenough. Dynamic Distortions in the $YTiO_3$ Ferromagnet. Journal of the Physical Society of Japan, 83(8), 084601. (2014).

[6] V. M. Goldschmidt. Krystallbau und chemische Zusammensetzung. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 60(5), 1263-1296. (1927).

[7] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography, 32(5), 751-767. (1976).

[8] V. M. Goldschmidt. Die gesetze der krystallochemie. Naturwissenschaften, 14(21), 477-485. (1926).

[9] J. B. Goodenough, W. Gräper, F. Holtzberg, D. L. Huber, R. A. Lefever, J. M. Longo & S. Methfessel. Magnetic and other properties of oxides and related compounds (Vol. 3). Berlin: Springer. (1970).

[10] S. Geller. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. IV. Rare earth scandates, vanadites, galliates, orthochromites. Acta Crystallographica, 10(4), 243-248. (1957).

[11] M. Eibschütz. Lattice constants of orthoferrites. Acta Crystallographica, 19(3), 337-339. (1965).

[12] L. Pauling. The nature of the chemical bond, Cornell University Press. Ithaca, New York. . (1960).

[13] E. Gorges, P. Grosse & W. Theiss. The Kramers-Kronig-Relation of effective dielectric functions. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 97(1), 49-54. (1995).

[14] A. S. Barker Jr. Transverse and Longitudinal Optic Mode Study in MgF_2 and ZnF_2. Physical Review, 136(5A), A1290. (1964).

[15] J. F. Pierson, E. Duverger & O. Banakh. Experimental and theoretical contributions to the determination of optical properties of synthetic paramelaconite. Journal of Solid State Chemistry, 180(3), 968-973. (2007).

[16] B. S. Finn. Developments in thermoelectricity, 1850-1920. The University of Wisconsin-Madison. (1963).

[17] Claude Godart, « Thermoélectricité : une nouvelle mine « verte » ? », La revue 3EI n°52, mars 2008, page 3.

[18] Y. Bouyrie. Identification, synthèse et caractérisation de phases tétraédrites pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques (Doctoral dissertation, Université de Lorraine). (2015).

[19] J. Valasek, Piezoelectric & Allied. Phenomena in Rochelle Salt, The American Physical Society, Vol 15, (1920) 537.

[20] F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric Crystals, edited by P.P. Inc, 1962.

[21] M. E. Lines, A.M. Glass, Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials, edited by O.U. Press, (1977).

[22] L. Etgar. Hole conductor free perovskite-based solar cells (pp. 9-24). Cham, Berlin: Springer. (2016).

[23] C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang & R. Yang. Preparation and electrochemical properties of urchin-like $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ perovskite oxide as a bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction. Journal of Power Sources, 241, 225-230. (2013).

[24] W.S. Kim, G. Anoop, H. J. Lee, S. S. Lee, J. H. Kwak, J. H., H. J. Lee & J. Y. Jo. Facile synthesis of perovskite $LaMnO_{3+\delta}$ nanoparticles for the oxygen reduction reaction. Journal of Catalysis, 344, 578-582. (2016)

[25] R. K. Nath, M. F. M. Zain & A. A. H. Kadhum. New Material $LiNbO_3$ for photocatalytically improvement of indoor air—an overview. Advances in Natural and Applied Sciences, 6(7), 1030-1035. (2012).

[26] L. Ni, M. Tanabe & H. Irie. A visible-light-induced overall water-splitting photocatalyst: conduction-band-controlled silver tantalate. Chemical communications, 49(86), 10094-10096. (2013).

[27] X. Liu, J. Lv, S. Wang, X. Li, J. Lang, Y. Su & X. Wang. A novel contractive effect of $KTaO_3$ nanocrystals via La^{3+} doping and an enhanced photocatalytic performance. Journal of Alloys and Compounds, 622, 894-901. (2015).

[28] J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li & Z. G. Zhang. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of $ATaO_3$ and $ANbO_3$ (A= Na and K). International Journal of Hydrogen Energy, 32(13), 2269-2272. (2007).

[29] Y. Sang, L. Kuai, C. Chen, Z. Fang & B. Geng. Fabrication of a visible-light-driven plasmonic photocatalyst of $AgVO_3$@ AgBr@ Ag nanobelt heterostructures. ACS applied materials & interfaces, 6(7), 5061-5068. (2014).

[30] K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das & N. Biswal. Fabrication of nanocrystalline $LaFeO_3$: An efficient sol–gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition. International journal of hydrogen energy, 35(22), 12161-12168. (2010).

[31] Y. N. Feng, H. C. Wang, Y. D. Luo, Y. Shen & Y. H. Lin. Ferromagnetic and photocatalytic behaviors observed in Ca-doped $BiFeO_3$ nanofibres. Journal of Applied Physics, 113(14). (2013).

[32] D. Q. Fei, T. Hudaya & A. A. Adesina. Visible-light activated titania perovskite photocatalysts: Characterisation and initial activity studies. Catalysis Communications, 6(4), 253-258. (2005).

[33] M. Misono. Catalysis of perovskite and related mixed oxides. In Studies in surface science and catalysis (Vol. 176, pp. 67-95). Elsevier. (2013).

[34] P. Ehrenfes. Phase changes in the ordinary and extended sense classified according to the corresponding singularities of the thermodynamic potential. In Proc Acad Sci Amsterdam (Vol. 36, pp. 153-157). (1933).

[35] R. Potonié, F. Hund. Linienspektren Und Periodisches System Der Elemente. Scientia, Rivista di Scienza, 22(44). (1928).

[36] H. A. Kramers. L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique. Physica, 1(1-6), 182-192. (1934).

[37] M. N. Iliev & M. V. Abrashev. Raman phonons and Raman Jahn–Teller bands in perovskite-like manganites. Journal of Raman Spectroscopy, 32(10), 805-811. (2001).

[38] P. W. Anderson. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. Physical Review, 79(2), 350. (1950).

[39] P. W. Anderson. New approach to the theory of superexchange interactions. Physical Review, 115(1), 2. (1959).

[40] P. W. Anderson. Theory of magnetic exchange interactions: exchange in insulators and semiconductors. In Solid state physics (Vol. 14, pp. 99-214). Academic Press. (1963).

[41] J. B. Goodenough. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M (II)] MnO_3. Physical Review, 100(2), 564. (1955).

[42] J. B. Goodenough & A. L. Loeb. Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinels. Physical Review, 98(2), 391. (1955).

[43] C. Zener. Interaction between the d shells in the transition metals. Physical Review, 81(3), 440. (1951).

[44] C. Zener. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. Physical Review, 82(3), 403. (1951).

[45] M. Ciepla. Localized model for systems with double-exchange coupling. Physical Review B, 18(7), 3470. 1978.

[46] P. W. Anderson & H. Hasegawa. Considerations on double exchange. Physical Review, 100(2), 675. (1955).

[47] A. J. Millis, B. I. Shraiman, R. & Mueller. Dynamic Jahn-Teller effect and colossal magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_x$ MnO_3. Physical review letters, 77(1), 175. (1996).

[48] G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaia, S. N. Popov & V. A. Isupov. New ferroelectrics of complex composition. 2. Pb_2Fe^{3+} NbO_6 and Pb_2YbNbO_6. Usp. Fiz. Nauk, 28, 2152. (1958).

[49] E. Ascher, H Rieder, H. Schmid & H. Stössel. Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, $Ni_3B_7O_{13}I$. Journal of Applied Physics, 37(3), 1404-1405. (1966).

[50] H. Schmid. Multi-ferroic magnetoelectrics. Ferroelectrics, 162(1), 317-338. (1994).

[51] K. Aizu. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric and Ferroelastic Crystals. Phys.

Rev. B, 2, 754 (1970).

[52] P. Curie. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Journal de physique théorique et appliquée, 3(1), 393-415. (1894).

[53] P. Debye. Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magneto-elektrischen Richteffekt. Zeitschrift für Physik, 36(4), 300-301. (1926).

[54] I. E. Dzyaloshinskii. On the magneto-electrical effects in antiferromagnets. Soviet Physics JETP, 10, 628-629. (1960).

[55] D. N. Astrov. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. Sov. Phys. JETP, 11(3), 708-709. (1960).

[56] V. J. Folen, G. T. Rado & E. W. Stalder. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3. Physical Review Letters, 6(11), 607. (1961).

[57] G. T. Rado & V. J. Folen. Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains. Physical review letters, 7(8), 310. (1961).

[58] Nicola A. Spaldin et Manfred Fiebig. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics. Science 309 (2005).

[59] D. Khomskii. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. Physics 2,20 (2009).

Chapitre 2

Généralités sur l'effet magnétocalorique, la réfrigération magnétique, les cellules photovoltaïques et la production d'hydrogène vert

I. Introduction

Bien que le processus de réfrigération ait continué à être largement développé à ce jour, nous n'utilisons que la technologie de réfrigération classique à compression/détente. D'ailleurs, cette technologie traditionnelle a une grande efficacité, cependant, son utilisation fréquente a entraîné de grands dommages environnementaux l'appauvrissement de la couche d'ozone en raison de la composition chimique des réfrigérants utilisés [1-3]. Récemment, des réfrigérateurs respectueux de l'environnement ont été utilisés, mais ils n'ont pas atteint l'objectif souhaité. Pour cette raison, les chercheurs et les ingénieurs travaillent à la conception et au développement de réfrigérateurs qui fonctionnent sur les nouvelles technologies. Ils se sont donc appuyés sur la technologie de la réfrigération magnétique. En outre, l'efficacité de réfrigérations magnétiques sera supérieure à celle de réfrigérations conventionnelles. Parce que la réfrigération magnétique utilise des matériaux magnétiques comme réfrigérants au lieu des liquides de refroidissement en plus de l'eau ou de l'air. D'autre part, la réfrigération magnétique dépend d'un effet physique connu sous le nom d'effet magnétocalorique [4-5]. Aujourd'hui, il existe un intérêt clair et croissant dans le monde de la réfrigération [6-7]. L'idée est d'utiliser des réfrigérateurs magnétiques au lieu des réfrigérateurs courants à usage domestique. Cette technologie est nouvelle, mais elle demandera beaucoup de recherches, d'efforts et de temps. Cette partie comprend un aperçu de la réfrigération magnétique et de l'effet magnétocalorique du point de vue de leurs principes ainsi que des cycles thermodynamiques appliqués à la réfrigération magnétique et du cycle RMA Régénérateur Magnétique Actif.

I. 1 Principe de la réfrigération magnétique

Le processus de développement de la réfrigération magnétique a commencé en 1881 lorsque le physicien allemand Warburg a découvert l'effet magnétique du fer, qui a récemment été utilisé dans les processus de congélation (refroidissement à très basse température). Le recours à la réfrigération magnétique pour contrôler la température ambiante a commencé à apparaître avec la découverte de matériaux possédants des effets magnétocaloriques capables de refroidir à température ambiante. Le

concept de cette réfrigération magnétique est donc très similaire à celui de la réfrigération traditionnelle à compression/détente [8].

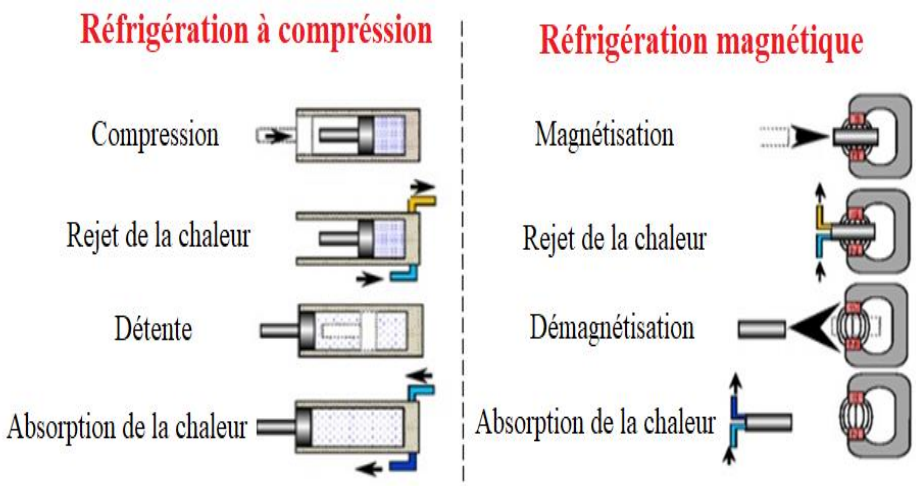


Figure I.1.1 : L'illustration de droite représente une réfrigération magnétique et celle à gauche représente le système conventionnel analogue à compression / détente de gaz.

I. 2 Les cycles thermodynamiques appliqués à la réfrigération magnétique

Il existe également de grandes similitudes entre les réfrigérateurs traditionnels et magnétiques. Qui peuvent être décrites par les diagrammes S-T présentant les différents cycles thermodynamiques agissant sur la réfrigération magnétique. On appelle ce type de processus le cycle thermomagnétique.

Les trois principaux cycles pour la réfrigération magnétique sont ceux de :

- **1er cycle Carnot ;**

Figure I.2.1 montre le cycle Carnot. Le rectangle en rouge correspond à l'aire du cycle, le rectangle en gris représente la chaleur utile. La composition de ce cycle se compose de deux transformations isothermes et deux adiabatiques, dont l'efficacité peut être directement évaluée par $\frac{Qf}{Aire\ du\ cycle}$ qui sert de référence pour évaluer les performances de ces systèmes.

On constate graphiquement que ce cycle n'a qu'un but fondamental car il nécessite au moins quatre valeurs du champ magnétique, ce qui le rend impropre aux applications.

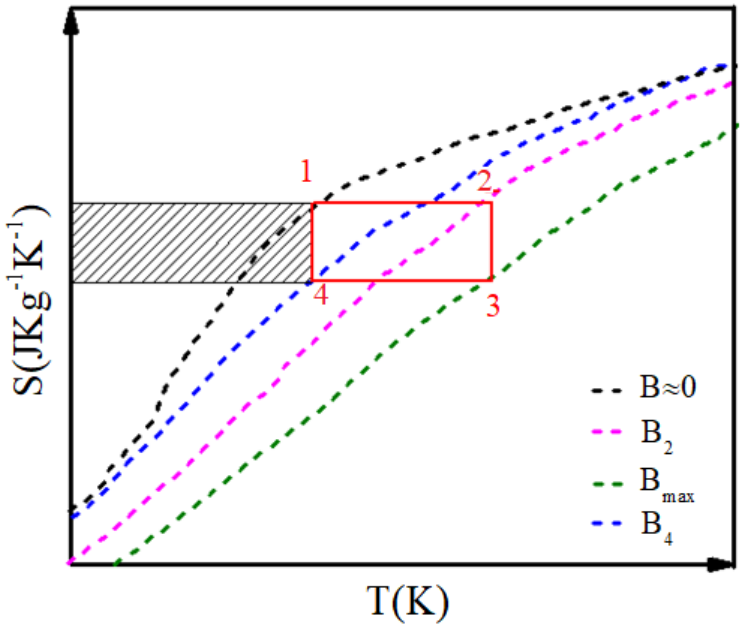


Figure I.2.1 : Représentation schématique du cycle de Carnot

❖ **2éme cycle Ericsson**

Le cycle d'Ericsson comprend deux processus isothermes alternés et deux processus isofield (champs magnétiques constants).

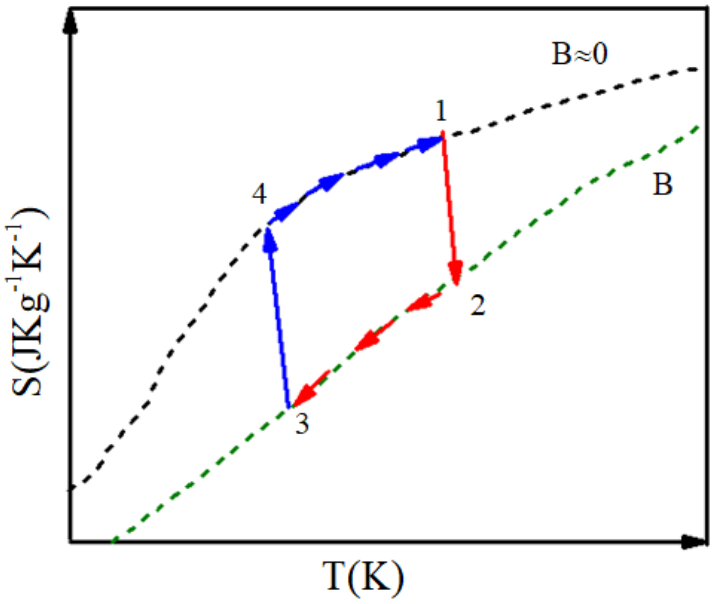


Figure I.2.2 : Représentation schématique du cycle d'Ericsson

La figure I.2.2 définit les différentes étapes thermodynamiques basées sur les courbes d'entropie S (T, H) :

- ***1er étape aimantation isotherme (1→2)*** : le champ magnétique se déplace de H_0 à H_1 ($H_1 > H_0$), le matériau réfrigérant transfère la quantité de chaleur $Q_{1\text{-}2} = T_1 (S_1 - S_2)$ au fluide calorifique ;
- ***2éme étape refroidissement isochamp (2→3)*** : Au champ magnétique constant (H_1), le matériau magnétocalorique et l'aimant sont déplacés vers la source froide, la quantité de chaleur $Q_{2-3} = \int_{S_2}^{S_3} TdS$ est transférée du matériau réfrigérant vers le fluide. Un gradient de température est ainsi créé dans le régénérateur (fluide) ;
- ***3éme étape désaimantation isotherme (3→4)*** : La réduction du champ magnétique de H_1 à H_0, entraîne une absorption de la quantité de chaleur $Q_{3\text{-}4} = T_0(S_4 - S_3)$ par le matériau réfrigérant.
- ***4éme étape réchauffement isochamp (4→1)*** : En présence d'un champ magnétique constant (H_0), le matériau magnétique et l'aimant sont déplacés vers la source chaude, ce qui entraîne l'absorption de la quantité de chaleur $Q_{4-1} = \int_{S_4}^{S_1} TdS$ par le matériau réfrigérant.

Afin d'obtenir l'efficacité du cycle de Carnot, il est nécessaire que les quantités de chaleur $Q_{2\text{-}3}$ et $Q_{4\text{-}1}$ échangées lors des processus isochamps soient égaux. Ainsi, lorsque les courbes S (T) sont parallèles, un cycle d'Ericsson idéal est obtenu. Cela signifie que l'entropie variable associée à la variation du champ magnétique reste constante.

❖ 3éme cycle Brayton

Le cycle de Brayton est constitué de deux étapes isochamps et deux étapes adiabatiques (entropie totale constante). Les appareils de réfrigération sont basés sur le cycle de Brayton. Le matériau réfrigérant est cyclé entre les champs magnétiques H_0 et H_1 et les températures des sources T_0, T_1, T_2, T_3 et T4 en commençant à T_0, H = 0 comme le montre la figure I.2.3 :

- **1→ 2 :** Échauffement provoqué par une application adiabatique du champ vers $T_2 = T_0 + \Delta T_{ad}^{+}(T_0)$;
- **2→3 :** Si l'échange avec une source chaude est assez long (complet), $T_3 = T_0$;
- **3→4** : désaimantation adiabatique $T_4 = T_0 - \Delta T_{ad}^{-}(T_0)$;
- **4→1** : échange avec source froide d'un $q_f = \int_4^1 TdS$.

Le cycle de Brayton représenté sur la figure I.2.3 permet de préciser la corrélation entre les performances d'un réfrigérateur magnétique et le matériau à EMC :

- La quantité de chaleur "utile" $q_f = \int_4^1 TdS$ associée à la "puissance froide" d'un dispositif (RM) est principalement influencée par le ΔS (T_0, ΔH) du matériau.

- Les ΔT_{ad} (T_0, ΔH) des matériaux sont directement associés à la gamme de température d'un tel cycle.

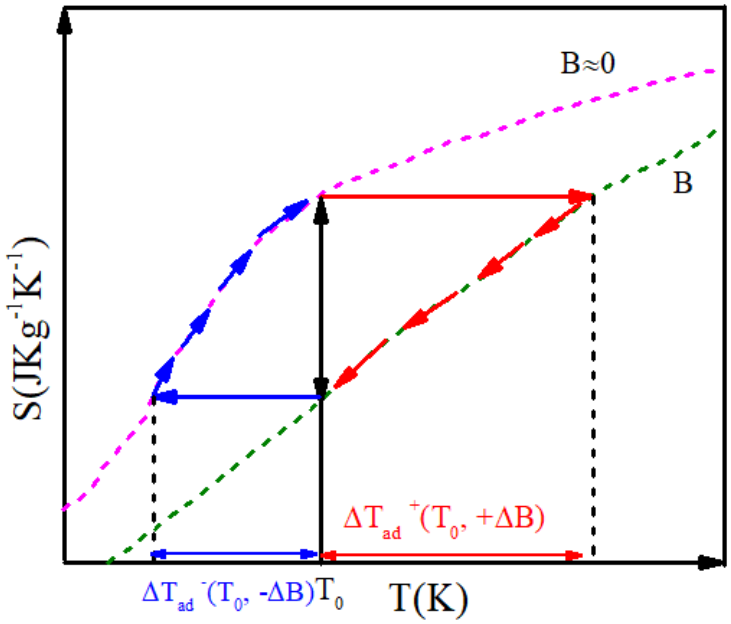


Figure I.2.3 : Représentation schématique du cycle de Brayton

I. 3 Cycle Régénérateur Magnétique Actif (AMR)

Le cycle AMR (Active Magnetic Regenerator / Régénérateur Magnétique Actif) est le cycle le plus prometteur pour les applications en environnement ambiant [9]. Le rôle de régénérateur est rempli dans les cycles mentionnés précédemment par un fluide qui circule de la source chaude à la source froide avec un gradient de température constant pour garantir l'effet de régénération. Ici, outre son rôle de réfrigérant, le matériau joue également le rôle de régénérateur du fluide caloporteur.

Le cycle AMR se divise en quatre étapes, comme illustré dans la figure I.3.1, deux phases adiabatiques (aimantation/désaimantation) et deux phases isochamps (écoulement du fluide caloporteur qui permet les échanges de chaleur entre la zone froide et la zone chaude) :

a. Lors d'un processus adiabatique, l'aimantation du réfrigérant entraîne une augmentation de la température du matériau de ΔT_{ad} ;
b. Lorsqu'il se déplace de la zone froide vers la zone chaude, le fluide caloporteur entre dans le matériau réfrigérant à une température de "T_{cold}" et se réchauffe en contact avec le matériau. D'un autre côté, le réfrigérant retombe à sa température d'origine.
c. Le processus de désaimantation adiabatique du réfrigérant entraîne une diminution de sa température de ΔT_{ad} ;

d. Le fluide se déplace de la zone chaude vers la zone froide. Lorsqu'il entre en contact avec le matériau régénérateur, le fluide perd une partie de sa chaleur et se refroidit.

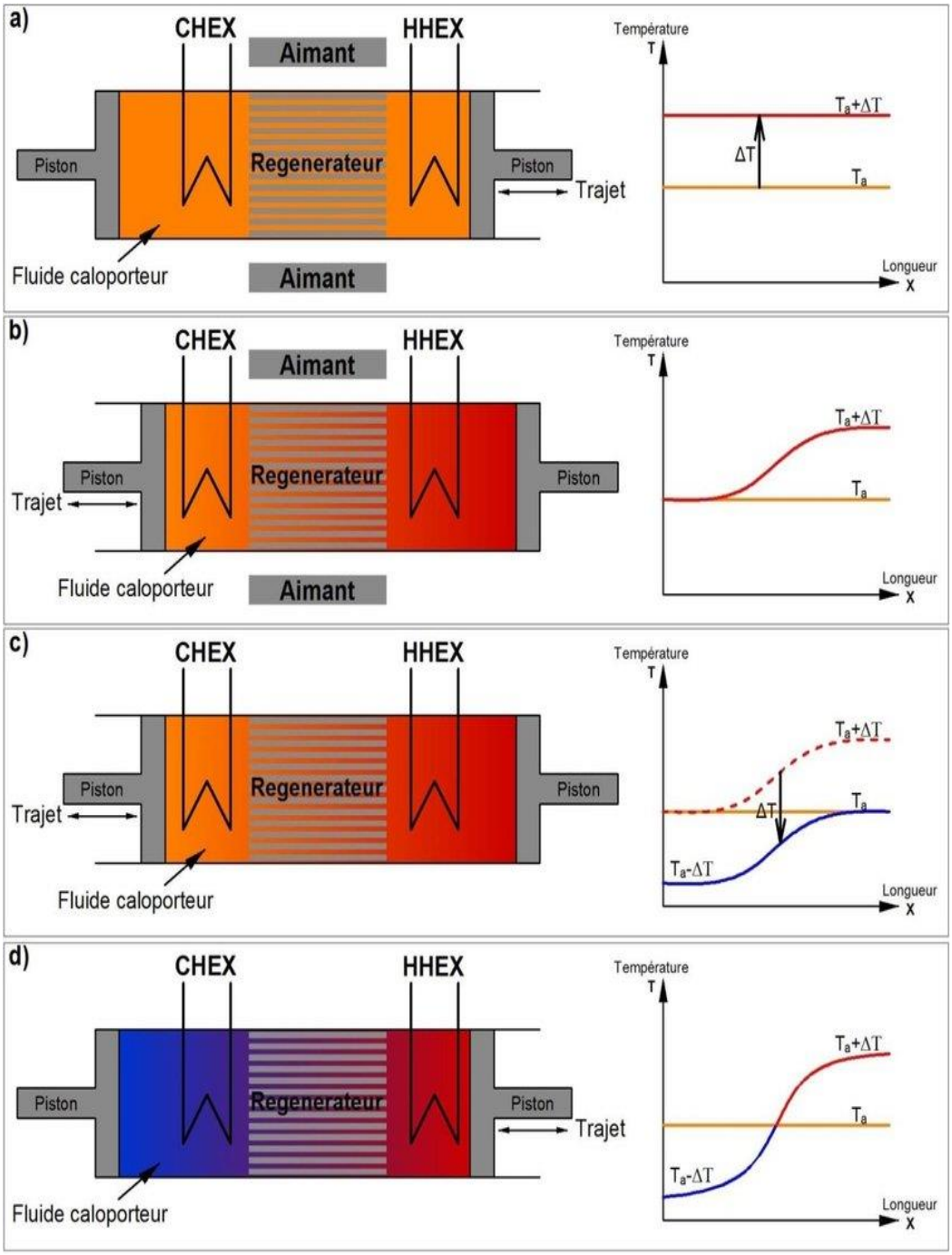


Figure I.3.1 : Cycle Régénérateur Magnétique Actif (AMR)

Actuellement, tous les prototypes RM sont basés sur le Gd. Ils fonctionnent autour à température ambiante grâce à des aimants permanents (B ≈ 1,5 T) et utilisent des fluides généralement aqueux comme échangeur. Toutefois, les performances actuelles du système développé ne sont pas suffisamment supérieures à celles des dispositifs traditionnels pour être converties en applications

commerciales. Toutefois, étant donné que le développement des procédés RM est relativement nouveau, les sources potentielles de gain de performance semblent nombreuses. En parallèle au développement de l'outil RM, qui sera certainement déterminant, un autre axe à développer du coté matériau. L'objectif est de trouver les matériaux les meilleurs et les plus efficaces, mais aussi d'apprécier les limites auxquelles nous pouvons être confrontés. Pour ce faire, il faut d'abord tenter d'analyser les critères d'EMC pertinents afin de sélectionner les matériaux les plus prometteurs pour les applications en RM.

I. 4 Effet magnétocalorique (EMC)

L'effet magnétocalorique (MCE) est le changement de température ou d'entropie d'un matériau magnétique soumis à un champ magnétique changeant. Cet effet a été découvert en 1881 par Warburg [10]. Il a noté que autour de la température de Curie du fer ($T_C \approx 1043$ K) lors de l'application (ou désapplication) brutale d'un champ magnétique externe une élévation (abaissement) de la température. En 1918, l'effet magnétocalorique a été nommé par Weiss et Piccard [11]. Puis, en 1926, Debye puis Giacco ont démontré cet effet thermodynamiquement et ont proposé son utilisation dans des procédés permettant d'atteindre des températures plus basses par un processus appelé la désaimantation adiabatique [12-13]. En 1933, cet effet donne lieu à des applications qui permettent d'atteindre pour la première fois des températures autour de 0,25 K et conduisent au prix Nobel de W. F. Giauque en 1949.

I. 5 Principe de l'effet magnétocalorique EMC

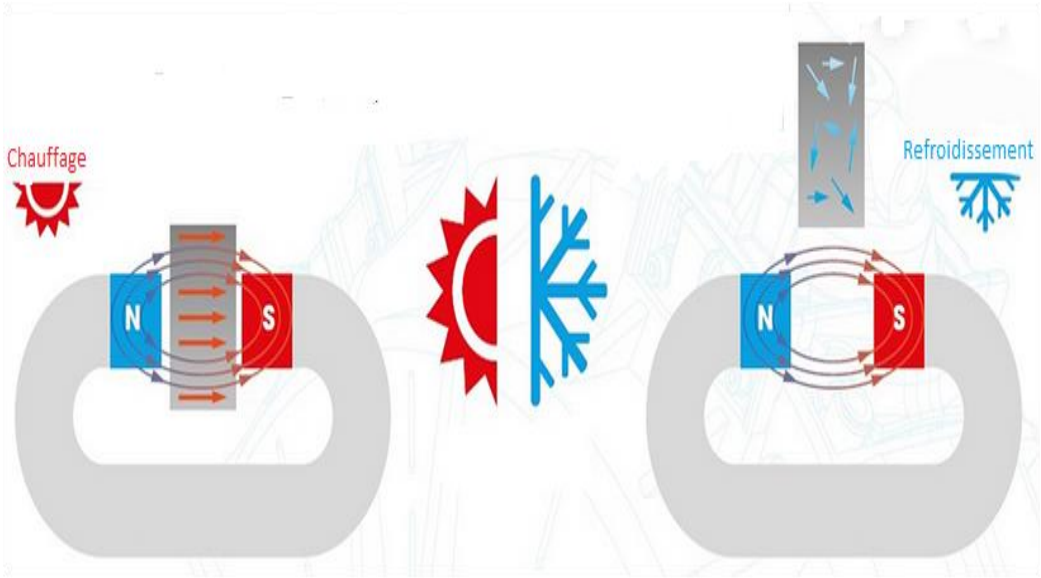


Figure I.5.1 : L'effet magnétocalorique

L’EMC est une caractéristique intrinsèque des matériaux magnétiques. Son principe se base sur un échauffement ou un refroidissement du matériau (de manière réversible) en fonction du champ magnétique qui lui est imposé (figure I.5.1). Cette propriété apparaît dans tous les composés magnétiques. Pour mieux comprendre l'effet thermomagnétique et les applications de la réfrigération magnétique, nous devons approfondir le système adiabatique et comprendre le travail des matériaux thermomagnétiques. Comme la montre la figure I.5.2. En l'absence d'application d'un champ magnétique, le moment magnétique dans le matériau magnétique est chaotique et désordonné, mais lors l'application du champ magnétique, le moment magnétique prend une direction régulière, correspondant à la direction du champ magnétique appliqué.

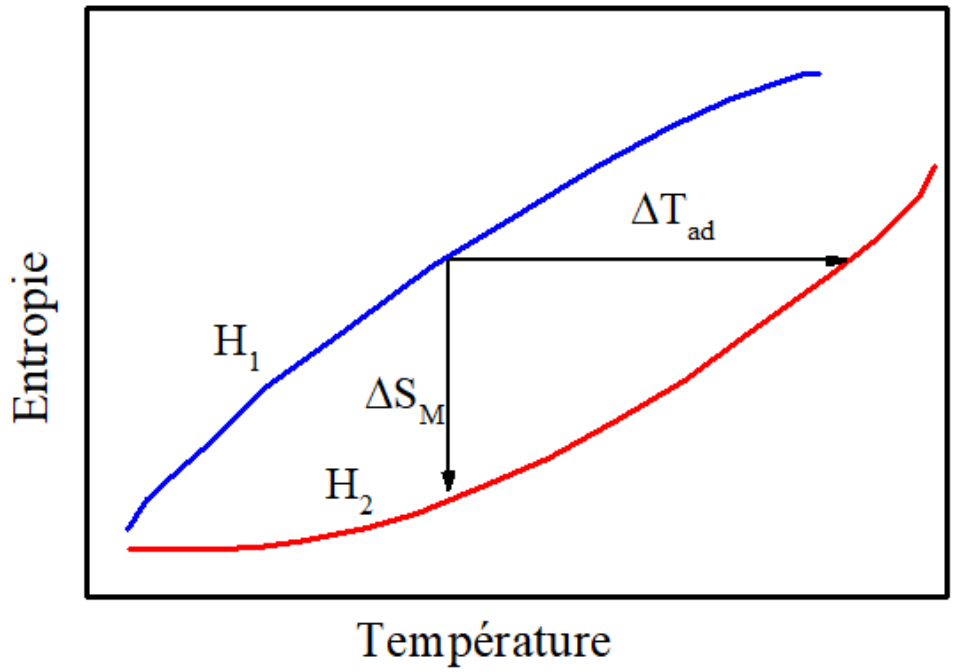


Figure I.5.2 : Le schéma S-T d’un matériau ferromagnétique, illustrant l'évolution de l'entropie totale par rapport à la température pour deux champs magnétiques externes appliqués, avec $H_1 = 0$ et $H_2 > 0$. La variation thermique de l'EMC caractéristique d'un matériau ferromagnétique est illustrée par l'encart (les quantités ΔS_M et ΔTad sont indiquées par des flèches).

L'effet thermomagnétique peut être représenté et décrit comme le changement d'entropie des matériaux thermomagnétiques exposés à un champ magnétique externe. Si nous l'étudions thermiquement un matériau soumis un champ magnétique, nous remarquons une diminution de son entropie magnétique ΔS_M. Pour bien expliquer ce processus, on trace un diagramme S-T. Lorsque nous changeons le champ de manière adiabatique et réversible de H_1 à H_2 ($H_2 > H_1$), la température du système augmente et l'entropie magnétique ΔS_M diminue. Cette augmentation ΔTad peut être estimée comme la différence isentropique de la courbe S(T) pour H_1 et H_2. La différence isotherme

d'entropie magnétique ΔS_M est obtenue en soustrayant la différence entre la valeur d'entropie de l'état final et la valeur d'entropie de l'état initial de à tous les processus isothermes. Ainsi, les deux grandeurs physiques utilisées pour mesurer l'effet magnétocalorique sont la variation de la température adiabatique ΔT_{ad} et la variation de l'entropie magnétique ΔS_M. La variation de la température adiabatique ΔT_{ad} et l'entropie magnétique ΔS_M sont calculées en utilisant des mesures physiques telles que des mesures d'aimantation et/ou des mesures de chaleur spécifique.

Afin d'avoir une meilleure compréhension de l'origine physique de l'effet magnétocalorique, il est intéressant de se rappeler les caractéristiques thermodynamiques d'un matériau magnétique sous un champ magnétique appliqué, ainsi que les divers paramètres qui jouent un rôle dans la réfrigération magnétique [13-14]. L'enthalpie libre de Gibbs est la potentielle thermodynamique appropriée pour décrire l'état thermodynamique d'un matériau magnétique dans un champ magnétique. La température T, la pression P et le champ magnétique H sont des facteurs qui la déterminent.

La relation suivante donne l'énergie libre de Gibbs :

$$\mathrm{G} = \mathrm{U} - \mathrm{TS} + \mathrm{PV} - \mathrm{M}\mu_0\mathrm{H} \quad (\mathrm{I}.1)$$

Où U est l'énergie interne du système, S l'entropie et M l'aimantation.

Sa dérivée totale s'écrit :

$$dG(T,P,H) = dU + PdV - \mu_0 HdM - TdS + VdP - \mu_0 Md - SdT \; (I.2)$$

La différentielle de G peut aussi être exprimée sous une autre forme en considérant que P, H et T sont des variables d'état, dans ce cas G est donnée par :

$$dG(T,P,H) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H,P} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{H,T} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,P} dH \; (I.3)$$

Rappelons le premier principe de la thermodynamique :

$$dU\,(T,P,H) = TdS + \mu_0 HdM - PdV \quad (I.4)$$

Nous pouvons simplifier l'équation (I.2) à l'équation suivante :

$$dG(T,P,H) = -SdT + VdP - \mu_0 MdH \; (I.5)$$

Par identification entre les deux équations (I.3) et (I.5) nous obtenons :

$$S(T,P,H) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H,P} (I.6)$$

$$\mu_0 M(T,P,H) = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,P} \quad (I.7)$$

En considérant que les dérivées secondes sont identiques :

$$\frac{\partial}{\partial H}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right) \quad (I.8)$$

On obtient :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P} \quad (I.9)$$

A température et pression constantes, on peut déduire le différentiel d'entropie comme :

$$dS = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P} dH \quad (I.10)$$

La variation d'entropie magnétique ΔS_M est alors liée à l'aimantation M, au champ magnétique H et à la température T, ce qui donne l'une des relations de Maxwell [14]. Dans le cas d'une transformation adiabatique, cette relation se transforme en une intégration entre deux valeurs de champs (H_1, H_2) :

$$\Delta S_M(T,P,\Delta H) = S(T,P,H_f) - S(T,P,H_i) = \mu_0 \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P} dH \quad (I.11)$$

Selon cette équation, il est démontré que la variation de l'entropie magnétique $\Delta S_M(T,\Delta H)$ est liée à la variation de l'aimantation par rapport à la température à champ constant et à la variation du champ magnétique.

II. Généralités sur les cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques sont utilisées pour produire de l'énergie électrique. Ils ont été découverts par le scientifique britannique William Grylls Adams et son collègue scientifique britannique Richard Evans Day dans les années 1870 en utilisant du sélénium [15]. Il y a quelques années, Charles Frit de New York a créé la première unité photovoltaïque pour générer de l'énergie à partir de la lumière du soleil. Cette unité est basée sur un placage de sélénium avec une fine couche d'or [16]. D'autre part, l'efficacité quantique d'une cellule solaire dépend évidemment de la longueur d'onde. Les très bons instruments ont une efficacité quantique de l'ordre de 90% au maximum. C'est-à-dire que dans la bande spectrale la plus sensible, un photon unique sera bien détecté 90% du temps. En revanche, l'efficacité des cellules solaires au sélénium était inférieure à 0,5 %, ce qui signifie qu'elles ne produisent pas suffisamment d'énergie de manière économique. Un développement

significatif s'est produit dans les années 1950 par Gerald Pearson, Daryl Chapin et Kelvin Fuller aux Bell Laboratories. En utilisant une cellule PV au silicium, ils ont fabriqué une cellule solaire avec un rendement de 5,7 % [17]. Initialement, les cellules solaires étaient utilisées dans l'espace et l'efficacité des cellules au silicium s'est améliorée à environ 24 % au début des années 2000, très proche de la limite théorique de 28 % [18]. Actuellement, les cellules photovoltaïques à l'état solide représentent environ 90 % du marché des cellules solaires [19-20]. En particulier, les cellules solaires au silicium représentent plus de 80 % du marché [21]. Quant aux cellules solaires à couches minces, elles occupent la deuxième place sur le marché [22-23]. D'autre part, les chercheurs scientifiques se sont intéressés à l'étude des couches minces de ferrite de bismuth en tant que technologie émergente prometteuse dans les applications photovoltaïques [24-29]. C'est ce que nous étudierons dans la suite de ce rapport.

Dans cette partie, nous allons aborder les notions du spectre solaire, l'efficacité quantique ainsi que de photovoltaïque (PV). Le premier paragraphe de cette partie est consacré aux spectres solaires, ensuite le deuxième paragraphe est consacré à l'effet photoélectrique et l'efficacité quantique.

II. 1 Spectre solaire

Au début du XXe siècle, la lumière était considérée comme une simple onde électromagnétique [30]. Cependant, certains phénomènes, comme l'effet photoélectrique, ne sont pas expliquées dans le cadre de cette théorie ondulatoire. En 1900, Planck a proposé une nouvelle théorie selon laquelle la lumière est constituée de paquets d'énergie, qu'Einstein appellera plus tard photons [31], et que chaque paquet d'énergie est associé à une longueur d'onde par la relation suivante :

$$E_{photon} = h\nu = h.\frac{c}{\lambda} \quad \text{(II.1)}$$

Où h est la constante de Planck ($\simeq 6,626.10^{-34}$J·s), c'est la vitesse de la lumière ($\simeq 2,998.10^{8}$m/s), et λ est la longueur d'onde (m).

L'idée de la dualité de la lumière a été développée pa Broglie, qui peut être perçue à la fois comme des corpuscules (paquets d'énergie) et comme une onde électromagnétique, ces deux aspects étant liés par

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad \text{(II.2)}$$

Où p est la quantité du mouvement d'un corpuscule.

En énergie photoélectrique, on étudie l'aspect qui suppose que la lumière se propage en paquets d'énergie appelés photons.

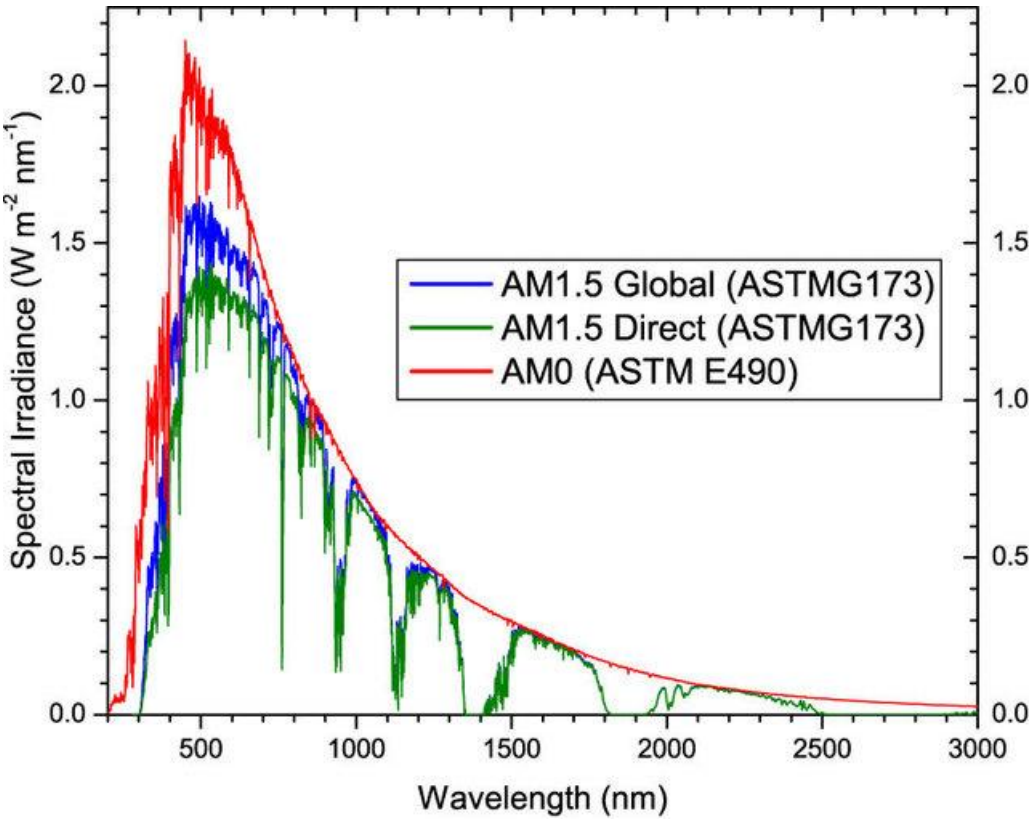


Figure II.1.1 : Le spectre solaire AM0, AM1.5G (Global) et AM1.5D (Direct), obtenus par le standard ASTM G173-03 [32]

La figure II.1.1 illustre la variation de l'intensité de la lumière émise par le soleil en fonction de la longueur d'onde, connue sous le nom d'irradiance du spectre solaire. Tout au long de la journée et tout au long de l'année, les rayons du soleil traversent plusieurs couches de l'atmosphère, modifiant l'irradiance spectrale solaire en fonction de l'emplacement sur Terre. Celle-ci est estimée par la masse d'air qui passe, AM (air mass en anglais), qui se calcule par :

$$AM = \frac{1}{\cos\theta_z} = \frac{1}{\sin\theta_h} \quad (II.3)$$

Les angles d'incidence θ_Z et θ_h sont respectivement les angles d'incidence par rapport au zénith et l'horizon. Comme indiqué dans la figure II.1.1, le spectre AM1.5, qui correspond à un angle θ_Z = 48, 2°, a été sélectionné comme le spectre solaire standard pour les tests des cellules solaires. Le spectre AM1.5 est utilisé pour mesurer les rendements des cellules solaire. Les lettres G et D correspondent respectivement au faisceau lumineux global et au faisceau lumineux direct. Le rayon global apprécie que les rayons lumineux réfléchis par la Terre ou diffusés par les nuages ou d'autres particules dans l'air, alors que le rayon direct est celui qui arrive directement à travers l'atmosphère.

AM1,5D est utilisé pour tester les cellules solaires sous concentration. AM0 désigne que la masse d'air est nulle, ce qui signifie que le spectre solaire se situe en dehors de l'atmosphère.

II. 2 L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque (ou photoélectrique) a été aperçu pour la première fois en 1839 par Becquerel, qui observait le flux d'électricité entre deux électrodes lorsqu'elles étaient exposées à la lumière. Le passage d'un courant n'était qu'à partir d'un seuil de fréquence, quelle que soit l'intensité lumineuse [33]. Ses expériences ont jeté les bases du développement de cellules solaires et de l'exploitation de l'énergie solaire. Le phénomène photoélectrique n'a été expliqué qu'en 1905, lorsqu'Einstein a démontré le principe des photons. Einstein a remporté le prix Nobel de physique en 1921 pour avoir apporté davantage de connaissances sur l'effet photoélectrique grâce à sa théorie de l'effet photoélectrique. Les travaux d'Einstein ont contribué à expliquer le mécanisme à l'origine de la génération de courant électrique dans les matériaux exposés à la lumière et ses recherches ont jeté les bases de la technologie photoélectrique moderne. L'effet du PV est de convertir l'énergie de la lumière en énergie électrique. Si nous parvenons à séparer cette paire électron-trou et collecter les porteurs avant qu'ils ne se rencontrent à nouveau, nous obtiendrons un courant électrique. En général, la séparation des paires électron-trou est réalisée à l'aide d'une jonction p-n, qui crée un champ électrique qui sépare les porteurs libres.

La Figure II.2.1 montre une jonction p-n avec des charges stationnaires et un champ électrique induit. Afficher la région de charge d'espace (ZCE), également appelée la zone de déplétion. Par conséquent, La jonction p-n est considéré comme l'élément de base de tous les appareils électroniques et qui est le module essentiel dont dépend le bon fonctionnement d'un grand nombre de dispositifs. La recherche sur les composants à semiconducteurs demeure un sujet d'actualité et d'intérêt majeur, à tel point que la capacité de jonction joue un rôle essentiel dans la conception des dispositifs à semi-conducteur.

En résumé, pour les semi-conducteurs, deux choses se produisent lorsqu'un photon atteint un matériau : si son énergie est inférieure à l'énergie de gap (E_g), alors le matériau est transparent pour ce photon, Cependant, s'il a une énergie égale ou supérieure à E_g, il sera absorbé et une paire électron-trou sera créé.

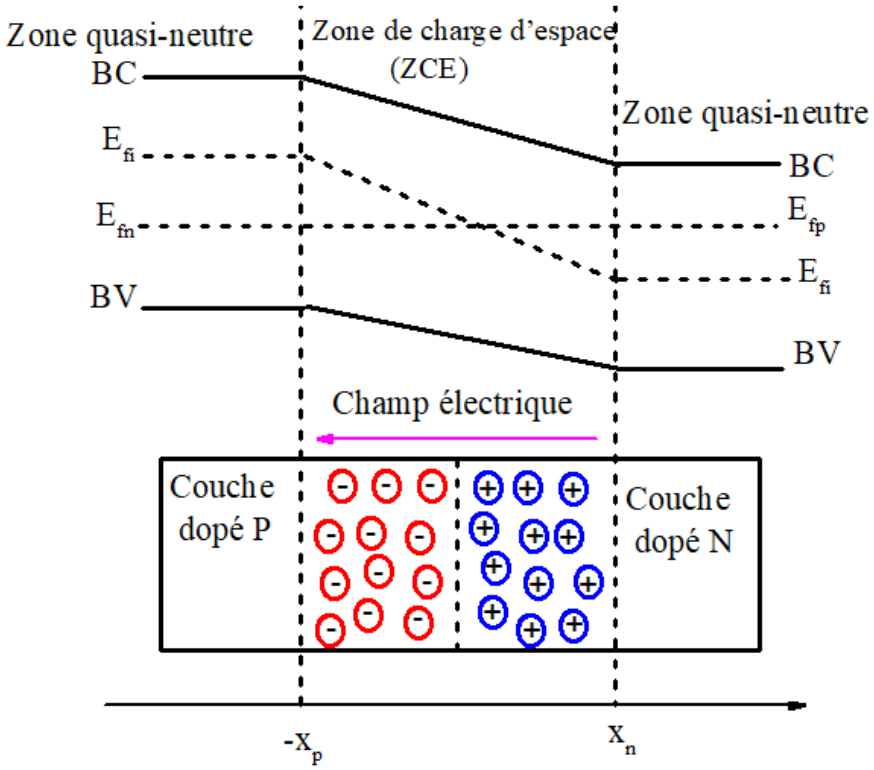


Figure II.2.1 : Jonction p-n. La distance étendue de la charge d'espace dans le semiconducteur de type n et de type p est représentée par x_n et x_p. Le niveau de Fermi intrinsèque du semiconducteur est appelé E_{fi}. Les niveaux de Fermi des électrons et des trous, E_{fn} et E_{fp}, sont respectivement égaux à l'équilibre thermodynamique.

II. 2.1 Efficacité Quantique EQ

L'efficacité quantique est une grandeur qui nous permettent de déterminer la gamme de longueurs d'onde qu'une cellule solaire absorbera efficacement. Tous les photons incidents ne sont pas absorbés, car une partie sont réfléchies sur la surface, et d'autres sont transmis sans absorption, soit parce que l'énergie des photons est inférieure à E_g, soit parce que l'épaisseur de la jonction n'est pas suffisante pour absorber tous les photons. De plus, toutes les paires électron-trou produites par le photon reçu n'entrent pas en collision ; certains se recombinent avant le contact.

On peut distinguer deux types d'efficacité quantique :

- **Efficacité Quantique Externe EQE (λ)**
- **Efficacité Quantique interne IQE (λ)**

Ils diffèrent par le traitement des photons réfléchis par une cellule : tous les photons frappant la surface de la cellule sont pris en compte dans la valeur EQE, mais les photons non réfléchis prennent en compte la valeur IQE.

II. 2.1.1 Rendement Quantique Externe ou Efficacité Quantique Externe EQE (λ)

De manière générale et comme le montre la figure II.2.1.1.1 et la figure II.2.1.1.2 ci-dessous, le rayonnement se présente sous la forme d'un flux de photons. Un photon peut être absorbé avec une énergie supérieure à l'énergie de gap et créer une paire d'électrons et un trou. Cette paire peut se recombiner et émettre un photon d'énergie sensiblement égale à la bande du gap du semi-conducteur. Les probabilités des deux processus sont égales. Ce fait a une conséquence importante pour l'efficacité quantique des cellules solaires. Généralement, l'énergie potentielle de la paire électron-gap est égale à la valeur de la bande d'énergie. Ainsi, pour obtenir une efficacité quantique élevée de la cellule solaire, la bande interdite doit être proche du spectre solaire. Un autre facteur affectant l'efficacité quantique des cellules solaires est le type de bande interdite.

Comme mentionné dans le paragraphe sur la structure des bandes, tous les semi-conducteurs contiennent une bande interdite directe ou indirecte.

- Pour les semi-conducteurs à gap direct, un photon peut exciter directement un électron de la bande de valence à partir de la bande de conduction dans ce cas le coefficient d'absorption est élevé
- Pour les semi-conducteurs à gap indirect, l'excitation se produit en raison de la médiation. Par conséquent, le coefficient d'absorption est faible.

Nous avons calculé l'EQE de la manière suivante :

Le calcul du flux à la distance x de la surface du matériau est réalisé en utilisant la loi de Beer-Lambert qui régit l'absorption optique :

$$\varphi_x = \varphi_0(1-R)e^{-ax} \text{ (II.4)}$$

Ainsi

$$\varphi_{EQE} = \varphi(x=0) - \varphi_0(1-R)e^{-ax} = \varphi_0 - \varphi_0(1-R)e^{-ax} \ (II.5)$$

Donc

$$EQE = \frac{\varphi_{EQE}}{\varphi_0} = (1-R)(1-e^{-ax}) \ (II.6)$$

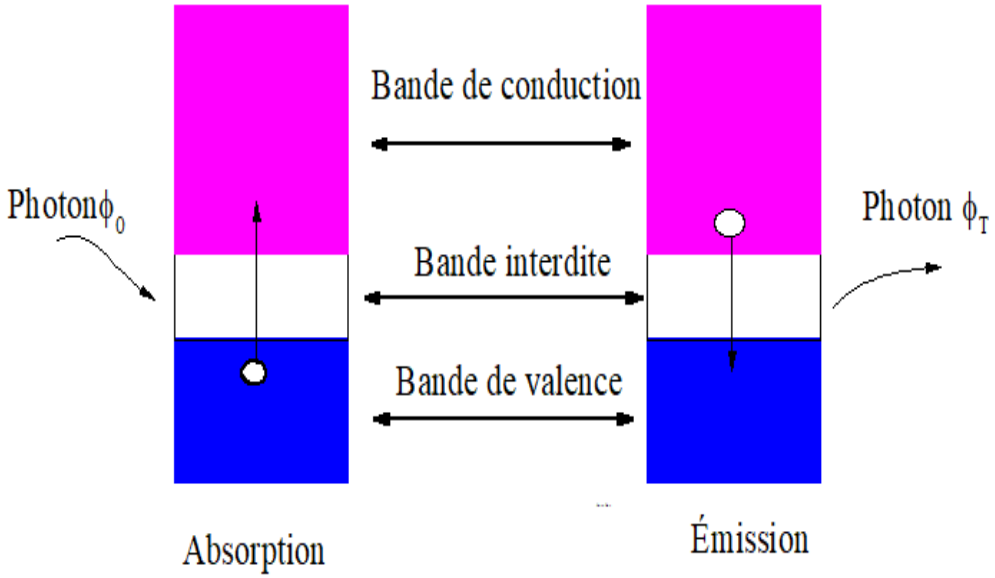


Fig.II.2.1.1.1 : Interaction des rayonnements avec les semi-conducteurs

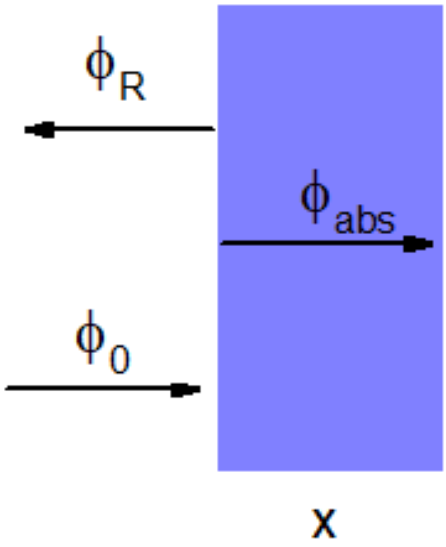


Figure II.2.1.1.2: Flux de photonsφ_{EQE} d'une couche x pour une longueur d'onde donnée

II. 2.1.2 Rendement Quantique Interne ou Efficacité Quantique Interne IQE (λ)

L'efficacité interne ou le rendement quantique interne est le rapport entre le nombre de charges primaires collectées par la jonction (qui produit le photocourant I_{ph}) et le nombre de photons absorbés :

$$IQE = \frac{EQE}{1-R} \quad (II.7)$$

II. 2 .2 Le courant de court-circuit

L'efficacité quantique externe EQE d'une cellule solaire représente le rapport du nombre de charges élémentaires collectées par la jonction (qui produisent le courant de court-circuit JSC) sur le nombre de flux de photons dans AM1.5 à la longueur d'onde λ (Fig.II.2.2.1).

Par conséquent, la relation entre EQE et Jsc s'écrit comme suit :

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{sc}}{e\phi(\lambda)} \ (II.8)$$

Ainsi, le courant de court-circuit d'une cellule solaire peut être calculé par :

$$J_{SC} = -e\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi(\lambda).\,EQE\,(\lambda)d\lambda \ (II.9)$$

ϕ est le flux de photons dans AM1.5 à la longueur d'onde λ (figure II.2.2.1).

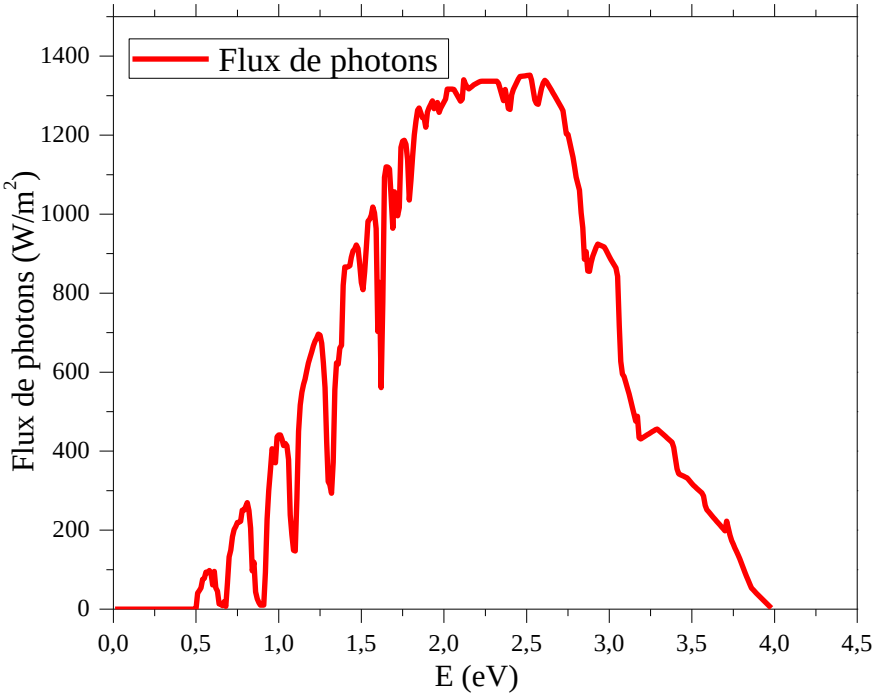


Figure II.2.2.1 : Flux de photons en fonction de l'énergie des photons

II. 2.3 La tension en circuit ouvert

La tension en circuit ouvert est liée à la bande interdite Eg via l'équation suivante :

$$V_{OC} = \frac{E_g}{q} - \frac{nkT}{q}[\ln(J_{SC}) - \ln(J_0)] (II.10)$$

III. Généralités sur la production d'hydrogène

L'hydrogène est une source d'énergie propre et renouvelable qui jouera un rôle clé dans la transition vers une économie basée sur les énergies renouvelables. En outre, le type d'hydrogène dépend de la méthode de production (figure III.1).

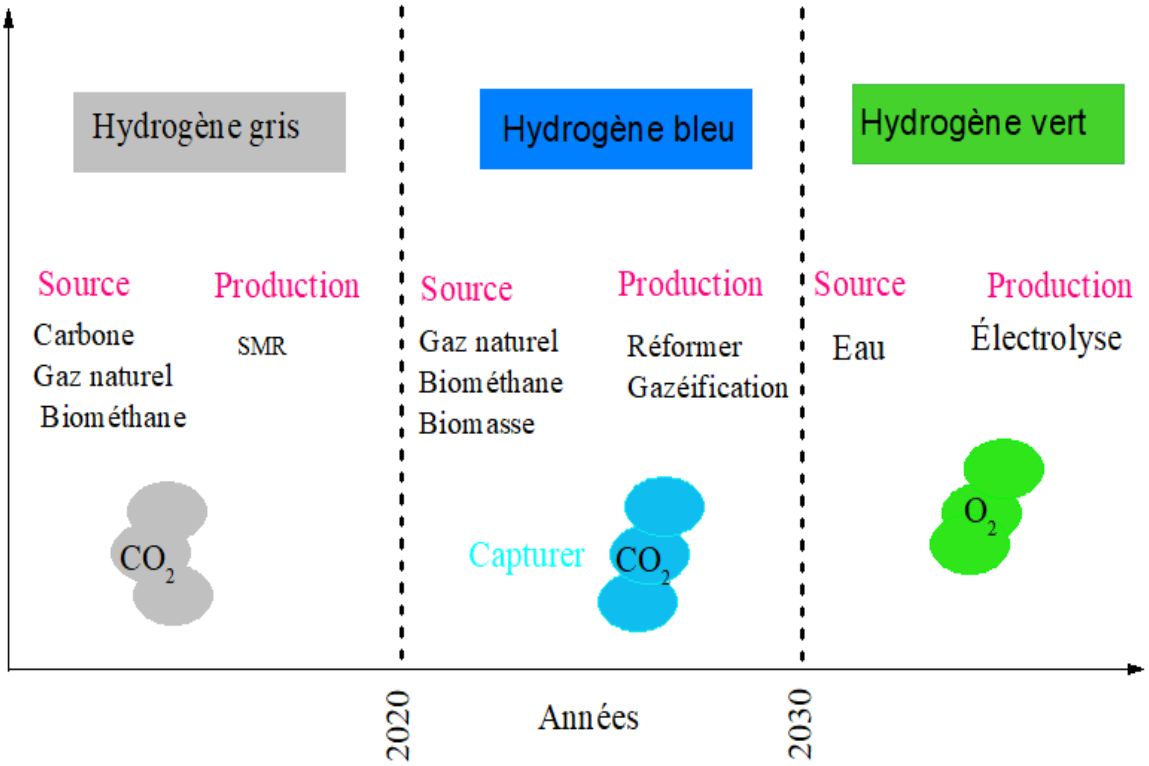


Figure III.1: Production d'hydrogène (H_2)

Comme le montre la figure III.1, l'hydrogène gris est produit par un procédé traditionnel appelé reformage du méthane à la vapeur (SMR). Cet hydrogène gris contient du dioxyde de carbone. Alors que l'hydrogène bleu est produit après avoir capturé le dioxyde de carbone formé lors du SMR [34-36]. Évidemment, le coût du captage du carbone ne peut être négligé. Que ce soit dans le domaine économique ou dans le domaine énergétique. C'est pour cette raison que les chercheurs scientifiques ont cherché un moyen de produire de l'hydrogène sans carbone à faible coût. Ce type d'hydrogène est produit par séparation de l'eau par électrolyse et est appelé hydrogène vert.

D'autre part, l'hydrogène vert sera un catalyseur essentiel de la transition mondiale vers une énergie durable et une économie à émissions nettes nulles. Il existe dans le monde une dynamique sans précédent pour réaliser le potentiel à long terme de l'hydrogène en tant que solution énergétique propre. Il est désormais temps d'exploiter le potentiel de l'hydrogène pour jouer un rôle majeur dans la résolution des défis énergétiques critiques. Les récents succès dans les technologies des énergies

renouvelables et les véhicules électriques ont montré que les politiques et les innovations technologiques ont le potentiel de créer des industries mondiales des énergies propres.

III. 1 La méthode de production à partir de l'eau

III. 1.1 Processus de production

La méthode d'électrolyse utilisant des machines qui décomposent l'eau en hydrogène et oxygène, sans aucun sous-produit.

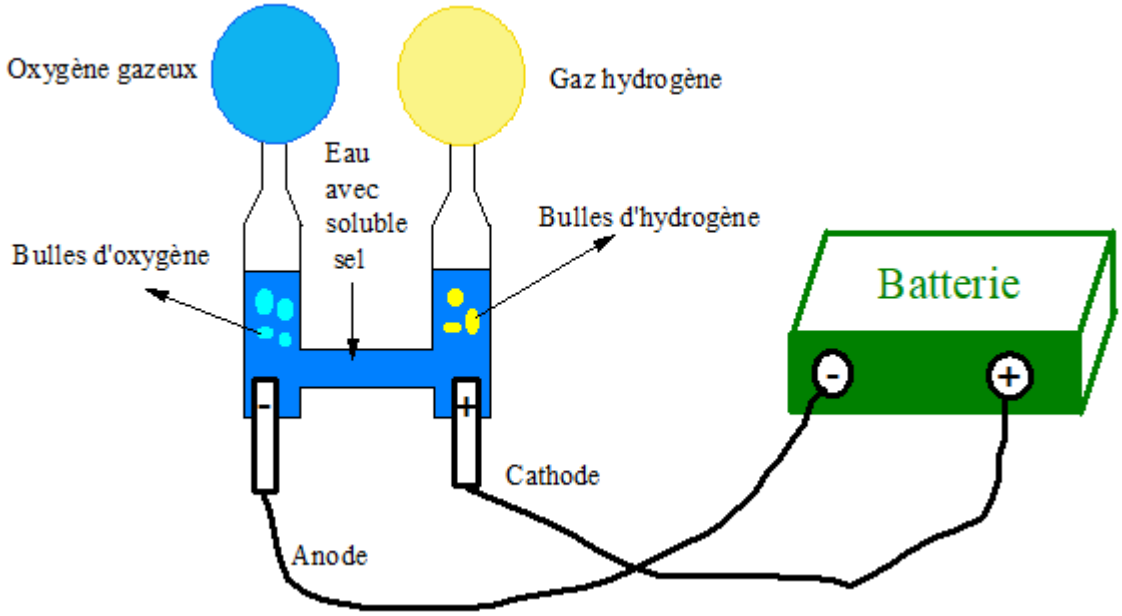


Figure III.1.1.1 : Processus d'électrolyse

La figure III.1.1.1 montre le processus d'électrolyse. Ce processus utilise l'électricité comme milieu conducteur et comme catalyseur métallique dans une pile à combustible [37]. En supplément, l'électrolyse nécessite donc une grande quantité d'énergie électrique [38]. En raison de la disponibilité d'électricité renouvelable excédentaire en grande quantité dans les réseaux de distribution d'électricité. Ce surplus était utilisé dans le procédé d'électrolyse de l'eau, puis l'électricité était stockée sous forme d'hydrogène [39]. D'autre part, la photocatalyse permet d'assainir les déchets liquides ou gazeux, et la possibilité de transformer ces déchets liquides en source d'énergie sous forme d'hydrogène.

La production d'hydrogène par photocatalyse suit généralement un mécanisme bifonctionnel. Couplage entre pile à combustible et production [40]. Cette production favorisera également la croissance économique, contribuera à la décarburation de l'industrie et augmentera la sécurité des approvisionnements énergétiques et des apports énergétiques d'hydrogène par photocatalyse, cela

permettrait d'évaluer la faisabilité d'un tel système pour des applications à faible consommation d'énergie.

III. 1.2 Les avantages et les défis de la production d'hydrogène à partir de l'eau

L'un des principaux avantages de l'hydrogène est qu'il s'agit de l'élément chimique le plus léger et le plus abondant de l'univers, car il constitue 75 % du volume de l'univers et existe sous forme moléculaire en entrant sous forme de liaison covalente dans la structure de l'eau et la plupart des composés organiques. De plus, l'hydrogène vert peut être une source d'énergie propre, contrairement aux combustibles fossiles qui émettent des polluants et des gaz à effet de serre lorsqu'ils sont brûlés pour produire de l'énergie. L'hydrogène vert ne produit que de la vapeur d'eau lorsqu'il est utilisé comme carburant. Si nous utilisons des énergies renouvelables pour produire de l'hydrogène, il n'y aura pas d'émissions directes. En supplément, une utilisation accrue de l'hydrogène entraînerait une diminution de la pollution. Dans l'industrie et les transports en particulier, en réduisant considérablement les émissions de gaz à effet de serre. Le véritable défi réside dans la manière d'obtenir et de stocker l'hydrogène vert, car il est connu pour être l'élément chimique le plus répandu dans l'univers, ses atomes entrant dans la composition de l'eau et des combustibles fossiles comme le charbon, le pétrole et le gaz naturel. L'hydrogène vert est extrait de l'eau en séparant l'hydrogène de l'oxygène à l'aide de l'électricité dans le cadre de ce que l'on appelle l'électrolyse.

Cette électricité ne provient souvent pas de sources d'énergie propres, mais de sources d'énergie à faibles émissions de carbone : telles que les barrages, la géothermie, les éoliennes, l'énergie solaire, l'énergie marine et l'énergie nucléaire. Mais l'objectif est de produire de l'hydrogène « vert » sans produire de gaz nocifs et polluants. La production d'électricité à base d'hydrogène se produit par la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène, et cela se produit soit de manière traditionnelle lors du processus de combustion, qui produit de la chaleur qui peut être convertie en énergie, soit de manière moderne grâce à la « pile à combustible ». Ce qui produit un peu de chaleur en échange d'une plus grande quantité d'électricité. L'électricité produite à partir de l'hydrogène présente une faiblesse majeure : la manière dont elle est stockée. Nous pouvons stocker l'hydrogène parce que nous savons comment modifier sa densité de différentes manières en utilisant la pression, mais le processus de stockage de l'hydrogène consomme beaucoup d'énergie. Un inconvénient de certaines nouvelles sources d'énergie renouvelables est qu'elles sont intermittentes et que nous devons stocker l'énergie qu'elles génèrent lorsqu'il y a du vent, du soleil, du courant ou des vagues pour une utilisation ultérieure si nécessaire. Cela nécessite d'énormes ressources de stockage.

III. 2 Les applications d'hydrogène

A noter que dans l'industrie l'hydrogène est considéré comme une matière première ou un gaz de procédé dans un large éventail d'applications. Nous mentionnons l'utilisation de l'hydrogène dans les moteurs à combustion interne et les véhicules à pile à combustible, car il peut constituer un moyen efficace de stocker de l'énergie provenant de sources renouvelables.

Les usages de l'hydrogène dépendent aujourd'hui de :

- **Transport**

Les voitures, trains, et bateaux à hydrogène sont des alternatives écologiques aux véhicules à moteur à combustion.

- **Stockage d'énergie**

Les piles à combustible permettent de stocker de grandes quantités d'énergie pour une utilisation ultérieure.

- **Production d'électricité**

Les piles à combustible peuvent être utilisées pour produire de l'électricité de manière propre et efficace.

IV. Conclusion

En résumé, nous avons étalé dans la première partie une revue générale sur l'effet magnétocalorique et la réfrigération magnétique. En effet, la réfrigération magnétique constitue une alternative à la technologie classique de production du froid. Elle est prometteuse et devrait permettre, tout en préservant l'environnement, de réaliser des systèmes compacts et à haute efficacité énergétique. La réfrigération magnétique est constituée de matériaux magnéto réfrigérants qui prennent une forme poreuse appelée régénérateur magnétique actif (AMR). Ce régénérateur a un rôle essentiel dans le processus de refroidissement (il contient des matériaux thermomagnétiques) en plus de son rôle dans le processus de renouvellement du refroidissement. Par conséquent, le matériau magnéto-réfrigérant à venir doit présenter un effet magnétocalorique élevé ; ce phénomène est lié au moment magnétique, mais également à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température, avec un effet magnétocalorique qui couvre une large plage de température.

D'autre part, dans la deuxième partie, nous avons présenté une idée sur les cellules photovoltaïques, les concepts de base de l'efficacité quantique et les propriétés photovoltaïques telles que le courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert.

Quant à la troisième partie, nous avons présenté les différents types d'hydrogène, qui sont l'hydrogène gris, bleu et vert. Nous avons ensuite évoqué la technologie de production d'hydrogène vert, qui consiste à casser les molécules d'eau à l'aide d'un courant électrique à travers un électrolyseur, pour en extraire l'hydrogène H_2. Cet hydrogène est donc considéré comme l'hydrogène vert ou renouvelable. Enfin, nous avons évoqué les avantages et les applications de cet hydrogène.

Références

[1] J. M. Abdulateef, K. Sopian, M. A. Alghoul & M. Y. Sulaiman. Review on solar-driven ejector refrigeration technologies. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13(6-7), 1338-1349. (2009).

[2] D. A. Selvaraj & K. Victor. Vapour absorption refrigeration system for rural cold storage: a comparative study. Environmental Science and Pollution Research, 28(26), 34248-34258. (2021).

[3] B. O. Bolaji & Z. Huan. Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerant–a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 18, 49-54. (2013).

[4] V. K. Pecharsky & K. A. Gschneidner Jr. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. Journal of magnetism and magnetic materials, 200(1-3), 44-56. (1999).

[5] J. R. Gómez, R. F. Garcia, A. D. M. Catoira & M. R. Gómez. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 17, 74-82. (2013).

[6] F. Drake, M. Purvis & J. Hunt. Meeting the environmental challenge: a case of win–win or lose–win? A study of the UK baking and refrigeration industries. Business Strategy and the Environment, 13(3), 172-186. (2004).

[7] W. Matizamhuka. The impact of magnetic materials in renewable energy-related technologies in the 21st century industrial revolution: The case of South Africa. Advances in Materials Science and Engineering, (2018).

[8] C. Dupuis. Matériaux à effet magnétocalorique géant et systèmes de réfrigération magnétique (Doctoral dissertation, Université de Grenoble). (2009).

[9] G. El Achkar, B. Bichat, S Colasson, A. Dianoux, T. Mazet, D. Maillet & A. Kheiri. Etude expérimentale de l'effet magnétocalorique d'un régénérateur magnétique actif fonctionnant à température ambiante. In Congrès Français de Thermique SFT 2015. (2015, April).

[10] E. Warburg. Magnetische untersuchungen. Annalen der Physik, 249(5), 141-164. (1881).

[11] P. Weiss & A. Piccard. Le phénomène magnétocalorique. J. Phys. Theor. Appl., 7(1), 103-109. (1917).

[12] P. Debye. Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur. Annalen der Physik, 386(25), 1154-1160. (1926).

[13] W. F. Giauque. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute. Journal of the American Chemical Society, 49(8), 1864-1870. (1927).

[14] A. M. Tishin, A. M., & Y. I. Spichkin. The magnetocaloric effect and its applications. CRC Press. (2016).

[15] J. Perlin. From space to earth: the story of solar electricity. Earthscan. (1999).

[16] R. J. Komp. Practical photovoltaics: electricity from solar cells (pp. xii-xiii). Ann Arbor, MI: aatec publications. (1995).

[17] J. Connolly, K. Fries, S. Biswas, C. Grant, K. Hwang, H. Kang & D. Motabar. Laminar Free Convection from a Vertically-Oriented Concentrated Photovoltaic Cell with Uniform Surface Heat Flux (Doctoral dissertation). (2013).

[18] P. A. Iles. Evolution of space solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 68(1), 1-13. (2001).

[19] M. A. Green, J. Zhao, A. Wang & S. R. Wenham. Progress and outlook for high-efficiency crystalline silicon solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 65(1-4), 9-16. (2001).

[20] T. Saga. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. npg asia materials, 2(3), 96-102. (2010).

[21] N. Hernandez-Como & A. Morales-Acevedo. Simulation of hetero-junction silicon solar cells with AMPS-1D. Solar Energy Materials and Solar Cells, 94(1), 62-67. (2010).

[22] E. Płaczek-Popko. Top PV market solar cells 2016. Opto-Electronics Review, 25(2), 55-64. (2017).

[23] M. Edoff. Thin film solar cells: research in an industrial perspective. Ambio, 41(2), 112-118. (2012).

[24] G. Chen, J. Chen, W. Pei, Y. Lu, Q. Zhang, Q. Zhang & Y. He. Bismuth ferrite materials for solar cells: current status and prospects. Materials Research Bulletin, 110, 39-49. (2019).

[25] O. Ceballos-Sanchez, A. Sanchez-Martinez, F. J. Flores-Ruiz, A. M. Huerta-Flores, L. M. Torres-Martínez, R. Ruelas & M. García-Guaderrama, M. Study of $BiFeO_3$ thin film obtained by a simple chemical method for the heterojunction-type solar cell design. Journal of Alloys and Compounds, 832, 154923. (2020).

[26] S. Y. Yang, L. W. Martin, S. J. Byrnes, T. E. Conry, S. R. Basu, D. Paran & R. Ramesh. Photovoltaic effects in $BiFeO_3$. Applied Physics Letters, 95(6), 062909. (2009).

[27] D. Tiwari, D. J. Fermin, T. K. Chaudhuri & A. Ray. Solution processed bismuth ferrite thin films for all-oxide solar photovoltaics. The Journal of Physical Chemistry C, 119(11), 5872-5877. (2015).

[28] W. Ji, K. Yao & Y. C. Liang. Evidence of bulk photovoltaic effect and large tensor coefficient in ferroelectric $BiFeO_3$ thin films. Physical Review B, 84(9), 094115. (2011).

[29] A. S. Poghossian, H. V. Abovian, P. B. Avakian, S. H. Mkrtchian & V. M. Haroutunian. Bismuth ferrites: New materials for semiconductor gas sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 4(3-4), 545-549. (1991).

[30] W. El-Huni. Modélisation de cellules solaires multi-tandem bas coût et très haut rendement à base de nitrures des éléments III-V (Doctoral dissertation, Université Paris Saclay (COmUE)). (2016).

[31] S. R. Ahmad. A brief history of light. Nanotechnology Perceptions, 18(1), 5-15. (2022)

[32] O. Saket. Caractérisation électrique de nanofils de semi-conducteurs III-V pour des applications photovoltaïques (Doctoral dissertation, université Paris-Saclay). (2020).

[33] S. AOUFI. Modélisation et commande d'un système de pompage photovoltaïque (Doctoral dissertation). (2015)

[34] C. Park, M. Koo, J. Woo, B. I. Hong & J. Shin. Economic valuation of green hydrogen charging compared to gray hydrogen charging: The case of South Korea. International Journal of Hydrogen Energy, 47(32), 14393-14403. (2022).

[35] M. Steinberg & H. C. Cheng. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. International Journal of Hydrogen Energy, 14(11), 797-820. (1989).

[36] P. Nikolaidis & A. Poullikkas. A comparative overview of hydrogen production processes. Renewable and sustainable energy reviews, 67, 597-611. (2017).

[37] H. L. Yip, A. Srna, A. C. Y. Yuen, S. Kook, R. A. Taylor, G. H. Yeoh & Q. N. Chan. A review of hydrogen direct injection for internal combustion engines: towards carbon-free combustion. applied sciences, 9(22), 4842. (2019).

[38] C. M. Kalamaras & A. M. Efstathiou. Hydrogen production technologies: current state and future developments. In Conference papers in science (Vol. 2013). Hindawi. (2013).

[39] V. Uusitalo, S. Väisänen, E. Inkeri & R. Soukka. Potential for greenhouse gas emission reductions using surplus electricity in hydrogen, methane and methanol production via electrolysis. Energy conversion and management, 134, 125-134. (2017).

[40] P. D. Vaidya & A. E. Rodrigues. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. Chemical Engineering Journal, 117(1), 39-49. (2006).

Chapitre 3

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation Monte Carlo

I. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comprendre les propriétés physiques telles que : structurales, électroniques, thermoélectriques, ferroélectriques, photovoltaïques, photocatalytiques, optiques magnétiques et l'effet magnétocalorique sont importants en physique du solide [1]. Car, grâce à ces propriétés, il est possible d'interpréter des mesures expérimentales, de prédire de nouveaux effets et de créer de nouveaux matériaux aux propriétés physiques optimales. D'autre part, les propriétés physiques dépendent fortement de la structure électronique d'un système solide formé par le déplacement d'électrons légers et de noyaux lourds. La mécanique quantique fournit un cadre à cette étude de sorte que la description des systèmes au microscope sont obtenues en étudiant les propriétés microscopiques de tous les atomes qui composent les objets massifs. Cela se fait en s'appuyant sur la résolution de l'équation de Schrödinger. En revanche, l'équation de Schrödinger peut être résolue analytiquement pour deux particules et numériquement pour quelques particules, mais pour un matériau pouvant contenir environ ~10^{23} particules, l'équation devient plus compliquée et difficile à résoudre (comme Le montre la figure I.1) l'équation du système est :

$$H\Psi(r_1, r_2, ..., r_N) = E\Psi(r_1, r_2, ..., r_N) \quad \text{(I.1)}$$

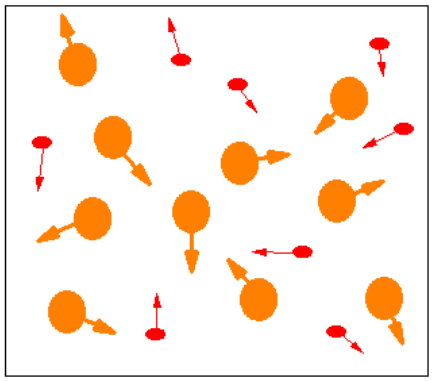


Figure I.1 : Système réel ou les noyaux et les électrons sont en mouvement

Dans cette situation, pour donner une description complète du système quantique à N électrons, il est essentiel de calculer la fonction d'onde correspondante : (r_1, r_2 …. r_N). Par conséquent, il est donc nécessaire de rechercher d'autres formes qui tentant de mieux décrire les propriétés du système, d'où la naissance de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Comme le montre la figure I.2, la difficulté des n corps n'a pas disparu mais il se trouve dans la détermination de l'énergie d'échange et de corrélation du système. L'équation du système est l'équation de Schrödinger, à laquelle nous avons ajouté le potentiel d'échange et de corrélation.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\right]\Psi_a = \varepsilon_a \Psi_a \text{ (I.2)}$$

Dans la partie suivante, nous tenterons de suivre le cheminement des diverses approximations qui ont conduit à la formulation et à la mise en place de la théorie fonctionnelle de la densité électronique (DFT).

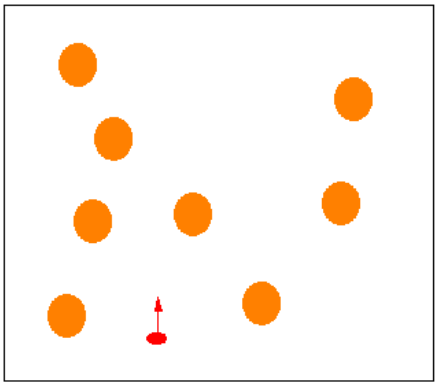


Figure I.2 : Système considéré pour la DFT : un seul électron en mouvement dans un champ crée par des noyaux immobiles et par la distribution des charges induite par les autres électrons.

I. 1 Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués d'électrons et de noyaux distribués. Cette distribution électronique est bien structurée dans l'espace, d'où appellation **: La structure électronique**. Le problème fondamental de la physique des matériaux est de comprendre cette structure électronique qui est l'origine de ses propriétés physiques et chimiques. En revanche, au fil de l'histoire, il a été prouvé que la mécanique classique n'est pas suffisante et qu'il faut recourir à la mécanique quantique, qui repose sur la solution de l'équation de Schrödinger qui se présente sous la forme :

$$H\Psi = E\Psi \qquad \text{(I.3)}$$

D'autre part, l'hamiltonien H d'un système avec N électrons et M noyaux correspond à la somme des différentes contributions énergétiques à l'énergie totale :

- **Énergies cinétiques (électrons et noyaux)**
- **Les énergies potentielles comprennent les électrons-noyaux, les noyaux-noyaux et les électrons.**

La valeur de l'opérateur Hamiltonien pour cette énergie totale est :

$$H = T_{él} + T_{noy} + V_{noy+noy} + V_{noy-él} + V_{él-él} \quad \text{(I.4)}$$

Soit :

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{M}\nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{M}\frac{Z_\alpha}{r_{\alpha\beta}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\beta>\alpha}^{M}\frac{1}{r_{\alpha\beta}} \quad \text{(I.5)}$$

Afin de faciliter l'écriture, nous avons établi e = me = ħ = 1. Zα, où Zα est la charge nucléaire, et r_{ij} et $r_{\alpha\beta}$ sont respectivement les positions des électrons et des noyaux.

Cet Hamiltonien dépend de (N + M) particules en interaction et la première approximation peut être appliquée en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux. La masse du noyau est bien supérieure à la masse de l'électron, donc le mouvement des noyaux peut être négligés, c'est-à-dire que le noyau sera considéré comme stationnaire. Cette approximation s'appelle **« approximation de Born-Oppenheimer ».** Évidemment, quand les noyaux sont stationnaires, la distance entre les noyaux ne change pas et donc l'interaction coulombienne de nature répulsive entre les noyaux reste constante. On passera ensuite du problème à N électrons + M noyaux au problème de N électrons plongés dans un potentiel extérieur correspondant à l'interaction des noyau-noyau. Par conséquent, L'hamiltonien ne contient désormais que des contributions monoélectroniques :

$$H = T_{él} + V_{noy-él} + V_{él-él} \quad \text{(I.6)}$$

I. 2 Résolution de l'équation de Schrödinger

Pour approcher les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde du spectre discret, il y a deux approches possibles pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

- La méthode de perturbation ;
- La méthode variationnelle.

La méthode variationnelle est très générale, est utilisée à chaque fois que l'équation à résoudre s'y prête. Son efficacité dépend de la qualité de la fonction d'onde d'essai choisie. Elle est

particulièrement adaptée au calcul de l'énergie fondamentale du système. La nature fermionique des particules que nous allons traiter dans l'hamiltonien est donc prise en compte, ce qui nous amène à prendre en compte l'antisymétrie de la fonction d'onde du système. En d'autres termes, cette fonction d'onde doit prendre en considération non seulement l'état du spin (on le notera σ), mais également modifier son signe si les coordonnées de deux particules sont commutées :

$$\Psi(...r_i\sigma_i...r_j\sigma_j...) = -\Psi(...r_j\sigma_j...r_i\sigma_i...) \qquad \text{(I.7)}$$

Cela se fait en développant $\Psi(r_1\sigma_1...r_N\sigma_N)$ dans une base qu'on écrit sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(r_1\sigma_1...r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1\sigma_1) & \varphi_2(r_1\sigma_1) & ... & \varphi_N(r_1\sigma_1) \\ ' & ' & & ' \\ ' & ' & & ' \\ \varphi_1(r_N\sigma_N) & \varphi_2(r_N\sigma_N) & ... & \varphi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \qquad \text{(I.8)}$$

Où le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation. La valeur totale de l'énergie du système est :

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi \| \Psi \rangle} \qquad \text{(I.9)}$$

Cette approche qui présente le système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde est connue sous le nom d'approche de Hartree-Fock ou de Hartree-Fock-Dirac [2,3]. Dans cette situation, l'approche variationnelle peut être illustrée par l'inégalité suivante.

$$E_0 \leq \frac{\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} \| \tilde{\Psi} \rangle} \qquad \text{(I.10)}$$

En prenant E_0 comme énergie de l'état fondamental, cette inégalité démontre que l'utilisation d'une fonction d'onde d'essai adéquate permet de réduire l'énergie du système à un minimum égal à l'énergie E_0, une condition essentielle pour trouver l'optimum de l'équation (10) :

$$\delta E[\tilde{\Psi}] \equiv \delta\left(\frac{\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} \| \tilde{\Psi} \rangle} \right) = 0 \qquad \text{(I.11)}$$

L'équation de Schrödinger peut être résolue comme le système d'équations (10) à l'aide des méthodes d'analyse numérique. La méthode Hartree-Fock résout l'équation de Schrödinger dans un

espace de configuration avec seulement 3N variables où la fonction d'onde est définie. D'où une limitation majeure pour les systèmes de grandes dimensions et de complexité élevée. Par conséquent, DFT permet de résoudre ces types de systèmes d'une manière plus efficace.

I. 3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la matière condensée, il est rare d'utiliser des approximations directes pour la fonction d'onde. Il ne s'agit que de diminuer le nombre de degrés de liberté du problème sans modifier l'hamiltonien initial. Il s'agit de la théorie des techniques ab Initio qui reposent sur la DFT, qui font appel à la densité électronique comme variable plutôt que à la fonction d'onde.

I. 3.1 Formalisme de la DFT

Comme son nom l'indique, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur l'idée que l'énergie totale d'un système quelconque est une fonction de la densité de charge électronique ρ(r). Par conséquent, afin de déterminer l'énergie de l'état fondamental, il est nécessaire de personnaliser la densité électronique au sein d'un cycle auto-cohérent (en anglais : Self Consistent Cycle) pour réduire l'énergie totale en respectant le principe de la variation. En 1926 et 1928, Thomas et Fermi introduisirent pour la première fois le concept de fonctionnelle de densité d'énergie totale. Après cela, le théoricien Walter Kohn [4,5] a remporté le prix Nobel de chimie en 1998 avec John Poppel pour son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) proposèrent une formule rigoureuse, sans aucune approximation, pour le calcul des contributions énergétiques à l'énergie totale.

Il se compose de ces deux théories suivantes :

- **Théorème 1** : Lorsqu'un système est dans un état non dégénéré $|\Psi\rangle$, le potentiel extérieur V(r) est une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ(r) à une constante additive qui est proche ;
- **Théorème 2** : Une fois que le potentiel V(r) est établi, la densité adéquate de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale du système.

Ces deux théorèmes suggèrent que l'énergie totale est univoque avec la densité électronique de l'état fondamental.

❖ **Preuve du Théorème 1.**

Résonnons par l'absurde, soit V'(r) un potentiel extérieur différent de V(r) dont l'état fondamental correspondant est $|\Psi'\rangle$ mais donnant lieu à une même densité électronique ρ(r). L'hamiltonien du système s'écrit :

$$\hat{H}' = T + V' + U = \hat{H} + V' - V \qquad \text{(I.12)}$$

Puisque l'énergie de l'état fondamentale est minimale :

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle \qquad \text{(I.13)}$$

Donc :

$$E' < \langle \Psi | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V} | \Psi \rangle = E + \langle \Psi | \hat{V}' - \hat{V} | \Psi \rangle = E + \int (\hat{V}' - \hat{V}) \rho(r) dr \quad \text{(I.14)}$$

D'autre part, on peut écrire :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle$$

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{V}' + \hat{V} | \Psi \rangle = E' + \int (\hat{V} - \hat{V}') \rho(r) dr \quad \text{(I.15)}$$

La somme (14) et (15) donne E + E' < E + E' : contradiction.

- **Preuve du Théorème 2.**

L'énergie totale fonctionnelle de l'état $|\Psi'\rangle$ s'écrit :

$$E[\Psi'] = \langle \Psi' | \hat{V}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} | \Psi' \rangle \qquad \text{(I.16)}$$

Cette énergie admet un minimum pour un ket $|\Psi\rangle$ de l'état fondamental en vertu du principe variationel :

$$E[\Psi] < E[\Psi'] \quad \text{(I.17)}$$

Si on pose ρ(r) comme étant la densité électronique associée à (V, Ψ) et ρ'(r) celle associée à (V', Ψ'), on a :

$$E[\Psi'] = F_{HK}[\rho'] + \int V(r) \rho'(r) dr > E[\Psi] = F_{HK}[\rho] + \int V(r) \rho(r) dr \quad \text{(I.18)}$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle \quad \text{et} \quad F_{HK}[\rho'] = \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} | \Psi' \rangle$$

Cela veut dire tout simplement que : E [ρ'] > E [ρ].

L'utilisation du théorème de Hohenberg et Kohn a été limitée (par hypothèse) aux systèmes d'états non dégénérés, tandis que M. Levy a étendu son utilisation aux systèmes de spins polarisés et

d'états dégénérés [6-8]. Par la suite, U. von Barth et L. Hedin [9] ont démontré que la correspondance bijective entre la densité et le potentiel externe n'est pas obtenue lors d'une dégénérescence due au spin. Il est important de souligner que même le nombre de particules N est une simple fonction de la densité électronique :

$$N[\rho] = \int \rho(r)dr = N \quad \text{(I.19)}$$

Hohenberg et Kohn démontrent également dans leur article que la relation (I.19) est une condition nécessaire pour que ρ(r) soit la densité électronique précise de l'état fondamental.

I. 3.2 Les équations de Kohn et Sham

Au cours de diverses études sur l'énergie totale du système, nous avons introduit une nouvelle fonctionnelle F_{HK} en combinant deux termes ($T_{e\text{-}}$ et $V_{e\text{-}e}$), qui sont également des fonctionnelles de la densité. Cependant, on ne connaît pas leurs formes d'analyse. Ce problème a été abordé par Kohn et Sham en 1965 de la même façon que l'expression précise de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree) [5]. Ils ont présenté une idée d'un système fictif d'électrons sans interaction avec la même densité ρ(r) qu'un système d'électrons en interaction. En utilisant ce système de référence, il est donc envisageable d'exprimer de manière précise l'énergie cinétique du système « N électrons non interagissants » en utilisant une fonctionnelle de la densité ρ(r). Nous réécrivons le problème sous la forme de trois équations interconnectées, les équations de Kohn et Sham :

- La première équation décrite le potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$v^{eff}[\rho(r)] = v^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr + v_{xc}[\rho(r)] \quad \text{(I.20)}$$

- La deuxième équation utilise ce potentiel effectif de l'équation de Schrödinger mono-électroniques afin d'obtenir les φi.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad \text{(I.21)}$$

- La troisième équation montre comment obtenir la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\rho(r) = \sum |\varphi_i(r)|^2 \quad \text{(I.22)}$$

En raison de l'interdépendance de ces trois équations, elles doivent être traité de manière cohérente. Les résultats du formalisme de Kohn et Sham nous conduisent aux trois équations qui

fournissent le potentiel effectif (équation I.20), les fonctions d'onde mono-électroniques (équation I.21) et la densité électronique (équation I.22). Il est courant d'utiliser une base pour représenter la densité électronique ρ(r), le potentiel V(r) et les orbitales de Kohn et Sham $\varphi_i(\mathbf{r})$ lors de la résolution. Cette représentation serait grandement simplifiée dans le cas d'un système périodique. La décision nécessite généralement l'utilisation d'une base pour représenter la densité électronique ρ(r), le potentiel V(r) et notamment les orbitales de Kohn et Sham φi(r). Dans le cas du système périodique, cette représentation serait grandement simplifiée.

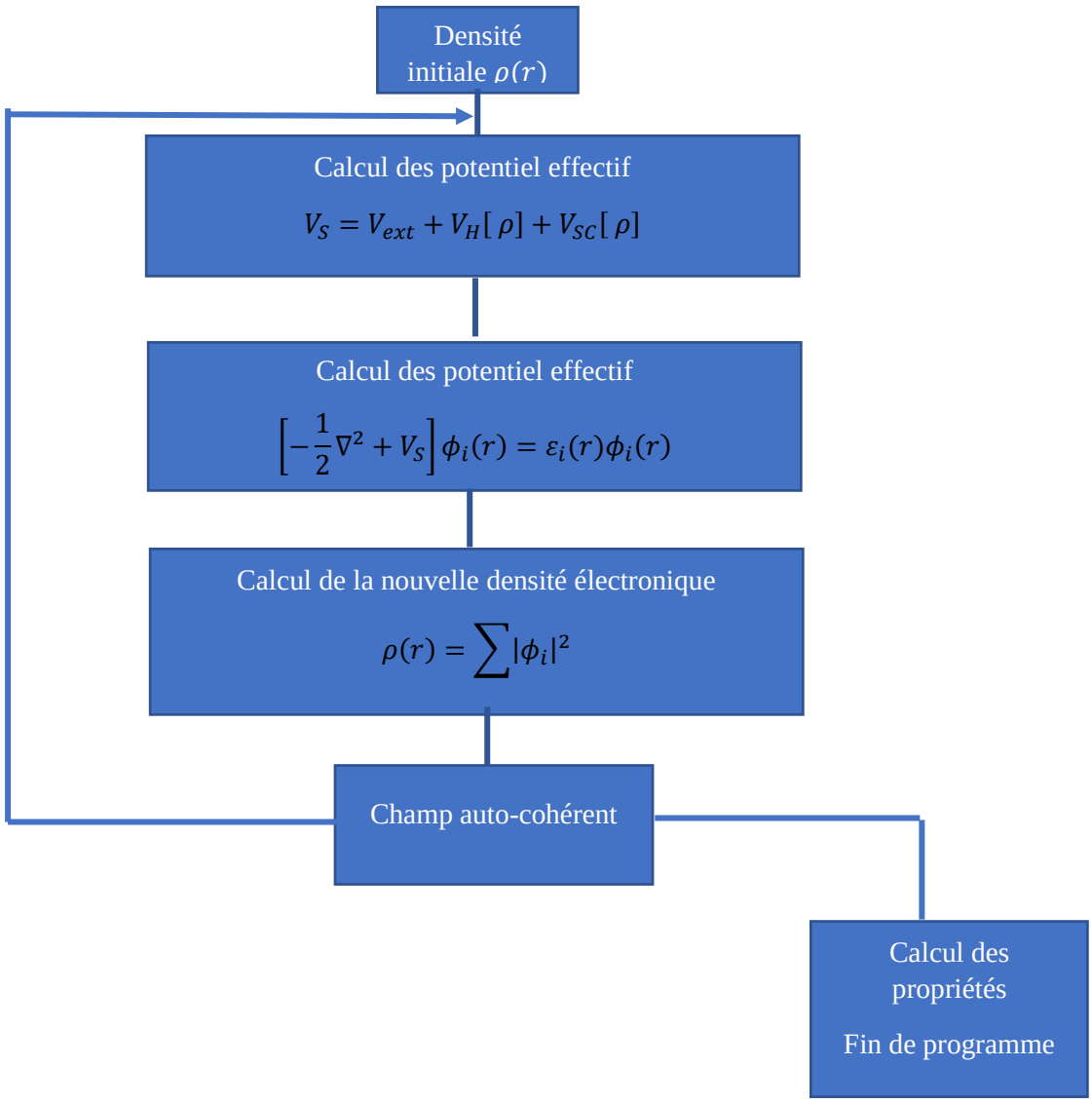


Figure I. 3.2.1 : Processus itératif auto-cohérent de la résolution des équations de Kohn-Sham dans l'approche de la fonctionnelle de densité (DFT)

En général, le processus de résolution est itératif en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent. Comme le montre la figure I. 3.2.1, ce cycle itératif est résumé en cinq principales étapes, qui sont les suivantes :

- 1ère étape : Calcul de la densité initiale ρ_{int} ;

Cette densité n'est que la somme sut toutes les densités atomiques du cristal étudié

$$\rho_i = \sum_{at} \rho_{at} \quad (I.23)$$

- 2éme étape : Calcul de potentiel V_{eff};
- 3éme étape : Construire l'hamiltonien H ;
- 4éme étape : Génération de la densité suivante ρ_{i+1} ;
- 5éme étape : Répétition de la procédure itérative.

Une fois obtenue, la densité ρ_i^{sor} sortante sera mélangé avec la densité d'entrée ρ_i^{ent} pour donner une nouvelle densité d'entrée ρ_{i+1}^{ent} selon la formule :

$$\rho_{i+1}^{ent} = (1-\alpha)\rho_{i+1}^{ent} + \alpha\rho_i^{sor} \text{ (I.24)}$$

Où α : Paramètre de mélanger.

Le cycle se répète de la même manière jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

I. 4 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Au stade des équations de Kohn-Sham, la théorie de la fonctionnelle de la densité est assez précise, car la densité électronique qui réduit l'énergie totale est précisément la densité du système de N électrons en interaction. Par la suite, on a progressivement réduit la partie inconnue de la fonctionnelle E[ρ] à la fonctionnelle universelle F_{HK}[ρ] et enfin à l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc}[ρ].

La théorie de la fonctionnelle de la densité en est au stade des équations de Kohn-Sham, ce qui est assez précis puisque la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Ensuite, la fonction inconnue E[ρ] a été progressivement réduite à la fonction universelle F_{HK}[ρ] et enfin à l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc}[ρ].

En réalité, les électrons, qui sont des fermions (spin demi-entier), opèrent de manière collective en suivant deux principes fondamentaux :

- **1er principe** : « principe d'exclusion de Pauli » : Il n'est pas possible de trouver deux électrons ayant le même état de spin dans la même région de l'espace.
- **2ème principe :** deux électrons avec des moments de spin opposés peuvent s'apparier et occuper ainsi la même zone d'espace.

En revanche, les interactions entre les électroniques sont purement quantiques et doivent être considérées en termes d'Exc. La partie échange représente le gain en énergie coulombienne, qui est déterminé par le principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin).

Alors que la corrélation correspond au bon équilibre entre le gain d'énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lors de la séparation de deux électrons d'états de spin différents [10]. L'approximation est basée sur la plus faible contribution à l'énergie totale, ce qui signifie que l'échange est l'effet prédominant dans E_{xc} ($E_c \approx 10\ \% E_x$) [11].

Il convient de souligner que les diverses interactions entre les électrons peuvent être classées en trois catégories :

- L'effet d'échange, exclu la charge de l'électron, ce qui conduit à l'antisymétrie de la fonction d'onde.
- L'effet de la corrélation de coulomb, qui est causé par la charge de l'électron. Il correspond à la répulsion des électrons et indépendante du spin.
- Le troisième effet vient du fait que la fonction d'onde électronique est formulée en termes de particules indépendantes, ce qui devrait conduire à un calcul correct du nombre de paires d'électrons.

I. 4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est apparue lorsque Kohn et Sham ont traité le terme d'échange et de corrélation. Selon cette approximation, le potentiel d'échange et de corrélation est perçu comme une quantité locale qui n'est pas influencée par les fluctuations de la densité spatiale. Elle est définie par le point r et est faiblement influencée par les fluctuations de la densité autour de ce point r [12,13]. De plus, au point r auquel correspond la densité ρ(r), il y aura un potentiel d'échange et de corrélation similaires pour le gaz d'électrons de même densité ρ(r).

En fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule, on peut évaluer l'énergie d'échange et de corrélation.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]d^3r \qquad \text{(I.25)}$$

Pour les systèmes à spin polarisé, l'énergie totale s'écrit :

$$E = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \qquad \text{(I.26)}$$

Correspondant à l'énergie totale fonctionnelle de la densité électronique de spin-up (ρ↑) et de la densité électronique de spin-down (ρ↓). Par conséquent, le terme d'énergie d'échange et de corrélation dépend également des deux densités qui donnent naissance à la LSDA :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}]=\int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r),\rho_{\downarrow}(r)]d^{3}r \quad \text{(I.27)}$$

avec

$$\varepsilon_{xc}=\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] \quad \text{(I.28)}$$

On peut exprimer cette énergie sous la forme de deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}=\varepsilon_{x}[\rho]+\varepsilon_{c}[\rho] \quad \text{(I.29)}$$

Tel que ε_x est l'énergie d'échange et ε_c l'énergie de corrélation.

Par ailleurs, dans l'approximation de la densité locale (LDA), les potentiels d'échange et de corrélation sont linéaires. Il faut donc les calculer dans l'espace réel. La méthode est présentée dans le schéma de la figure I.4.1.1, et on obtient directement la représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel en utilisant la transformée de Fourier [15-16]. La formule de Wigner [18] a été employée par L.F. Mattheiss et D.R. Hamann [17] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc}=-\rho^{1/3}\left[0.984+\frac{0.943656+8.8963\rho^{1/3}}{\left(1+12.57\rho^{1/3}\right)^{2}}\right] \quad \text{(I.30)}$$

Dans les sphères, on utilise la même méthode avec des valeurs différentes de ρ des potentiels à symétrie sphérique. En considération de l'existence du spin de l'électron dans l'expression fonctionnelle, l'approximation LDA doit être élargie à l'approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA= Local Spin Density Approximation). La LSDA décrit correctement les systèmes dans lesquels la densité électronique varie légèrement comme dans le cas des métaux alcalins. Toutefois, les résultats ne sont pas aussi concluants pour les isolants et les systèmes semi-conducteurs, en particulier en ce qui concerne la valeur de la bande de gap, un inconvénient connu du LDA [19-20]. De plus, les systèmes dans lesquels le LSDA est particulièrement insuffisant sont des systèmes avec des électrons fortement corrèles. Ces erreurs l'ont rendu très célèbre et ont généré de nouvelles idées pour son amélioration, issues du modèle de gaz électronique homogène. Pour définir l'inhomogénéité de la densité électronique, nous recourons à une deuxième approximation qui prend en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

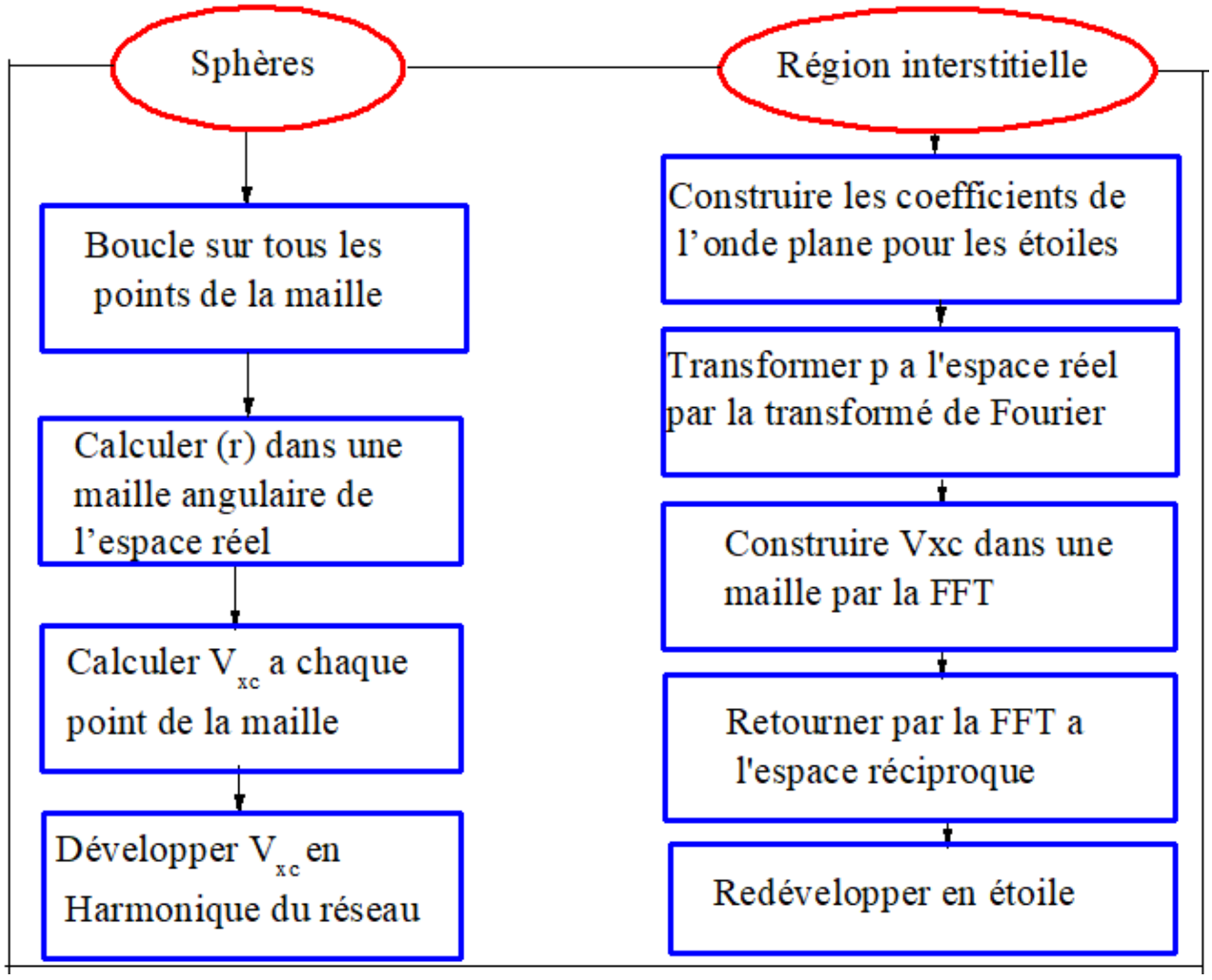


Figure I.4.1.1 : Diagramme de détermination du potentiel d'échange et de corrélation

I. 4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation de la densité locale LDA est basée sur un modèle du gaz d'électrons ce qui signifie que la densité électronique uniforme c-à-d la densité varie lentement en fonction de position. Bien que les systèmes atomiques ou moléculaires soient très différents d'un gaz d'électrons homogènes, nous pouvons donc considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes. Cela signifie que la densité électronique a une variation spatiale. Par la suite, l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), qui illustre le modèle LDA en prenant en considération le spin. Ensuite, l'approche GGA (approximation généralisée du gradient) est une approche plus approfondie de l'interaction échange-corrélation, qui tient compte de la variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité ainsi que de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première).

En général, on peut définir l'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation GGA comme suit :

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

Différentes paramétrisations permettent d'obtenir l'approximation GGA, notamment celle de J. P. Perdew et al. [21-25]. Considérons le cas du fer : En opposition à l'expérience, l'approximation LSDA a révélé que le fcc-Fe non magnétique présentait une énergie totale inférieure à celle du bcc-Fe ferromagnétique. Le calcul GGA effectué par P. Bagno et al. [26] a obtenu un résultat précis. Les chimistes théoriciens se sont intéressés à l'utilisation des calculs DFT-GGA pour étudier les propriétés physiques des macromolécules à la place de la méthode traditionnelle Hartree-Fock (HF) en raison de l'amélioration de la précision de l'approximation GGA sur l'énergie totale [27]. En supplément, P. Dufec et al. ont également prouvé que l'approximation GGA peut en partie résoudre un autre problème bien connu de l'approximation LSDA qui concerne quelques solides antiferromagnétiques (AFM) [28-29]. Par exemple, CoO a été déterminé expérimentalement et s'est révélé être un isolant. En utilisant l'approximation LSDA, il a été montré que CoO a un caractère métallique. Alors que l'approche GGA montre que CoO présente un caractère isolant, l'approximation GGA a obtenu des résultats satisfaisants et cohérents avec ceux montrés expérimentalement car elle améliore les corrélations angulaires en fonction des polarisations des orbitales, conduisant à un éclatement des bandes expliquant le phénomène isolant.

Finalement, nous arrivons à la conclusion que l'approximation GGA offre de meilleurs résultats que l'approximation LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes d'équilibre et le coefficient d'incompressibilité.

I. 5 Méthodes de calcul

Différentes méthodes sont utilisées pour résoudre les équations de la DFT. Leur point commun réside dans la résolution des équations de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Ces méthodes se distinguent par la manière dont le potentiel est utilisé et par les fonctions d'onde utilisées comme base. En effet, il existe deux catégories de méthodes :

- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) se distingue par sa précision. Cette méthode a été créée par Andersen et est essentiellement une amélioration de la méthode appelée "ondes planes augmentées"(APW) développée par Slater. C'est la méthode sur laquelle nous nous sommes appuyés pour étudier tous les composés que nous avons publiés dans divers journaux indexés internationales. Le code WIEN2k développé

par Blaha et Schwarz depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne. Il est utilisé pour mettre en œuvre la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

- La méthode des pseudo-potentiels (ondes planes).

I.5.1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Andersen [30] a développé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW (linearized augmented plane wave), qui est en réalité une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater [31-35]. Afin de mieux appréhender la méthode LAPW, il est essentiel de connaître d'abord les principes fondamentaux de la méthode APW, dont elle découle.

I.5.1.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées (APW) a été développée par J. C. Slater en 1937 [33], où il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Dans ce calcul, la maille unitaire est subdivisée en deux zones. La région proche des noyaux atomiques est la première, où le potentiel et la fonction d'onde sont semblables à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire qu'ils sont très différents. Dans cette zone, connue sous le nom de (S), composée de sphères atomiques de rayon rs, le potentiel est de type sphérique et les fonctions d'onde sont des fonctions radiales, qui sont des solutions de l'équation radiale. La région interstitielle, connue sous le nom de (I), est la deuxième région où le potentiel est considéré comme constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(r) & r\epsilon(S) \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r\epsilon(I) \end{cases} \quad (I.32)$$

Où C_G et $A_{l,\mathrm{m}}$ sont les coefficients du développement, Ω est le volume de la cellule unitaire, $Y_{l,\mathrm{m}}(r)$ sont les harmoniques sphériques et $U_{l,\mathrm{m}}(r)$ la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui est donnée par:

$$\left\{\frac{d}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \mathrm{V(r)} - E_l\right\} r U_l(r) = 0 \ (I.33)$$

Où V(r) est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel Muffin-Tin) et E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales de cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur de la sphère. L'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère [34], comme illustré dans l'équation de Schrödinger ci-dessous :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2\frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1\frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (I.34$$

Telles que U_1 et U_2 des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2. Le recouvrement est réalisé en intégrant différentes parties de cette équation.

Selon Slater, les ondes planes sont des résultats de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, c'est-à-dire dans la région interstitielle, tandis que les fonctions radiales sont des résultats dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur propre. Ce calcul est extrêmement satisfaisant pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais il n'est pas applicable aux matériaux asymétriques.

Afin de garantir la continuité de la fonction (r) à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes de la région interstitielle. On exprime donc ces coefficients de la manière suivante :

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}}\,U_1(R_{MT})}\sum_G C_G j_l(|K+G|\,R_{MT})Y^*_{l,m}\left(\vec{K}+\vec{G}\right) \quad (I.35)$$

L'origine est située au centre de la sphère de rayon R_{MT}, et ainsi les coefficients sont exprimés en fonction des coefficients des ondes planes C_G. On désigne les paramètres d'énergie E_l sous le nom de coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions d'indice G sont donc compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, ce qui donne lieu à des ondes planes augmentées APW. Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger exclusivement pour les énergies E_l. Par conséquent, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G, ce qui implique que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il faut traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Ce qui pose problème avec la méthode APW, c'est que le dénominateur de la fonction $U_l(R_{MT})$, le paramètre E_l qui peut prendre la valeur zéro à la surface de la sphère MT, ce qui entraîne une séparation entre les fonctions radiales et les fonctions d'onde plane. Afin de trouver une solution à ce problème, diverses modifications ont été apportées à la méthode APW, dont les plus courantes sont celles de Koelling [36] et Andersen [30]. La modification d'Andersen consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères en utilisant une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E.

Soit : $\dot{U}_l = \frac{dU_l}{dE_l}$, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW

I. 5.1.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

L'équipe de Schwarz a développé la méthode appelée « Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) » [37-38]. Comme mentionné précédemment, cette méthode correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater en introduisant des bases spécifiquement conçues pour répondre au problème.

On utilise cette méthode pour résoudre les équations de Kohn-Sham de manière auto-cohérente dans deux régions sélectionnées de la maille élémentaire :

- ✓ **La région I** est caractérisée par des sphères atomiques non recouvertes, de rayon Rmt (mt = muffin tin), où une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires est utilisée.
- ✓ **La région II** correspond à la région interstitielle entre les sphères. C'est une expansion d'ondes planes qui est décrite.

Les deux types de région sont illustrés schématiquement dans la figure I.5.1.1. Un paramètre de « **cut-off** » Rmt ×Kmax est utilisé pour contrôler la convergence de cette base, qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (Rmt) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes. Par ailleurs, cette méthode offre la possibilité de prendre en compte un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se limite pas à la composante sphérique. En revanche, les autres techniques font usage de pseudo-potentiels, les électrons du cœur sont inclus dans le calcul. Une description précise des fonctions d'onde près du noyau est ainsi obtenue.

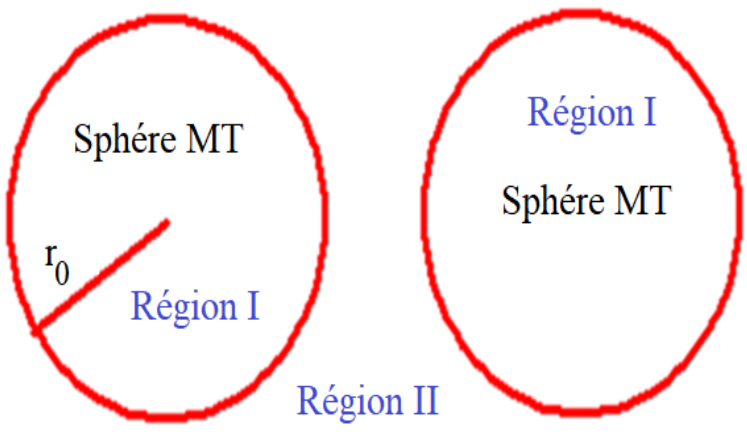


Figure I.5.1.1 : Schéma illustrée la distribution de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle. Le rayon de la sphère muffin-tin est représenté par r_0.

Après que les fonctions de base et leurs dérivés ont été transformés en fonctions radiales à énergie E_l fixe, on se retrouve devant un schéma plus souple et plus précis de la structure de bande des solides, appelé méthode LAPW. Ainsi, après l'amélioration de la linéarisation introduite par Andersen, la LAPW a connu un succès considérable. On mentionne désormais quelques principes de la LAPW, dont les détails sont disponibles dans l'ouvrage de D. Singh [21].

À l'intérieur de la sphère atomique MT, En utilisant la méthode LAPW, les fonctions d'ondes sont représentées par la combinaison linéaire des solutions radiales $U_l(r)Y_{l,m}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}(r)\ Y_{l,m}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U sont définies selon l'équation (I. 34) de la méthode APW, tandis que les fonctions dérivées U' doivent répondre à la condition suivante :

$$\left\{-\frac{d}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+\mathrm{V(r)}-E_l\right\}r\dot{U}_l(r)=U_l(r)\ (I.36)$$

Les LAPWs représentent des ondes planes qui se trouvent dans la zone interstitielle de la cellule unitaire et qui atteignent les fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères, à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la frontière. C'est parce qu'il n'y a pas d'approximation de forme dans cette méthode est souvent appelé le « tout potentiel LAPW » (full potential FP-LAPW). Les fonctions d'onde ainsi élevées sont les fonctions fondamentales de la méthode FP-LAPW.

$$\varphi(r)=\begin{cases}\sum_{lm}\left[A_{lm}U_l(r)+B_{lm}\dot{U}_l(r)\right]Y_{l,m}(r) & r\epsilon(S)\\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r\epsilon(I)\end{cases}\qquad (I.37)$$

Où les coefficients Blm correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$ sont de même nature que les coefficients A_{lm}.

Selon la méthode APW, les fonctions LAPW sont des ondes planes qui se produisent exclusivement dans la région interstitielle. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW se révèlent plus appropriées que les fonctions APW. En effet, si El diffère un peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW composées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, il est possible de développer la fonction U_l en fonction de sa dérivée et de l'énergie E.

$$(E,r)=(E_l,r)+(E-E_l)(E,r)+0(E-E_l)^2\ (I.38)$$

Où $0(E-E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

En utilisant cette procédure, la méthode LAPW a garanti la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère MT, cependant, en ce qui concerne les calculs, ils perdent leur précision par rapport à la méthode APW. La méthode FP-LAPW entraîne une erreur dans les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre dans les énergies de bande de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Bien que ces erreurs soient présentes, les fonctions d'ondes augmentées linéairement LAPW constituent une bonne base pour obtenir toutes les bandes de valence dans un vaste intervalle d'énergie, et cela pour une seule valeur de l'énergie E_l. Si cela n'est pas possible, la fenêtre énergétique peut être divisée en deux parties, ce qui présente une grande simplification par rapport à la méthode APW. Dans la méthode LAPW, si U_l est nulle à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l$ sera différente de zéro, ce qui résout le problème de continuité à la surface de la sphère MT dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [39] ont suggéré une généralisation de la méthode LAPW en utilisant N fonctions radiales et leurs dérivées (N-1). Toutes les fonctions radiales ont leur propre paramètre E_{li} afin d'éviter toute erreur liée à la linéarisation. Pour N = 2 et E_{l1} proche de E_{l2}, la méthode LAPW standard est utilisée, tandis que pour N > 2 les erreurs peuvent être réduites. Malheureusement, la convergence avec des dérivées d'ordre élevé demande un temps de calcul bien plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. Selon D. Singh [21], cette méthode a été modifiée en intégrant des orbitales locales à la base utilisée, sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

I.5.1.3 Rôle des énergies de linéarisation E_l

Il est nécessaire que les fonctions d'onde augmentées U_l et $\dot{U}_l$ soient orthogonales aux états de cœur dans la sphère MT. Cependant, cette condition n'est satisfaite que si aucun état de cœur n'a le même l. Par conséquent, on risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. La méthode APW ne traite pas le problème du non orthogonalité de certains états de cœur, et l'utilisation de la méthode FP-LAPW nous demande de choisir l'énergie E_l avec précaution. Donc, afin de réaliser le calcul, E_l doit être modifié. La solution optimale consiste à utiliser un développement en orbitales locales dans cette situation. Cependant, il n'est pas possible de sélectionner cette option dans tous les programmes, ce qui signifie que nous devons sélectionner un rayon de la sphère MT le plus large.

Enfin, il est nécessaire de définir les différentes énergies E_l de manière autonome. Les bandes d'énergies présentent des orbitales distinctes. Afin d'obtenir une structure électronique précise, il est nécessaire de choisir l'énergie de la bande le plus proche possible, à condition que celle-ci ait le même l.

I .5.1.4 Concept de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à tout potentiel FP- LAPW [40], il n'y a aucune approximation de la forme du potentiel ni de la densité de charge.

Les harmoniques du réseau sont principalement utilisées dans chaque sphère atomique et les séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui explique le terme « full-potential ». Cette approche garantit la persistance du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe de la manière suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \epsilon (S) \\ \sum_{k} V_k e^{ikr} & r \epsilon (I) \end{cases} \qquad (I.32)$$

De la même façon, la densité de charge se présente sous la forme suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \epsilon (S) \\ \sum_{k} \rho_k e^{ikr} & r \epsilon (I) \end{cases} \qquad (I.32)$$

I. 5. 2 La méthode des pseudo-potentiels (ondes planes)

I. 5.2.1 Pseudo-potentiels

Un pseudo potentiel correspond à une approximation du potentiel réel. En réalité, cette approximation a pour objectif de substituer le potentiel d'interaction coulombienne du noyau et les effets des électrons connus sous le nom de cœur. Il existe une forte liaison entre ces électrons et un potentiel effectif qui n'interagissant qu'avec les électrons de valence. En outre, le problème des potentiels n'est résolu que par les électrons qui participent aux liaisons chimiques. L'idée fondamentale de l'approche pseudo-potentielle est que la plupart des caractéristiques physiques et chimiques des matériaux dépendent uniquement du comportement des électrons de valence. Cependant, dans un atome, les liaisons chimiques ne sont formées que par les électrons périphériques (minoritaires). Tandis que les électrons de cœur (majoritaire) ne sont pas très sensibles à l'environnement proche des électrons de valence car, ils sont étroitement liés au noyau atomique. Les orbitales du cœur sont considérées comme gelées, d'où l'expression en anglais « frozen-core approximation ». Cela nécessite la résolution d'équations plus simplifiées car seuls les électrons de valence sont pris en considération [41].

Sachant que la base des ondes planes requiert un nombre considérable d'ondes afin de mieux décrire le système. En réduisant la base, il est possible de supprimer les ondes dont l'énergie cinétique dépasse en valeur absolue une certaine énergie appelée **Ecut-off.** Ensuite, les ondes de faible contribution au développement de la base sont supprimées. Bien que cette base ait été diminuée, elle n'est pas tout à fait appropriée car elle nécessite encore un nombre très élevé d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales électroniques corrélées. En revanche, les éléments comportant peu d'électrons nécessitent peu d'ondes planes, tandis que les éléments lourds ou les métaux de transition nécessitent des ressources informatiques très puissantes.

Les premiers pseudo-potentiels étaient expérimentaux mais une amélioration significative a été apportée en introduisant la condition de conservation de la norme [42], ce qui permettait de déterminer des pseudo-potentiels (PP) sans paramètres modifiables, offrant ainsi une précision accrue et une transférabilité améliorée. Puisque les PP pour un système donné ne sont pas uniques, ils peuvent être élaborés en fonction de besoins particuliers et avec des caractéristiques particulières. De manière générale, le pseudo-potentiel d'un système donné entraîne des pseudo-fonctions d'ondes non orthonormées. Cependant, en raison de l'importance accordée à l'ortho-normalité des fonctions d'onde, des PP à norme conservée NCPP ont été créés. Ces dernières utilisent des pseudo-fonctions d'onde normalisées de PP afin de reproduire les caractéristiques des électrons de valence dans le calcul tout-électron, ce qui leur confère une plus grande précision.

Bien que la méthode PP ait été efficace, il restait un problème numérique important en raison de la « dureté » de ces pseudo-potentiels, qui demandaient un nombre très élevé d'ondes planes. David Vanderbilt [14] a notamment étendu l'approche "ab initio norm-conserving" en créant des pseudo-potentiels ultra-doux. En outre, les pseudo-potentiels associés à de fortes énergies de coupure (Ecut-off) sont désignés comme "hard" par rapport aux pseudo-potentiels appelés "soft". La base d'ondes de Vanderbilt est plus réduite que celle de ces pseudo-potentiels classiques, avec des énergies de coupure encore plus faibles. On nomme pseudos potentiels « ultrasoft ».

I.5.2.2 La génération d'un pseudo-potentiel

La création d'un pseudo-potentiel est réalisée en deux étapes distinctes :

- 1er étape Calculer "tout électron" pour l'atome seul dans une configuration atomique de référence, généralement l'état fondamental.
- 2^{éme} étape consiste à pseudiser les fonctions d'ondes "tout-électron" obtenues en pseudo-potentiels, ce qui permet de générer les paramètres du pseudo-potentiel.

Lors de la 2^{éme} étape, un certain nombre de conditions sont vérifiées :

- ✓ Les énergies sont équivalentes pour les états propres "tout électron" et "pseudisés";
- ✓ En dehors du rayon de coupure rc, les fonctions d'ondes "tout électron" et "pseudisés" sont les mêmes ;
- ✓ Quelles que soient les énergies des états propres, les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde "tout électron" et "pseudisés" calculées en rc sont équivalentes.

I. 5.2.3 Procédure de calcul

Le calcul “tout électron” est calculé par la méthode DFT, en utilisant la fonctionnelle d’échange-corrélation (LDA ou GGA) avec une méthode relativiste ou non [43]. Le calcul étant à symétrie centrale, la résolution est effectuée sur une grille radiale.

Il est donc nécessaire de préciser plusieurs paramètres pour cette partie :

- Le numéro atomique de l’atome ;
- Il est nécessaire que la fonctionnelle d'échange-corrélation soit en accord avec le calcul effectué. On peut prendre en considération **les effets relativistes sur les électrons du cœur**, ce qui est réalisé lors de la génération du pseudo-potentiel ;
- La précision de la grille radiale permet de donner la précision du calcul, mais elle a peu d'influence sur la rapidité du pseudo-potentiel ;
- En règle générale, la configuration électronique de référence correspond à l'état fondamental non polarisé.

En résumé, cette méthode suggère comme seule hypothèse que les électrons du cœur ne sont pas influencés par l'environnement atomique. Il est question de l'approximation du cœur gelé. Cette approximation peut engendrer des erreurs non négligeables lorsqu'il s'agit de calculer l'énergie en extraisant un électron de cœur. Bien que la relaxation des électrons de cœur puisse être prise en compte à partir du formalisme PAW, comme l'a démontré Marsman en 2006 [44].

I. 6 Approches Correctifs

Dans les états excités, la DFT ne peut pas prédire leurs propriétés, ce qui conduit à une sous-estimation des équations de Kohn-Sham au niveau du gap des semi-conducteurs ou des isolants. De plus, comme mentionné précédemment, l’approximation LSDA est basée sur la théorie du gaz homogène d'électrons. La présence d'électrons fortement localisés explique logiquement le désaccord remarquable de ce type de matériau. La localisation importante entraîne une densité qui ne varie plus lentement et entraîne des inhomogénéités. D'autre part, l’approximations LSDA sous-évaluée l'énergie de corrélation mais ne corrige pas correctement le terme de répulsion coulombienne. Ce problème se manifeste surtout dans les systèmes où des électrons d ou f sont présents dans une couche

ouverte. Plusieurs améliorations ont été suggérées afin de diminuer les désaccords qui se produisent lors de l'application pratique de la théorie de Kohn-Sham. L'équation de Kohn-Sham pour une fonction d'onde d'un seul électron est écrite dans les systèmes périodiques :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 v_{eff,\sigma}^{ks}(r)\right)\Psi_{i,\sigma}(r) = \varepsilon_{i,\sigma}\Psi_{i,\sigma}(r) \quad \text{(I.32)}$$

Avec le potentiel multiplicatif effective $v_{eff,\sigma}^{ks}(r) = v_{ext} + v_H + v_{xc,\sigma}$ correspond à la somme du potentiel externe, Hartree et du terme d'exchange corrélation (XC) combinés.

I. 6.1 Approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction du potentiel d'Hubbard (LDA+U et GGA+U)

Nonobstant ses succès, les approximations L(S)DA/GGA rencontre des problèmes avec les matériaux fortement corrélés [45]. Autrement dit, les matériaux dont les propriétés physiques sont dominées par de fortes corrélations électron-électron. Cette corrélation était forte lorsque la répulsion électron-électron sur place U est beaucoup plus grande que les énergies associées au chevauchement des orbitales atomiques appartenant à différents atomes. Ces énergies sont caractérisées par la largeur W de la bande d'énergie considérée, déterminée par le chevauchement entre les orbitales de deux atomes adjacents [46]. Bien que l'approximation LDA puisse reproduire la première règle de Hund (multiplicité de spin S maximale) liée à la polarisation de spin, elle ne peut pas vérifier la deuxième règle de Hund qui spécifie la configuration électronique stable la plus élevée pour le moment angulaire total L maximal.

De plus, la deuxième théorie de Hund est due aux corrélations électroniques qui sont à l'origine de la polarisation orbitale et de la formation de moments locaux. La polarisation des orbitales n'étant pas reproduite avec précision, l'approximation LDA ne peut pas décrire des systèmes fortement corrélés comme les isolants de Mott [47]. Les modèles de type Hubbard et Anderson décrivent des matériaux fortement couplés. La base de ces modèles repose sur l'idée que les électrons d ou f, qui sont fortement liés, sont susceptibles d'interagir entre eux dans des sites quasiatomiques. La définition du paramètre d'Hubbard U pour l'interaction électron-électron est donnée par [48] :

$$U = E[d^{n+1}] + E[d^{n-1}] - 2E[d^n] \text{ (I.33)}$$

U est l'énergie coulombienne du placement de deux électrons d au même site. Cette énergie dépend aussi de l'occupation des autres orbitales délocalisées (s, p) ce qui normalise l'interaction coulombienne. L'idée principale de LDA+U est de séparer les électrons en deux sous-systèmes : les électrons d ou f localisés pour lesquels l'interaction coulombienne d-d doit être prise en compte par un terme de Hubbard : dans un modèle Hamiltonien et les électrons s et p délocalisés qui pourraient

être décrits en utilisant un Potentiel à un électron (LDA) indépendant de l'orbite. Une correction est ainsi apportée aux états localisés et la fonctionnalité de l'énergie devient [49] :

$$E[n, n_i] = E^{LDA}[n] + \Delta E_{cor}[n_i] \text{ (I. 34)}$$

La densité de charge totale est donnée par n, tandis que l'ensemble des occupations des orbitales des états localisés est représenté par ΔE_{cor} est de la forme :

$$\Delta E_{cor}[n_i] = -E_{dd}^{LDA}[n_d] + E^H[n_i] \text{ (I.35)}$$

Où $-E_{dd}^{LDA}$ est l'interaction électron-électron pour les états localisés en LDA. Cette interaction dépend uniquement du nombre total d'électrons

$$nd = \sum_i n_i \text{(I.36)}$$

Si l'on souhaite se conformer aux règles de Hund, cette dépendance n'est pas satisfaisante. Par conséquent, on intègre ce terme à l'énergie totale LDA et d'un autre côté, on intègre une expression de Hartree pour l'interaction d - d avec un paramètre de Coulomb U. Afin de rendre la compréhension plus facile, nous laissons de côté l'interaction d'échange et la non-sphéricité des termes d'interaction. Les orbitales d'ont une énergie d'interaction Hartree qui varie en fonction de leur occupation spécifique :

$$E^H[n_i] = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \text{ (I.37)}$$

En revanche, l'énergie de Hartree a été prise en considération dans le LDA, et elle ne dépend pas de l'occupation spécifique de chaque orbitale, mais de l'occupation globale des orbitales $nd = \sum_i n_i$

$$E_{dd}^{LDA} = \frac{U}{2} n_d(n_d - 1) \text{ (I.38)}$$

La correction $\Delta E_{cor}[n_i]$ à apporter à la LDA s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\Delta E_{cor}[n_i] = -\frac{U}{2} n_d(n_d - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \text{ (I.39)}$$

I. 6.1.1 Mise en œuvre de la méthode LDA+U

La méthode LDA+U permet de récupérer la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation lors de la traversée de la bande interdite. C'est-à-dire lors du passage du système à N électrons au système à N+1 électrons.

Nous avons mentionné dans la partie précédente que cela est rendu possible par l'introduction d'une nouvelle fonctionnelle énergie totale de densité :

$$E^{LDA+U} = E^{LSDA} + E^{e-e} - E_{dc}^{LSDA} \text{ (I.40)}$$

Avec $E_{dc}^{LSDA} = \frac{U}{2} n(n-1) - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} n^{\sigma}(n^{\sigma} - 1)$

Dans cette nouvelle expression de la fonctionnelle énergétique totale, nous pouvons souligner ce qui suit :

- ❖ Les corrélations pour les électrons des états localisés sont explicitement prises en compte.
- ❖ Les effets d'échange de non-sphéricité des orbitales d, ainsi que l'invariance du système par rapport au système d'axes sélectionné, sont pris en compte.

Toutefois, la difficulté avec cette correction réside dans la détermination des valeurs de U de l'interaction électron-électron intra-site et de l'interaction d'échange J qui seront utilisées dans nos calculs. En général, on obtient la valeur de U en utilisant des calculs annexes appelés "calculs LSDA contraints" [50-52].

I. 6.2 L'approximation TB-mBJ

La fonctionnelle (mBJ) de Tran et Blaha est une version modifiée de la fonction de Becke et Johnson considérée comme un potentiel d'échange qui estime des résultats proches de ceux trouvés expérimentalement [53]. Selon Tran et Blaha, le potentiel BJ modifié (mBJ) est représenté de la manière suivante :

$$U_{\chi,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{\chi,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \text{ (I.41)}$$

Où :

- ✓ $\rho(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons ;
- ✓ $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla\psi_{i,\sigma}^{*}(r)\nabla\psi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique ;
- ✓ Selon Becke (1989), le potentiel de Becke-Roussel (BR) est de $U_{\chi,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)}\left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2}x_{\sigma}(r)e^{-x_{\sigma}(r)}\right)$. Une proposition a été faite pour représenter le potentiel coulombien généré par le trou d'échange ;

- ✓ L'indice σ correspond à la notation du spin ;
- ✓ Le terme σx dans l'équation (I.41) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r), \nabla\rho_\sigma(r), \nabla^2\rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$;
- ✓ Le terme $b_\sigma(r)$ a été effectué en se basant sur la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r)e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)}\right] \text{(I.42)}$$

Dans l'équation (I.40) c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$ et $c = \alpha + \beta(\frac{1}{V_{cell}}\int \frac{\nabla\rho(r\prime)}{\rho(r\prime)} d^3r')^{1/2}$

α et β sont des paramètres ajustables (α=-0.012 (sans dimension) et β=1.023 $Bohr^{1/2}$) et le volume de V_{cell} correspond au volume de la maille élémentaire d'une cellule unitaire.

Le choix de l'équation (I.40) vise à rétablir le potentiel d'échange de la LDA :

$$U_x^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}(2\rho(r))^{1/3} \text{ (I.43)}$$

- Quelle que soit la valeur de c

Pour une densité d'électrons constante. De plus, on considère que le potentiel BR $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ qui correspond à la moyenne du potentiel de Hartree-Fock $U_{x,\sigma}^{BR}(r) = \quad U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$.

Le potentiel BR se réduit à 3/2 du potentiel $U_x^{LDA}(r)$, ce qui entraîne une réduction du second terme de l'équation en $-\frac{1}{2}U_x^{LDA}(r)$ puisque :

$$t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right)(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\rho_\sigma)^{5/3}$$

- En cas de c=1,

On reproduit le potentiel BJ original. En modifiant c pour un matériau donné, on a observé que l'énergie de gap augmente de manière monotone pour plusieurs solides par rapport à c. En particulier, pour les solides avec de petits gaps, il s'étend de 1.1 à 1.3 tandis que pour les solides avec un gap plus large, il est plus élevé (sa valeur s'étend de 1.4 à 1.7).

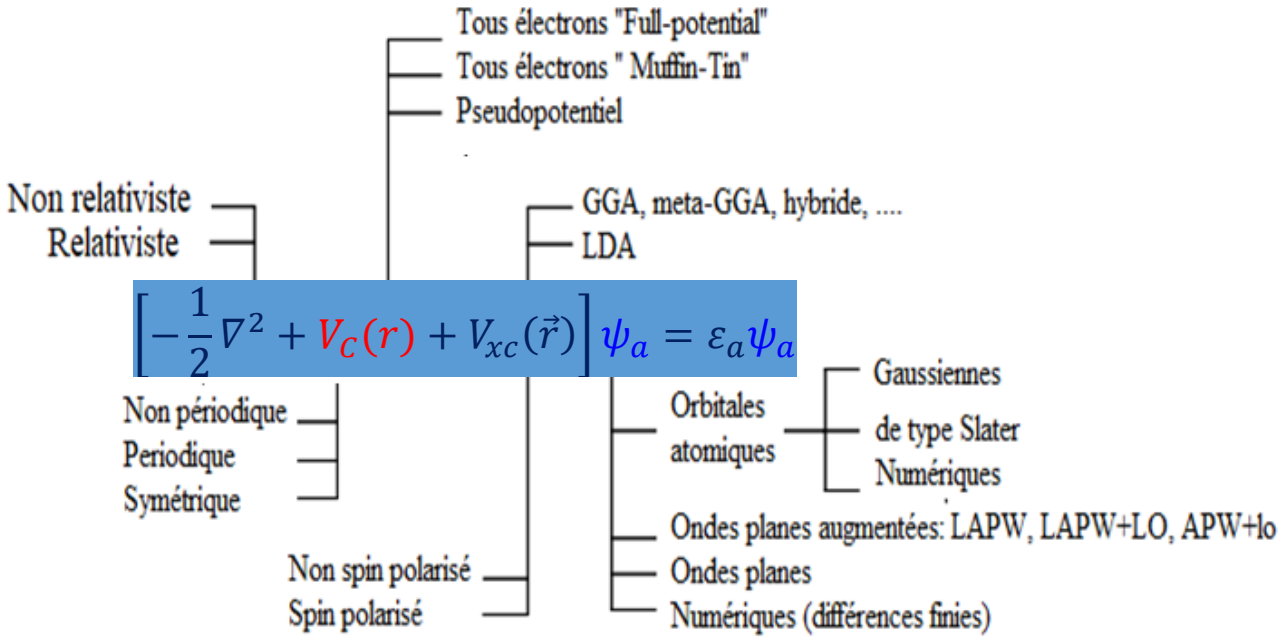


Figure I.6.2.1 : Une représentation schématique de diverses méthodes de calcul

En résumé, une présentation plus schématique des principales options d'application disponibles dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour les calculs de molécules, de surfaces ou de solides sont présentée dans la figure I.6.2.1, en utilisant l'équation de Schrödinger. Comme nous l'avons déjà souligné, les décisions de mise en œuvre nécessitent de déterminer le traitement de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange-corrélation, ainsi que la nature de la base et du potentiel.

I. 7 Le code Wien2k

Plusieurs codes sont employés afin de décrire les solides avec différentes vitesses et précisions de calcul. Pour notre étude, nous avons employé le code WIEN2K qui repose sur la méthode FP-LAPW, qui permet d'étudier un cristal infini et périodique [54]. Une partie essentielle du travail est d'améliorer les structures. L'amélioration équivaut à identifier une structure en équilibre et à évaluer son énergie fondamentale. Des forces agissent sur chaque atome de la cellule primitive. Lorsque ces forces sont insignifiantes, les atomes sont équilibrés. Un calcul itératif (auto-cohérence) sera utilisé pour extraire l'énergie totale, le vide et le moment total en se reposant sur la structure optimisée. Le code Wien2k se compose de plusieurs programmes indépendants liés par C-SHEL SCRIPT.

Le diagramme suivant présente le déroulement et l'utilisation des divers programmes du Wien2k, comme le montre la figure I.7.1.

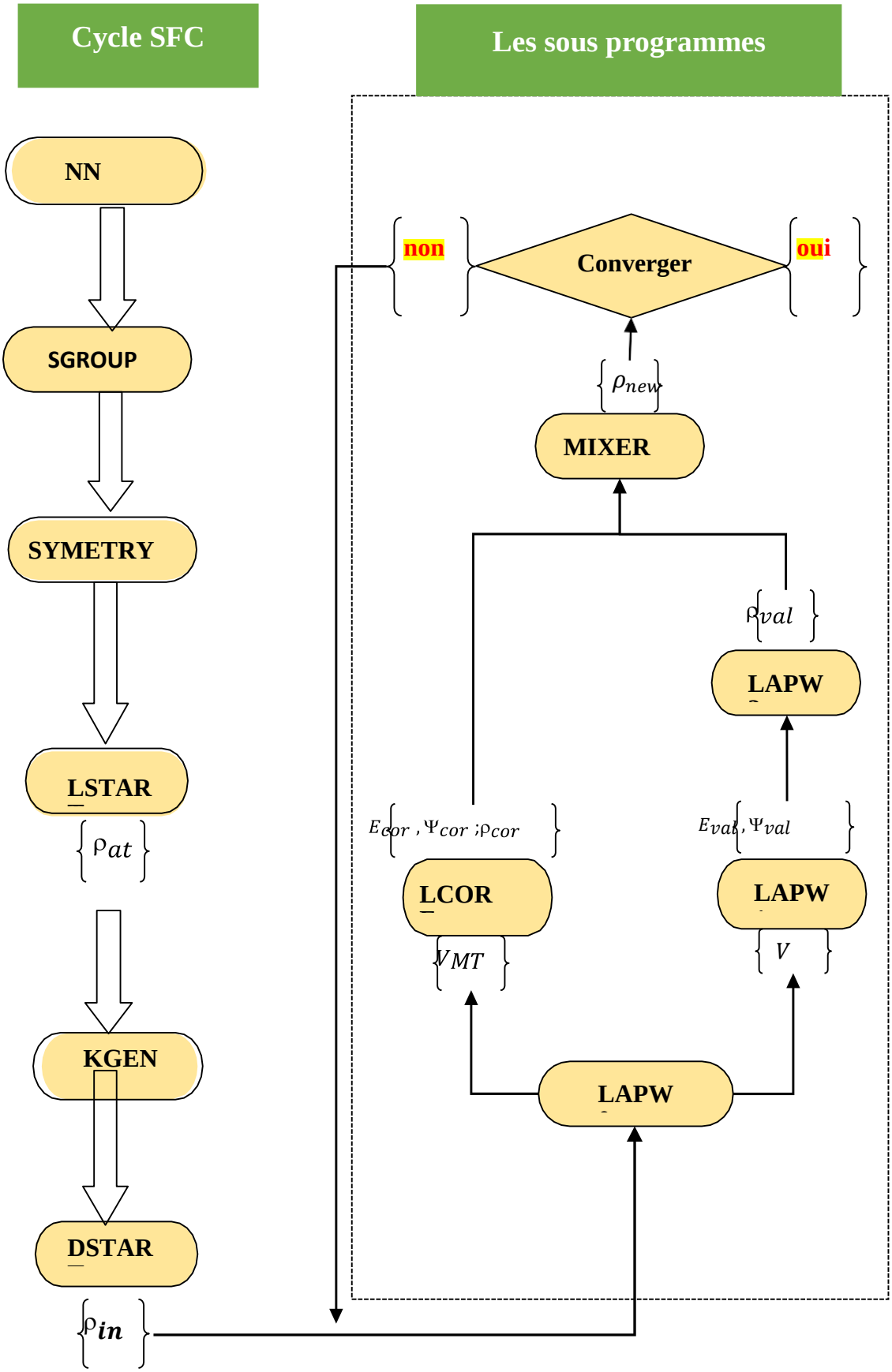


Figure I.7.1 : Organisation des programmes dans Wien2K

- NN : Il s'agit d'un logiciel qui liste les distances entre les voisins les plus proches, ce qui permet d'évaluer la valeur du rayon atomique de la sphère ;
- LSTART : Le logiciel qui produit des densités atomiques et définit la manière dont les orbitales sont traitées dans les calculs de la structure de bande, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales ;
- SYMMETRY : Élabore des opérations de symétrie pour le groupe spatial, établit le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, effectue une expansion LM des harmoniques du réseau et établit les matrices de rotation locales ;
- KGEN : Crée un réseau k dans la région Brillouin ;
- DSTART Effectue la création de la densité de départ du cycle SCF en combinant les densités atomiques produites dans LSTART.

Ensuite, on initie et répète un cycle auto-cohérent jusqu'à ce que le critère de convergence soit confirmé. Les étapes de ce cycle sont les suivantes :

- LAPW0 : Produit une capacité de densité ;
- LAPW1 : Déterminer les valeurs ainsi que des vecteurs propres ;
- LAPW2 : Calcul des densités de valence des vecteurs propres ;
- LCORE : Évaluation des états du cœur et les densités ;
- MIXER : consiste à mélanger les densités d'entrée et de sortie.

I. 8 Le code BoltzTraP

Boltzmann Transport Properties (BoltzTraP) est un programme de calcul de coefficients de transport semi-classiques. Il est basé sur une interpolation de Fourier lissée des bandes. Afin de calculer les propriétés de transport des matériaux solides, on doit utiliser le code BoltzTraP en suivant ces étapes :

- Il faut tout d'abord lancer le calcul SCF par wien2k pour générer les fichiers case. energy ;
- Créer un nouveau dossier (par exemple prop-transp) ;
- Copiez les fichiers case. energy dans ce dossier et accédez à ce dossier via le terminal ;
- Il faut regrouper tous les fichiers case.energy dans un seul fichier ;
- Créer les deux fichiers "ZnO.intans" et "ZnO.struct" ;
- Choisir le nombre des électrons NE et la valeur de niveau de Fermi ;
- Les fichiers de sortie TRACE et CONDTENS sont lus par BoltzTraP_Tools.

Par conséquent, il sera possible de tracer les propriétés thermoélectriques que nous avons mentionnées dans le chapitre 1.

I. 8.1 La théorie semi-classique de transport

La théorie la plus convenable pour décrire les propriétés de transport est la théorie semi-classique, qui est une théorie basée sur l'équation cinétique de Boltzmann, qui repose sur la solution directe ou approchée de l'équation de transport de Boltzmann définie par la fonction de distribution [55-56]. Cette fonction de distribution est donnée par la fonction de Fermi, lorsque les électrons se trouvent dans leurs états d'équilibre. Cependant, dans le cas où les états ne sont pas en équilibre, une fonction de distribution basée sur les coordonnées spatiales r et le temps t sera définie par (r, k, t).

I. 8.2 L'équation de Transport de Boltzmann

L'équation de transport de Boltzmann établie par Ludwig Boltzmann en 1872 [57] décrit le comportement statistique d'un système thermodynamique hors équilibre. En d'autres termes, il s'agit d'une équation intégro-différentielle de la théorie cinétique qui décrit l'évolution d'un gaz de faible densité hors état équilibre. De plus, elle permet d'étudier la relaxation du gaz de l'état d'équilibre local à l'état d'équilibre globale décrite par la distribution de Maxwell des vitesses. D'autre part, l'équation a été développée pour décrire la fonction de distribution il s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial}{\partial r} f . v(k) + \frac{\partial}{\partial k} f . \frac{F}{\hbar} + \frac{\partial}{\partial t} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collision} \quad \text{(I.44)}$$

Où :

$\frac{\partial}{\partial r} f . v(k)$: montre la dispersion d'un élément de volume d^3r autour du point r dans l'espace de phase en raison d'un gradient $\frac{\partial}{\partial r} f$

$\frac{\partial}{\partial k} f . \frac{F}{\hbar}$: La diffusion d'un élément de volume d^3r autour du point k dans l'espace de phase est évaluée en fonction d'un gradient.

$\frac{\partial}{\partial k} f \frac{\partial}{\partial t} f$: représente le gradient de concentration.

Le concept de collision $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collision}$ correspond à l'émission des électrons à partir d'un point k. Ces équations semi-classiques expliquent comment un électron se déplace dans l'espace de la quantité de mouvement (r, k).

A l'absence de diffusion des électrons) les collisions ne sont pas introduites, l'équation précédente est nulle, on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial r} f . v(k) + \frac{\partial}{\partial k} f . \frac{F}{\hbar} + \frac{\partial}{\partial t} f = 0 \quad \text{(I.45)}$$

I. 8.3 L'approximation de temps de relaxation

L'approximation de temps de relaxation consiste à remplacer le terme de collision par un terme linéaire de la forme. En outre, les termes de collisions peuvent être simplifiés si nous considérons que les électrons avant les collisions autour de k ont la distribution f(k), de la manière suivante :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collision} \approx - \frac{\mathrm{f(k)} - f_0(k)}{\tau(k)} \quad \text{(I.46)}$$

Où la fonction de distribution hors équilibre et la fonction d'équilibre sont respectivement (k) et $f_0(k)$.

L'équation de Boltzmann est présentée de cette manière :

$$\frac{\partial}{\partial r} f . v(k) + \frac{\partial}{\partial k} f . \frac{F}{\hbar} + \frac{\partial}{\partial t} f = - \frac{\delta f}{\tau(k)} \quad \text{(I.47)}$$

Le terme de collision du côté droit a été évalué en fonction d'un temps de diffusion. Selon lui, les collisions ont la capacité de rétablir l'équilibre, en équilibrant l'impact des termes de dérive.

- La résolution de l'état stationnaire lorsque la dépendance est absente.

Selon les équations (I.44), (I.46), l'équation de Boltzmann est écrite de la manière suivante :

$$\frac{e}{\hbar}(E + v + B) . \frac{\partial}{\partial k} f(k) = \approx - \frac{\mathrm{f(k)} - f_0(k)}{\tau} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collision} \quad \text{(I.48)}$$

$$\frac{e}{\hbar}(E) . \frac{\partial}{\partial k} f(k) = - \frac{\mathrm{f(k)} - f_0(k)}{\tau} \quad \text{(I.49)}$$

$$f(k) = f_0(k) + \frac{e}{\hbar} \tau(k)(E) . \frac{\partial}{\partial k} f(k) \quad \text{(I.50)}$$

Et puisque, nous nous concentrons sur l'équation linéaire, on peut trouver :

$$f(k) = f_0(k) + \frac{e}{\hbar} \tau(k)(E) . \frac{\partial}{\partial k} f_0(k) \quad \text{(I.51)}$$

$$f(k) = f_0(k + \frac{e}{\hbar} \tau(k) E) \quad \text{(I.52)}$$

II. La simulation Monte Carlo

Les transitions de phase et les phénomènes critiques font partie des systèmes et phénomènes qui ont été étudiés à l'aide de la simulation Monte Carlo MC. Ils sont considérés comme l'un des sujets les plus intéressants de la physique statistique. Les transitions de phase reposent sur une transformation d'état.

En effet, on peut distinguer deux types de transitions :

1. Les transitions de phase discontinues de premier ordre : Elles sont caractérisées par un changement discontinu de l'entropie à une température fixe. La variation d'entropie correspond à la chaleur latente $L = T\Delta S$.

➢ **Exemples :** solide-liquide et gaz –liquide.

2. Les transitions de phase continues de deuxième ordre : Elles impliquent un changement continu de l'entropie ce qui signifie qu'il n'y a pas de chaleur latente.

➢**Exemples :** transitions magnétiques.

Les phénomènes critiques concernant les transitions de phase de deuxième ordre, sont atteints en réglant les paramètres thermodynamiques (par exemple la température T, la pression P), afin de comprendre le comportement du système au voisinage de point critique, il faut étudier les interactions microscopiques au voisinage de ce point. En principe, l'étude des interactions microscopiques du système peuvent être obtenues à partir de la fonction de partition d'un système donné. Les phénomènes critiques sont toujours liés à des discontinuités dans les fonctions de réponse (qui sont des dérivées secondes de la fonction d'énergie libre). Il doit y avoir des singularités dans l'énergie libre au voisinage de point critique. D'autre part, la fonction de partition canonique d'un nombre fini de particule est toujours analytique. Alors que les phénomènes critiques peuvent être associés à une infinité des particules notamment dans la « limite thermodynamique » et leurs comportements coopératifs. L'étude des phénomènes critiques est donc essentiellement liée à la recherche de l'origine de diverses singularités dans l'énergie libre. Cependant, l'un des défis majeurs pour les matériaux solides contenant un grand nombre de particules est de déterminer la fonction de partition à la limite thermodynamique. Il est donc nécessaire d'envisager l'utilisation de techniques de simulations. Au cours des dernières années, ces techniques de simulation ont été de plus en plus efficaces pour soutenir la physique statistique. En particulier, la technique de simulation Monte Carlo, basée sur la création de nombres aléatoires, qui permet de calculer des moyennes pour toutes les

configurations d'un système, même si leur nombre rend illusoire toute tentative de les expliquer de manière complète.

L'usage de cette technique de simulation nécessite l'étude des modèles de spin. En outre, il existe une limitation des modèles pour lesquels les fonctions de partition sont des solutions précises, car ils ne sont disponibles que pour le modèle d'Ising et le modèle de Potts à deux dimensions. Le modèle particulier dont nous proposons l'étude est un modèle d'Ising, que nous spécifierons à un système en trois dimensions. En revanche, le modèle de spin d'Ising a été initialement introduits pour décrire le magnétisme dans les matériaux ferromagnétiques. Depuis le début du magnétisme, il a joué un rôle crucial [58].

Aujourd'hui, l'attention se porte davantage sur les modèles quantiques et les phénomènes qui leur sont liés. Pour la première fois, Bethe a réalisé une étude précise des modèles quantiques de spin en 1931 à l'aide du modèle unidimensionnel de Heisenberg [59]. Les méthodes numériques offrent des outils supplémentaires pour une meilleure compréhension des systèmes. Elles jouent un rôle crucial dans l'analyse des systèmes complexes, à proximité de l'instant critique où la transition s'effectue. La méthode Monte Carlo est largement employée et spécialement conçue pour cela.

II. 1 La méthode monte Carlo

En 1953, la méthode de Monte Carlo a été inventée en physique de la matière condensée par Mertopolis et al [60]. Bien qu'elle repose sur les propriétés d'utiliser des nombres aléatoires et d'adopter pour calculer les intégrales de dimensions supérieures à dix. Ces propriétés ont fait de cette méthode l'une des méthodes les plus importantes pour le calcul des propriétés thermiques.

Dans ce rapport, nous nous intéresserons à simulation classique puisqu'il y a également des simulations MC quantiques. Par conséquent, on peut dire que la simulation MC est la technique numérique la plus importante en physique statistique. Comme déjà mentionné, cette technique est liée aux méthodes d'intégration élémentaire, mais elle est basée sur des plans d'échantillonnage non uniformes plus efficaces. En utilisant l'échantillonnage, il est possible de générer la configuration (positions d'atome, directions de spin, etc.) d'un système à plusieurs corps et fini en utilisant la distribution de Boltzmann. Ainsi, les valeurs moyennes thermiques sont obtenues en tant que moyennes arithmétiques simples des fonctions mesurent la configuration.

II. 2 Principe de la méthode monte Carlo

Dans ce rapport nous voulons calculer les propriétés magnétiques et l'effet magnétocalorique des matériaux magnétiques telles que : l'énergie moyenne (E), l'aimantation (M), l'entropie magnétique (ΔS_m), la chaleur spécifique C_p, la susceptibilité χ, la variation de la température

adiabatique (ΔT_{ad}) et la puissance relative de refroidissement RCP (Relative Cooling Power). En revanche, le calcul de l'effet magnétocalorique et des propriétés magnétiques nécessite l'utilisation d'une fonction de partition qui s'effectue sous la forme d'un calcul d'une intégral ou d'une somme discrète (de configurations) de la forme :

$$Z = \sum_i e^{-\beta U(i)} \ (II.1)$$

Où l'indice i représente l'ensemble des configurations disponibles dans le système.

Les matériaux magnétiques sont des systèmes à plusieurs degrés de liberté ce qui rend impossible le calcul complet de la somme dans l'équation (II.1). Autrement dit, la difficulté fondamentale réside dans le calcul des moyennes statistiques des observables associés à un système décrit par l'hamiltonien H. Il est donc nécessaire de disposer de méthodes spécifiques pour évaluer les propriétés magnétiques des matériaux. Actuellement, La technique considérée comme la plus précise est la méthode de Monte Carlo.

La moyenne thermique d'une observable A(x) est définie dans l'ensemble canonique par :

$$\langle A(x)\rangle_T = \frac{1}{Z}\int A(x)e^{-\frac{H(x)}{T}}dx \ (II.2)$$

Où x est un vecteur de l'espace de phase et $\beta = \frac{1}{k_B T}$ avec k_B = 1 est la constante de Boltzmann.

La fonction de partition Z est donnée par :

$$Z = \int e^{-\frac{H(x)}{T}}dx \ (II.3)$$

Le facteur de Boltzmann normalisé est :

$$P(x) = \frac{1}{Z}e^{-\frac{H(x)}{T}} \ (II.4)$$

Ce facteur décrit le poids statistique avec lequel la configuration x apparaît à l'équilibre thermique

La méthode de Monte Carlo en mécanique statistique d'équilibre, est basée sur l'idée d'approximer l'équation exacte (II.2), où on intègre sur tous les états {x} avec leurs poids statistiques P(x), par une intégration utilisant seulement un sou ensemble des points de l'espace de phases {x_1 …x_M} considéré comme échantillon statistique.

Dans le cas discret, la moyenne mentionnée aura alors la forme suivante :

$$\langle A(x)\rangle = \frac{\sum_{i=1}^{M} A(x_i)e^{-\beta H(x_i)}}{\sum_{i=1}^{M} e^{-\beta H(x_i)}} \ (II.5)$$

Notons que lorsque $M \to \infty$, l'équation (II.5) se réduit à l'équation (II.2).

Ainsi il semble nécessaire de chercher une technique plus efficace qui échantillonne les configurations xi, inclus dans la moyenne (II.5) pas complètement au hasard, mais de telle manière elle contienne les zones importantes de l'espace de phase à la température T.

❖ **Chaîne de Markov pour échantillonner le système à l'équilibre :**

Considérons un processus qui sélectionne les points xi, avec une probabilité P(xi).

Une estimation de la moyenne thermique pour cet ensemble choisi {xi} est obtenue en remplaçant l'équation (II.5) par :

$$\langle A(x)\rangle = \frac{\sum_{i=1}^{M} A(x_i)e^{-\beta H(x_i)}P^{-1}(x_i)}{\sum_{i=1}^{M} e^{-\beta H(x_i)}\,P^{-1}(x_i)} \ (II.6)$$

Le choix le plus naturel et le plus simple de P(xi) dans cette expression doit être :

$$P^{-1}(x_i) \infty e^{-\beta H(x_i)}$$

Le facteur de Boltzmann se simplifier et l'expression (II.6) se réduit à une simple moyenne arithmétique :

$$\langle A(x)\rangle = \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M} A(x_i) \ (II.7)$$

Notons que ceci signifie la réduction de la distribution de probabilité à l'équilibre de l'espace de phase infini à une distribution représentative sur un ensemble fini de points {xi} de l'espace de phase

Alors comment peut-on générer cette distribution ?

L'astuce imaginée par Métropolis, Rosenbluth et Teller en 1953, est de ne pas choisir les états successifs {xi} les uns indépendamment aux autres mais, de les générer en utilisant une dynamique stochastique Markovienne stationnaire entre configurations successives, c'est-à-dire que chaque état x_{i+1} est construit à partir d'un état précédent xi par l'intermédiaire d'une probabilité de transition adéquate $w(x_i \to x_{i+1})$

Signalons que cette probabilité de transition W peut être choisie telle qu'à la limite $M \to \propto$ la fonction de distribution P(xi) des états générés par ce processus de Markov, tend vers la distribution d'équilibre :

$$P(x_i) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(x_i)}{T}} \ (II.8)$$

Lorsqu'on considère toutes les configurations xi, on ajoute un temps t qui prend en considération les valeurs discrètes associées au comptage des itérations dans la simulation. Ce temps ne correspond pas au temps réel du système. On désigne par P (xi, t) la probabilité que le système soit dans la configuration xi au temps t. La formule maîtresse ci-dessous fournit l'équation de l'évolution du système.

$$P(x_i, t + dt) = P(x_i, t) + \sum_{x_{i\prime}} (W(x_{i\prime} \to x_i) P(x_{i\prime}, t) - W(x_i \to x_{i\prime}) P(x_i, t)) dt \ (II.9)$$

Où $P(x_i, t)$ représente la probabilité que le système se trouve dans la configuration xi à un moment donné. Le bilan de cette équation est le suivant : à l'instant t + dt, la probabilité que le système soit dans l'état xi est égale à la probabilité de l'instant précédent, multipliée par la probabilité que le système présent dans n'importe quelle autre configuration puisse se rendre dans l'état xi et diminuée par la probabilité que le système présent dans l'état xi puisse se rendre dans n'importe quelle autre configuration.

Pour que le système s'approche de l'équilibre avec l'équation d'évolution (II.9), nous imposons toutes les conditions suivantes :

$$\sum_{x_{i\prime}} W(x_{i\prime} \to x_i) P(x_{i\prime}) = P(x_i) \sum_{x_{i\prime}} W(x_i \to x_{i\prime}) \ (\text{II}.10)$$

Une solution simple de ce système d'équation est donnée par :

$$(W(x_{i\prime} \to x_i) P(x_{i\prime}) = \ (W(x_i \to x_{i\prime}) P(x_i) \ (\text{II}.11)$$

On désigne cette relation par le terme de micro-réversibilité ou de bilan détaillé. Elle exprime que le rapport des probabilités de transition, $x_i \to x_i$ et dépend uniquement de la variation d'énergie entre ces deux configurations.

$$\delta H = H(x_{i\prime}) - H(x_i)$$

$$\frac{W(x_i \to x_{i\prime})}{W(x_{i\prime} \to x_i)} = e^{-\beta \delta H} \ (II.12)$$

Notons que ce rapport ne permet pas de spécifier $W(x_i \to x_{i\prime})$ de manière unique et que les inconnues $W(x_{i\prime} \to x_i)$ ne dépendent pas de la fonction de partition, mais seulement du facteur de Boltzmann.

II. 3 Algorithme de Métropolis

Choisir un processus Markovien stationnaire pour satisfaire toutes les équations (II.11) est une solution. Notez que le processus aléatoire élémentaire dans l'algorithme de Monte Carlo est une séquence de deux étapes :

- De la configuration i, on tire la configuration j au hasard, avec probabilité α(i→j) ;
- On accepte cette nouvelle configuration avec une probabilité de $\pi(i \to j)$.

Ainsi, on a :

$$W(i \to j)P(x_{i'}) = \alpha(i \to j)\pi(i \to j) \text{ (II. 13)}$$

Dans le premier algorithme de Métropolis et dans la plupart des algorithmes Monte Carlo, on sélectionne :

$$\alpha(i \to j) = \alpha(j \to i)$$

Dans ce cas, les équations (II.12) se réexpriment comme :

$$\frac{\pi(i \to j)}{\pi(j \to i)} = e^{-\beta\delta H} \ (II. 14)$$

La solution choisie par Metropolis est :

$$\pi(i \to j) = \begin{cases} e^{-\beta\delta H} & si\ \delta H > 0 \\ 1 & si\ \delta H \leq 0 \end{cases} \quad (II. 15)$$

Dans la plupart des cas, cette solution est très efficace et simple à mettre en œuvre.

À l'intérieur d'une simulation Monte Carlo, on distingue deux périodes. À partir d'une configuration initiale, la première consiste à effectuer une dynamique pour approcher le système de l'équilibre. La période suivante, où le système se déplace près de l'équilibre et où les moyennes sont calculées. Une première méthode a été utilisée pour évaluer la durée de la première période en suivant pendant longtemps l'énergie instantanée du système et en considérant que l'équilibre est atteint lorsque l'énergie se stabilise autour d'une valeur presque stationnaire. Une approche plus spécifique consiste à mesurer le temps de relaxation de la fonction de corrélation et à choisir un temps suffisamment élevé pour commencer la deuxième période.

II. 4 Modèles

II.4.1 Modèle d'Ising

Le modèle d'Ising (ou modèle de Lenz-Ising) apparaît dans les années 1920, sous la plume de Lenz et de son doctorant. Il a été introduit pour expliquer la présence de transition magnétique de certains systèmes et a été aussi adopté comme un modèle pour décrire qualitativement la transition et la séparation des phases.

Autrement dit, il s'agissait de répondre à la question suivante :

Est-ce qu'un modèle de chaîne ferromagnétique peut expliquer le phénomène d'aimantation spontanée observé dans les matériaux ferromagnétiques ?

Selon Ising, la réponse était négative dans le cas unidimensionnel. Heureusement, l'histoire ne se termina pas à ce point et, en 1936, Peierls démontra qu'il y avait une transition de phase en deux dimensions. Dans le cas d'un champ extérieur nul, Onsager calcula alors la fonction de partition en deux dimensions, ce qui permet une description très précise de la transition de phase. Le modèle d'Ising est très intéressant depuis son introduction en raison de sa simplicité et de la variété de son comportement.

Par ailleurs, le modèle d'Ising se compose d'une répartition des atomes dans un plan. Ces atomes possèdent chacun un moment magnétique de μ_B (magnéton de Bohr) qui est aléatoirement orienté en spin up ($+\mu_B$) ou spin down ($-\mu_B$). Ces spins interagissent entre eux deux à deux, seulement entre les premiers voisins, avec une énergie d'interaction (figure II.4.1.1).

L'hamiltonien H du système est donné par :

$$\mathcal{H} = -\sum_{<i,j>} J_{ij} S_i S_j - H \sum_i S_i \quad \text{(II.16)}$$

Où le terme <i, j> fait référence à une somme sur les sites les plus proches, tandis que le champ magnétique extérieur est H, Si et Sj représentent le spin au site i et j est J est l'interaction d'échange. Les signes (-) présents dans l'équation (II.16) sont classiques. Leur seul rôle est de sélectionner le signe pour le paramètre d'interaction J et le champ externe H. C'est un modèle très simple, mais non trivial. À la différence de la situation du gaz parfait, il peut engendrer des effets coopératifs que nous allons aborder. Cependant, ces conséquences peuvent être analysées dans le contexte d'une solution précise ou non. Une solution précise permettra de faire émerger, souvent de manière préliminaire, des notions importantes et très généraux de la mécanique statistique, comme les fonctions de corrélation,

la notion d'ordre à courte et à grande distance, de longueur de corrélation, de point critique, de symétrie spontanément brisée.

Grâce à la méthode Monte Carlo, il est possible peut évaluer les valeurs des grandeurs physiques comme l'aimantation, l'énergie, la chaleur spécifique et la susceptibilité à une température spécifique d'un système d'Ising de taille finie et infinie.

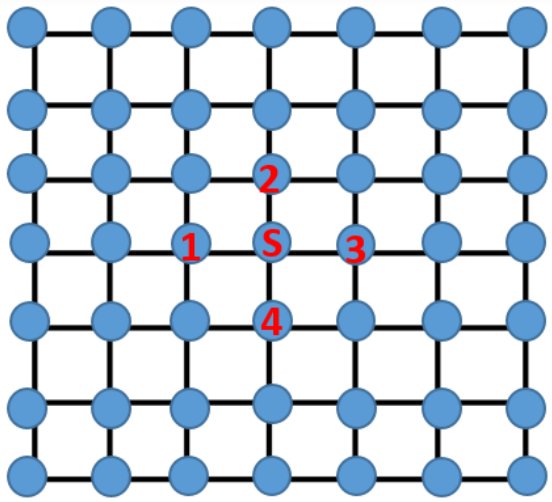


Figure II.4.1.1 : Le système d'Ising à deux dimensions implique que le spin central S ne fonctionne qu'avec les 4 spins indiqués 1, 2, 3 et 4.

- **Quelques résultats connus :**

Supposons que le modèle d'Ising (ou, de manière similaire, un modèle de gaz sur réseau) soit défini par l'Hamiltonien :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \, \sigma_j \quad (II.17)$$

Où La somme < i, j> indique que l'interaction est restreinte aux paires distinctes de voisins les plus proches.

- Si J>0, l'interaction est considérée comme ferromagnétique ;
- Si J<0, l'interaction est considérée comme antiferromagnétique.

Ce modèle présente une solution analytique et une autre solution triviale, à une dimension appelée chaine d'Ising et montre que la température critique est nulle en absence de transition de phase. Onsager (1944) a étudié le modèle en champ externe H nul à deux dimensions et a démontré qu'il existe une transition de phase FM-PM pour une température critique bien définie [61].

Dans le cas du réseau carré, cette température critique correspond à :

$$Tc = J\ \frac{2}{\ln(1+\sqrt{2})}\ \text{(II.18)}$$

Ce qui donne numériquement Tc = 2. 269185314....J.

Cependant les valeurs des exposants critiques, ainsi obtenus, ne présentent pas un bon accord avec les résultats expérimentaux.

II.4.2 Modèle XY

Le modèle XY bidimensionnel est connu pour présenter une transition de phase d'ordre infini inhabituelle appartenant à la classe d'universalité de Kosterlitz-Thouless (KT) [62]. Ce modèle présente une structure de spins qui peut se déplacer dans un plan, ce qui permet de les représenter par des angles orbitaux Θi [63].

L'hamiltonien du modèle XY présente une forme très simple :

$$H\ =\ -J\sum_{\langle i,j\rangle} cos\left(\Theta_i - \Theta_j\right)\ \ (II.19)$$

Où $\langle i, j\rangle$: il mentionne que la somme est limitée aux sites les plus proches et Θi ∈ [0, 2π] représente le i^{ème} angle de spin du site dans le plan XY, J les constantes de couplage magnétique.

- Pour $J > 0$: Le modèle XY est qualifié de ferromagnétique. Son de plus basse énergie est tel que $\phi i = \phi$, $\forall i$.
- Pour $J < 0$: On qualifie le modèle d'antiferromagnétique.

II.4.3 Modèle de Heisenberg

Le modèle de Heisenberg est l'extension des cas Ising et XY met en évidence les spins à trois dimensions. Dans ce modèle, l'interaction des spins entre $\vec{S_i}$ et $\vec{S_j}$, qui sont respectivement localisés en $\vec{r_i}$ et $\vec{r_j}$, s'écrit:

$$-J_{ij}\vec{S_i}.\vec{S_j}\ (II.20)$$

Avec j_{ij} représente l'intégrale d'échange qui résulte de l'interaction coulombienne entre les charges correspondantes portées par ces spins. En effet, Jij dépend de la distance séparant les spins en interaction.

Considérons le cas le plus simple, pour lequel, en première approximation, on ne tient compte que des interactions existantes entre les plus proches voisins des spins qui interagissent et en deuxième approximation, on suppose que ces interactions sont identiques et possèdent toutes une même valeur qui est égale à J.

Dans ce cadre, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S_i}.\vec{S_j} \quad (II.21)$$

Dans le modèle de Heisenberg, la sommation (i, j) sera réalisée entre les paires de spins qui sont les premiers proches voisins.

Soit J le terme de couplage exprimant l'interaction spin-spin entre deux sites i et j.

- Lorsque J prend une valeur positive, on favorise l'alignement parallèle entre les spins (cas FM).
- Lorsque J est négatif, les spins tendent à être anti parallèle (cas AFM).

En résumé, ce modèle classique de Heisenberg suppose, en première approximation, des interactions entièrement isotropes. De plus, il suppose, en une deuxième approximation, que les spins sont bien localisés et présentent des interactions à courte portée. Ainsi, même l'application du modèle de Heisenberg ne permet pas encore de trouver une résolution exacte dans le cadre de la maille à trois dimensions ; aussi, pour plusieurs approches numériques, tel que la méthode du groupe de renormalisation qui a été proposée dans le but de déterminer des prédictions de ce modèle pour faire la comparaison avec les résultats expérimentaux.

II. 5 Simulation Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo est employée afin d'évaluer les valeurs moyennes des observables associées au modèle d'Ising. Pour démarrer notre simulation Monte Carlo du modèle d'Ising, il est nécessaire de définir une configuration initiale, qui peut être telle que :

- L'état fondamental où tous les spins sont égaux à +1 ou -1.
- Un état à température infinie consiste à tirer un nombre aléatoire allant de 0 à 1 pour chaque spin à partir d'une distribution uniforme. Si le nombre se situe entre 0 et 0,5, le spin est sélectionné comme 1, si le nombre se situe entre 0,5 et 1, le spin est sélectionné comme -1

Le processus basique stochastique dans un algorithme Monte Carlo se compose de deux étapes basiques :

- La sélection d'une nouvelle configuration ;
- Sa validation ou son refus.

La nouvelle configuration doit être sélectionnée parmi un ensemble proche de la configuration où se trouve le système afin qu'elle ait des chances raisonnables d'être acceptée. La différence

d'énergie entre deux configurations successives doit donc être faible, ce qui est obtenu si l'on n'agit que sur l'état d'un seul spin. Afin de garantir une sélection aléatoire entre les configurations successives, il est important de ne pas choisir les spins dans un ordre régulier.

Pour un système de spins, la séquence itérative de la dynamique Métropolis est la suivante :

- ✓ Le choix d'un site se fait au hasard en sélectionnant un nombre entier i situé entre 1 et le nombre total des sites du réseau.
- ✓ On calcule la différence d'énergie entre la configuration nouvelle où le spin sélectionné a été retourné et la configuration précédente, car l'interaction dans le modèle d'Ising est à courte portée, ce qui signifie que la différence d'énergie est locale car elle ne concerne que le spin sélectionné et ses premiers voisins.
- ✓ Si l'énergie de la nouvelle configuration est plus faible, elle est acceptée. En cas d'énergie plus élevée de cette nouvelle configuration, un nombre aléatoire entre 0 et 1 est tiré au hasard, si ce nombre est inférieur à $e^{-\beta(H(x_{i'})-H(x_i))}$ la nouvelle configuration est acceptée, sinon on conserve l'ancienne configuration.

II. 6 Erreurs statistiques et temps de relaxation

L'une des contraintes qui impacte la précision des résultats est l'utilisation d'un nombre fini de configurations. Il est possible de réduire cette erreur en augmentant le nombre d'étapes de Monte Carlo. Une autre erreur beaucoup plus subtile réside dans le temps de relaxation final requis par le système pour atteindre l'équilibre thermique à partir de l'état initial arbitraire. Cet effet de relaxation est tout à fait normal et peut être supprimé en supprimant les configurations hors équilibre de M_0. Cette corrélation génère l'erreur la plus significative, qui persiste même après l'équilibre thermique, en raison du retard des fluctuations critiques pour une transition de second ordre et du phénomène de métastabilité qui se manifeste dans une transition de premier ordre.

Considérons n observables A_1, A_2, …, A_n obtenus successivement après n simulations de la quantité A avec n >> 1, la valeur du carré de l'erreur statistique sera définie par :

$$\langle(\delta A)^2\rangle = \frac{1}{n}[\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2]\left\{1 + \frac{2}{\delta t}\int_0^{t_n}\left(1 - \frac{t}{t_n}\right)\frac{\langle A(0)\rangle\langle A(t)\rangle - \langle A\rangle^2}{\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2}dt\right\} \quad (II.22)$$

Où δt : l'intervalle de temps entre deux observations successives.

Notons par $\phi_A(t)$ la fonction de relaxation normalisée de la quantité définie par :

$$\phi_A(t) = \frac{\langle A(0)A(t)\rangle}{\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2} \quad (II.23)$$

Avec $\phi_A(t) = 1\ et\ \phi_A(t) \to 0\ t \to \infty$

On définit le temps caractéristique de corrélation entre les configurations par :

$$\tau_A = \int_0^\infty \phi_A(t)dt\ (II.24)$$

Puisqu'on a supposé que $\phi_A(t)$ diffère sensiblement de zéro seulement pour des temps t << t_n, le terme t/t_n peut être négligé par rapport à l'unité et la borne supérieure de l'intégrale est remplacée par l'infini. L'équation (II.22) devient :

$$\langle(\delta A)^2\rangle = \frac{1}{n}[\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2]\left(1 + \frac{2}{\delta t}\tau_A\right)\ (II.25)$$

- Si $\delta t \gg \tau_A$, le seconde terme $\left(1 + \frac{2}{\delta t}\tau_A\right)$ se réduit à l'unité, et $\langle(\delta A)^2\rangle$ a la même forme que dans le cas de l'échantillonnage simple.
- Dans le cas inverse $\delta t \ll \tau_A$, sachant que $n\delta t = \tau_{obs} = \tau_n$ l'erreur statistique aura la forme suivante :

$$\langle(\delta A)^2\rangle = \frac{2\tau_A}{n\delta t}[\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2] = \frac{2\tau_A}{\tau_{obs}}[\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2]\ (II.26)$$

Ceci montre que l'erreur statistique est indépendante du choix de l'observation qui importe. Puisque devient très grand au voisinage des transitions de second ordre, le choix d'algorithmes qui réduisent est donc important.

Les étapes du programme que nous adaptons pour calculer les propriétés magnétiques et l'effet magnétocalorique dans ce travail de recherche et suivant :

Les conditions aux limites

D'une manière générale nous avons deux types de conditions aux limites : périodiques et libres.

- **Les conditions limites périodiques :** sont employées pour des systèmes infinis afin de garantir une répétition régulière dans toutes les directions du système.
- **Les conditions de limites libres :** sont utilisées pour décrire des systèmes finis tels que des nanoparticules.

Il est possible d'utiliser les deux conditions aux limites pour les systèmes semi-finis tels que les systèmes multicouches, les systèmes de surface et les systèmes à nanomatériaux.

Effets de taille finie

On considérera le réseau d'un système comme un outil numérique limité par la capacité de l'ordinateur. Il est essentiel de la définir de manière précise et soigneusement afin d'imiter les caractéristiques macroscopiques du système de n particules. La limite thermodynamique est donc celle au-dessus de laquelle les grandeurs physiques ne sont pas modifiées. Pour établir cette limite, il est courant de calculer une moyenne pour plusieurs tailles.

- **Erreurs statistiques**

Il est nécessaire de résoudre le premier détail, à savoir le nombre élevé d'étapes MC, qui, tout comme la taille du réseau, sont également limitées par la capacité informatique. L'équilibre est atteint à une certaine étape MC, ce qui permet de réaliser des mesures et de calculer les moyennes en considération à partir de cette étape jusqu'à la dernière étape MC. Ainsi, il est essentiel de bien déterminer l'étape MC qui marque le début de l'équilibre afin d'éviter les erreurs statistiques qui augmentent près du point critique.

❖ Les étapes de calcul sont les suivantes :

- ✓ On sélectionne une configuration initiale, comme tous les spins alignés ou tous les spins distribués de manière aléatoire ;
- ✓ Un spin est sélectionné au hasard ;
- ✓ Le retournement de ce spin est considéré comme une tentative de mouvement ;
- ✓ L'énergie ΔE d'interaction des spins est calculée entre la configuration nouvelle avec un spin retourné et la configuration initiale ;
- ✓ Si ΔE est inférieur à 0, c'est-à-dire que le retournement du spin réduit l'énergie ou la laisse invariable, la nouvelle configuration est donc acceptée ;
- ✓ Lorsque $\Delta E > 0$: Un nombre η est obtenu au hasard en utilisant une loi uniforme sur le segment $[0,1[$. Si η est inférieur à $\exp(-\Delta E/kBT)$, la configuration avec spin retourné est acceptée comme une nouvelle configuration. Autrement, elle est rejetée et la configuration à l'étape suivante est la même que la configuration précédente ;
- ✓ Les grandeurs thermodynamiques sont calculées ;
- ✓ Elles sont répétées.

III. Conclusion

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première partie traite la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, tandis que la deuxième partie aborde la simulation de Monte Carlo. Dans la première partie, nous avons évoqué les différentes méthodes théoriques permettant de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont connues sous le nom de méthode ab Initio, qui repose sur la théorie

fonctionnelle de la densité et permet de déterminer l'état fondamental du système étudié. Afin d'obtenir de bons résultats en utilisant la DFT, les points suivants doivent être respectés :

- ❖ Un choix judicieux des fonctionnelles qui conviennent aux calculs réalisés ;
- ❖ Des pseudo-potentiels ;
- ❖ Plusieurs approximations sont employées : l'une portant sur les fonctionnelles d'échange et de corrélation, et la seconde portant sur le pseudo-potentiel.

Les études DFT des fonctionnelles GGA ont été choisies dans nos calculs dans le chapitre à venir car elles fournissent une description plus proche de la réalité et donnent de bons résultats dans certains matériaux, mais elles surestiment le paramètre de réseau et le moment magnétique dans d'autres matériaux et nous avons besoin d'autres fonctionnelles pour améliorer les résultats. Néanmoins, même si les méthodes DFT ont réalisé de nombreux travaux au cours des dernières années, elles ont encore quelques défauts. De plus, il n'est pas toujours possible de comprendre les bons et les mauvais résultats de la méthode DFT sur certains matériaux et il n'existe pas de véritable critère de choix d'une fonctionnelle plutôt qu'une autre. De plus, il est compliqué de déterminer des critères permettant d'améliorer une certaine fonction spécifique, ce qui complique parfois l'utilisation de DFT et le formalisme développé ne permet pas d'accéder aux états excités. Des progrès récents ont été réalisés en utilisant un formalisme temporel pour décrire les états excités.

Dans la seconde partie nous avons exposé l'essentiel sur les concepts et les étapes de la méthode de Monte Carlo et les modèles d'Ising, XY et de Heisenberg. En outre, Le modèle d'Ising nous permet de déterminer d'une manière exacte les propriétés magnétiques des matériaux magnétiques telles que l'aimantation, la susceptibilité et l'effet magnétocalorique et les propriétés ferroélectriques des matériaux multiferroïques telles que la polarisation, la susceptibilité diélectrique et le Cycle d'hystérésis. Les phénomènes physiques complexes tels que ceux rencontrés dans le cas des matériaux où des systèmes magnétiques et multiferroïques nécessitent une moyenne informatique appropriée pour être utilisés dans la méthode de Monte.

Références

[1] F. Bassani, G. P. Parravicini, R. A. Ballinger & J. L. Birman. Electronic states and optical transitions in solids (1976).

[2] J. C. Slater & J. C Phillips. Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids. Physics Today, 27(12), 49-50. (1974).

[3] J. C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. Physical review, 81(3), 385. (1951).

[4] P. Hohenberg & W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B), B864. (1964).

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

[6] M. Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. Proceedings of the National Academy of Sciences, 76(12), 6062-6065. (1979).

[7] M. Levy. Electron densities in search of Hamiltonians. Physical Review A, 26(3), 1200. (1982).

[8] M. Levy and J. P. Perdew, The Constrained Search Formalism for Density Functional Theory, in Density Functional Methods in Physics, Ed. R. M. Dreisler and J. da Providencia, Plenum, New York (1985).

[9] U. Von Barth & L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. Journal of Physics C: Solid State Physics, 5(13), 1629. (1972).

[10] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias & A. J. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. Reviews of modern physics, 64(4), 1045. (1992).

[11] R. O. Jones & O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. Reviews of Modern Physics, 61(3), 689. (1989).

[12] L. Hedin & B. I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials. Journal of Physics C: Solid state physics, 4(14), 2064. (1971).

[13] J. P. Perdew & Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Physical review B, 45(23), 13244. (1992).

[14] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Physical review B, 41(11), 7892. (1990).

[15] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher,

T. Baron, A. Waag and G. Landwehr Reduction of the extended defect density in molecular beam epitaxy grown ZnSe based II-VI heterostructures by the use of a BeTe buffer layer. Journal of applied physics, 84(3), 1650-1654 (1998).

[16] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. In Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press. (1927, January).

[17] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet,W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, Phys. Status Solidi B215: 5, 1999.

[18] E. Fermi. Un methodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome.Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 :602, 1927.

[19] J. P. Perdew & M. Levy. Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. Physical Review Letters, 51(20), 1884. (1983).

[20] L. J. Sham & M. Schlüter. Density-functional theory of the energy gap. Physical review letters, 51(20), 1888. (1983).

[21] D. J. Singh, Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Kluwer, Dordrecht, (1994).

[22] D. M. Ceperley & B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical review letters, 45(7), 566. (1980).

[23] J. P. Perdew, K. Burke & M. Ernzerhof. Perdew, burke, and ernzerhof reply. Physical Review Letters, 80(4), 891. (1998).

[24] P J. P. Perdew, K. Burke & Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. Physical review B, 54(23), 16533. (1996).

[25] J. P. Perdew, K. Burke. Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. International journal of quantum chemistry, 57(3), 309-319. (1996).

[26] P. Bagno, O. Jepsen & O. Gunnarsson. Ground-state properties of third-row elements with nonlocal density functionals. Physical Review B, 40(3), 1997. (1989).

[27] B. G. Johnson, P. M. Gill & J. A. Pople. The performance of a family of density functional methods. The Journal of chemical physics, 98(7), 5612-5626. (1993).

[28] P. Dufek, P. Blaha, V. Sliwko & K. Schwarz. Generalized-gradient-approximation description of band splittings in transition-metal oxides and fluorides. Physical Review B, 49(15), 10170. (1994).

[29] P. Dufek, P Blaha & K. Schwarz. Determination of the nuclear quadrupole moment of 57 Fe. Physical review letters, 75(19), 3545. (1995).

[30] O. K. Andersen. Linear methods in band theory. Physical Review B, 12(8), 3060. (1975).

[31] F. Bloch. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices. Z. Phys, 52, 555-600. (1928).

[32] C. Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. Physical Review, 57(12), 1169. (1940).

[33] J. C. Slater. Wave functions in a periodic potential. Physical Review, 51(10), 846. (1937).

[34] J. C. Slater. Energy band calculations by the augmented plane wave method. In Advances in quantum chemistry (Vol. 1, pp. 35-58). Academic Press. (1964).

[35] T. Loucks & J. C. Slater. Augmented plane wave method: a guide to performing electronic structure calculations. Physics Today, 20(11), 92-93. (1967).

[36] D. D. Koelling & G. O. Arbman. Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper. Journal of Physics F: Metal Physics, 5(11), 2041. (1975).

[37] G. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom. Efficient linearization of the augmented plane-wave method. Physical Review B, 64(19), 195134. (2001).

[38] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz, « WIEN2k », Vienna University of Technology (2001). http://www.wien2k.at/.

[39] T. Takeda & J. Kubler. Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations. Journal of Physics F: Metal Physics, 9(4), 661. (1979).

[40] D. R. Hamann. Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials. Physical Review Letters, 42(10), 662. (1979).

[41] C. Hartwigsen, S. Goedecker & J. Hutter. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn. Physical Review B, 58(7), 3641. (1998).

[42] D. R. Hamann, M. Schlüter & C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. Physical Review Letters, 43(20), 1494. (1979).

[43] C. Sürgers, K. Potzger, T. Strache, W. Möller, G. Fischer & N. Joshi. Magnetic order by C-ion implantation into Mn_5Si_3 and Mn_5Ge_3 and its lateral modification. Applied Physics Letters, 93(6). (2008).

[44] M. Marsman & G. Kresse. Relaxed core projector-augmented-wave method. The Journal of chemical physics, 125(10). (2006).

[45] P. Fulde. Correlated electrons in quantum matter. World Scientific (2012).

[46] H. J. Kulik. Perspective: Treating electron over-delocalization with the DFT+U method. The Journal of chemical physics, 142(24). (2015).

[47] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan & A. I. Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method. Journal of Physics: Condensed Matter, 9(4), 767. (1997).

[48] I. Sandalov, B. Johansson, O. & Eriksson. Theory of strongly correlated electron systems: Hubbard–Anderson models from an exact Hamiltonian, and perturbation theory near the atomic limit within a nonorthogonal basis set. International journal of quantum chemistry, 94(3), 113-143. (2003).

[49] A. Stoyanova. Delocalized and correlated wave functions for excited states in extended systems. (2006).

[50] P. H. Dederichs, S. Blügel, R. Zeller & H. Akai. Ground states of constrained systems: Application to cerium impurities. Physical review letters, 53(26), 2512. (1984).

[51] I. V. Solovyev, P. H. Dederichs & V. I. Anisimov. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb. Physical Review B, 50(23), 16861. (1994).

[52] W. E. Pickett, S. C. Erwin & E. C. Ethridge. Reformulation of the LDA+ U method for a local-orbital basis. Physical Review B, 58(3), 1201. (1998).

[53] D. Koller, F. Tran & P. Blaha. Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential. Physical Review B, 83(19), 195134. (2011).

[54] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka & J. Luitz. wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60(1). (2001).

[55] P. KIREEV, La physique des semi-conducteurs, p 243, 2édition, (1975).

[56] Laurent Chaput, Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques, thèse de doctorat, p 19, INPL, (2006).

[57] L. Sklar. Physics and chance: Philosophical issues in the foundations of statistical mechanics. Cambridge University Press. (1993).

[58] D. C. Mattis. The theory of magnetism I: Statics and Dynamics (Vol. 17). Springer Science & Business Media. (2012).

[59] H. Bethe. Zur theorie der metalle: I. Eigenwerte und eigenfunktionen der linearen atomkette. Zeitschrift für Physik, 71(3-4), 205-226. (1931).

[60] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computings machines. Chemical Physics, 21(6) :1087–1092, June 1953.

[61] L. Onsager. Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition. Physical Review, 65(3-4), 117. (1944).

[62] F. C. Poderoso, J. J. Arenzon & Y. Levin. New Ordered Phases in a Class of Generalized XY Models. Physical review letters, 106(6), 067202. (2011).

[63] M. Lach & M. Žukovič. Phase Diagram of a Generalized XY Model with Geometrical Frustration. arXiv preprint arXiv:1905.11646. (2019).

Chapitre 4

Etudes des propriétés électroniques, optiques, thermoélectriques, photovoltaïques, photocatalytiques, magnétiques et l'effet magnétocalorique des matériaux pérovskites : $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0, 0.2), $T_{1-x}S_xMnO_3$ (x = 0.25, 0.35 et T = La, Pr), $GdCrO_3$, $BiFeO_3$ et $CsBrO_3$

I. Introduction

Les matériaux pérovskites à base de manganèse de type $T_{1-x}A_xMnO_3$, où T est un lanthanide trivalent (La, Pr...) et A est un élément alcalino-terreux divalent (Ca, Sr, Ba...), établissent des liens significatifs entre les caractéristiques électroniques et magnétiques à température ambiante [1-10]. Par ailleurs, la substitution d'un atome du groupe des lanthanides par un cation divalent entraîne une conversion partielle des ions manganèse Mn^{3+} en Mn^{4+}, ce qui entraîne une diminution graduelle du ferromagnétisme avec l'augmentation du taux de la substitution des ions A^{3+} [11-13]. De plus, d'autres recherches ont été menées sur l'impact de la substitution de Pr et La par Sr dans les matériaux pérovskites à base de Mn de type $TMnO_3$. Une amélioration de l'effet magnétocalorique a été observée. Par ailleurs, plusieurs études ont également été menées sur le dopage des atomes Pr et La par l'atome Sr, avec des concentrations respectives de 0,35 % et 0,25 % [14-17]. Il a été observé que l'état de valence, l'état de spin des ions métalliques et les défauts influencent grandement les caractéristiques magnétiques, électroniques et structurales de ces pérovskites.

Tandis que les matériaux pérovskites contenant du fer de type $TFeO_3$ jouent un rôle essentiel en tant que matériaux fonctionnels [18]. Puisque les structures cristallines et les groupes ioniques T-Fe sont relativement flexibles. Ils possèdent des caractéristiques physiques de grande importance, comme la transition de charge unique des ions Fe^{4+} ($2Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{5+}$) et une structure de spin hélicoïdale spécifique ainsi qu'une structure de spin hélicoïdale particulière [19]. Ses caractéristiques importantes peuvent être ajustées afin de s'adapter aux applications désirées. Cela se fait en substituant des éléments non magnétiques dans $TFeO_3$ [20-23]. Par ailleurs, il a été observé que la substitution de Ba par Sr dans $BaFeO_3$ a un impact significatif sur le contrôle de l'effet magnétocalorique, de la conductivité ionique, de l'électronique élevée et de la stabilité chimique dans les atmosphères réductrices [24-26]. De plus, il contrôle également des coefficients de dilatation thermique relativement faibles et obtient une bonne stabilité chimique [27-29].

Quant au matériau pérovskite à base de chromite de type $ACrO_3$, avec A étant une terre rare (La, Ho, Er, Pr, Gd...), il se cristallise dans une structure orthorhombique [30-32] et il se distingue par la coexistence de propriétés multiferroïques magnétoélectriques où la ferroélectricité et le ferromagnétisme se développent aux mêmes températures et pressions ambiantes [33]. La présence de ces propriétés fait du matériau un candidat pour de nombreuses domaines technologiques, tels que l'optoélectronique, la spintronique et la thermoélectrique [34-35], qui sont envisagées dans le domaine du stockage d'informations (mémoires magnétiques, têtes de lecture). Par conséquent, le développement de composants électriques et la fabrication de dispositifs spintroniques [36-41]. En revanche, les matériaux à base de chrome sont généralement antiferromagnétiques (AFM) sous une température critique connue sous le nom de température de Néel (T_N) et paramagnétiques (PM) au-dessus de T_N.

En ce qui concerne le ferrite de bismuth $BiFeO_3$ en couche mince, ses caractéristiques sont similaires à celles du matériau $ACrO_3$[42]. À température ambiante, la phase de ce matériau présente une forme rhomboédrique, faisant partie du groupe spatial R3c [43]. Chacun des atomes de fer est entouré de six voisins de spin antiparallèle, ce qui crée un ordre antiferromagnétique du type G dans l'ensemble du cristal. Ferrite de bismuth en couche mince possède des propriétés physiques importantes par exemple il présente une polarisation géante due à la présence d'une hybridation stéréochimique d'électrons Bi($6s^2$) isolés et d'états O($2p^6$) [44]. Il présente également un comportement ferromagnétique associé à des orbitales d partiellement remplies de Fe^{3+} par des interactions de super-échange fer-oxygène [45].

Nous mettons en évidence également la pérovskite $CsBrO_3$ doté d'une large bande interdite permet d'absorber un spectre solaire relativement large et d'atteindre un rendement de conversion photovoltaïque relativement élevé [46-47]. Dans une cellule photoélectrochimique, cette pérovskite pourrait jouer le rôle d'une photocathode potentielle pour l'extraction de H_2 de l'eau [48]. Cela est réalisé en dopant ce composé par un atome magnétique.

II. Détails du calcul

Les calculs que nous avons effectués dans ce rapport de recherche ont été réalisés en simulant les calculs DFT et DFT+U dans le programme de calcul Wien2k [49-51]. Le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation a été effectué par l'approximation du gradient généralisé (GGA), l'approximation GGA + U et l'approximation TB-mBJ [52-54]. Il convient de souligner que nous employons les approximations TB-mBJ et GGA+U pour décrire de manière précise les états Fe-3d localisés de la pérovskite $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ avec (x = 0, 0,2) [55], ainsi que pour obtenir une valeur améliorée de la bande interdite de la pérovskite $BiFeO_3$.

À l'interstitiel, les fonctions d'ondes de Kohn-Sham sont également étendues en fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur de sphères non superposées autour des sites atomiques (sphères MT) et en séries de Fourier. Les paramètres d'entrée doivent être choisis de manière optimale pour garantir des résultats précis dans un délai relativement raisonnable. En ce qui concerne certains paramètres, cette décision a été prise en utilisant un test de convergence, tandis que pour d'autres, elle s'est fondée sur une valeur proche de la valeur limite. Par ailleurs, il est primordial de sélectionner les rayons muffin-tin appropriés pour les divers atomes qui constituent les différentes pérovskites sélectionnées. Les rayons muffin-tin représentent la frontière entre deux zones de l'espace, où les potentiels et les fonctions d'ondes sont développés de manière différente.

Ces paramètres se manifestent par :

- ✓ L'énergie de séparation entre les états de valence et de noyau ;
- ✓ Les fonctions d'ondes de valence à l'intérieur des sphères muffin-tin sont étendues en termes d'harmoniques sphériques jusqu'à $l_{max} = 10$;
- ✓ Les fonctions d'ondes dans la région interstitielle ont été étendues en ondes planes avec une coupure de RMT (où RMT est le rayon moyen des sphères MT).

Le rayon RMT du moule à muffins est basé sur deux conditions :

- ➢ Aucune charge de noyau fuite des sphères MT ;
- ➢ Aucun chevauchement n'est pas autorisé entre les sphères.

La simulation de Monte Carlo a été employée pour évaluer les caractéristiques magnétiques, l'effet magnétocalorique et les caractéristiques ferroélectriques. Dans ce contexte, deux types d'hamiltonien du modèle d'Ising ont été employés.

- ✓ Le premier type concerne un seul spin (équation II.1) c'est le cas des pérovskites $BaFeO_3$, $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$, $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ et $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$.
- ✓ Le deuxième type concerne le spin mélangé (équation II.2) c'est le cas de pérovskite $GdCrO_3$.

Hamiltonien d'un seul spin s'écrit sous la forme suivante :

$$\mathcal{H} = -\sum_{<i,j>} J_{ij} S_i S_j - H \sum_i S_i \quad \text{(II.1)}$$

Hamiltonien à spin mélangé s'écrit sous la forme suivante :

$$\mathcal{H} = -J_{CrCr} \sum_{<i,j>} S_i S_j - J_{GdGd} \sum_{<k,l>} \sigma_k \sigma_l - J_{CrGd} \sum_{<i,k>} S_i \sigma_k - H\left(\sum_i S_i + \sum_k \sigma_k\right) \text{(II.2)}$$

La première et la deuxième somme du premier hamiltonien (II.1) et la première, la deuxième et la troisième somme du deuxième hamiltonien (II.2) concernent des interactions entre spins adjacents, notées <i, j>, <k, l> et <i, k>, les sites i, j, k et l désignent les voisins les plus proches. La quatrième somme dans le deuxième hamiltonien (II.2) fait référence à l'énergie résultant d'un champ magnétique externe.

Les deux matériaux pérovskites $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ et $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ présentes des moments magnétiques de spin de $S_{Mn} = 2$. Alors que pour les matériaux pérovskites $BaFeO_3$ et $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$, les moments magnétiques de spin de l'atome fer sont respectivement de $S_{Fe} = 2$ et $S_{Fe} = 3/2$. En ce qui concerne les moments magnétiques de spin des atomes de chromite et de gadolinium présents dans le composé $GdCrO_3$, ils sont respectivement de $S_{Cr}=3/2$ et $\sigma_{Gd}=7$ 2. La constante de couplage magnétique J_{CrCr} correspond aux premiers couplages des spins Cr, situés aux sites i et j. Concernant la constante de couplage magnétique J_{GdGd} correspond aux premiers couplages des spins Gd aux sites k et l. Alors que J_{CrGd} représente la constante de couplage magnétique entre les premiers couplages de spins Gd et Cr aux sites i et k. h est le champ magnétique externe.

Les propriétés magnétiques de cinq matériaux pérovskites sont définies comme suit :

L'énergie interne par site E est :

$$E = \frac{1}{N}\langle \mathcal{H} \rangle \text{ (II. 3)}$$

Les aimantations thermiques d'un seul spin sont :

$$M_S = \frac{1}{N_s}\langle \sum_i S_i \rangle \text{ (II. 4)}$$

$$M_\sigma = \frac{1}{N_\sigma}\langle \sum_i \sigma_i \rangle \text{ (II. 5)}$$

L'aimantation thermique totale de spin mélangé est :

$$M_{Total} = \frac{N_S M_S + N_\sigma M_\sigma}{N_S + N_\sigma} \text{ (II. 6)}$$

Les susceptibilités magnétiques d'un seul spin sont données par :

$$\chi_S = \beta(\langle M_S^2 \rangle - \langle M_S \rangle^2) \text{ (II. 7)}$$

$$\chi_\sigma = \beta(\langle M_\sigma^2 \rangle - \langle M_\sigma \rangle^2) \text{ (II. 8)}$$

Où $\beta = \frac{1}{k_B T}$ avec k_B correspond à la constante de Boltzmann

La susceptibilité magnétique totale de spin mélangé est :

$$\chi_{Total} = \frac{N_s\chi_S + N_\sigma\chi_\sigma}{N_s + N_\sigma} \quad (II.9)$$

Le changement d'entropie induit par le champ magnétique est donné par :

$$\Delta S(T,h) = \int_0^h \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_h dh \quad \text{(II.10)}$$

La puissance relative de refroidissement RCP (Relative Cooling Power) est considérée comme un intervalle sous la dépendance de $\Delta S_M(T)$ de la température, est un compromis entre l'amplitude du changement d'entropie magnétique et la largeur du pic est donnée par :

$$RCP = \int_{T_C}^{T_h} \Delta S(T) dT \quad \text{(II.11)}$$

Où T_c et T_h sont les températures froides et chaudes correspondant respectivement aux deux extrémités de la valeur semi-maximale de ΔS_M (T).

Tableau II.1 : Les différentes couches avec nombre d'atomes Bi

$N_{couches}$	N_{Bi}	$N_{couches}$	N_{Bi}
3	1108	15	4864
4	1421	16	5177
5	1734	17	5490
6	2047	18	5803
7	2360	19	6116
8	2673	20	6429
9	2986	21	6742
10	3299	22	7055
11	3612	23	7368
12	3925	24	7681
13	4238	25	7994
14	4551		

En ce qui concerne les propriétés ferroélectriques on peut donner l'hamiltonien du modèle Ising par:

$$H = -j_1 \sum_{<i,j>} p_i p_j - j_2 \sum_{<i,j>} p_i p_j - E \sum_i p_i \quad \text{(II.12)}$$

Avec $j_{1(Bi3+-Bi3+)}$ et $j_{2(Bi3+-Bi3+)}$ sont les couplages ferroélectriques entre les premiers et les deuxièmes plus proches voisins dans $BiFeO_3$ en couches minces. pi (ou pj) sont les pseudos-spins au site i (ou j), dans ce cas $p(Bi^{3+}) = \pm 1$.

En considérant la condition aux limites libre dans l'axe c et la condition aux limites dans le plan (a, b). La polarisation de $BiFeO_3$ en couches minces est :

$$P = \frac{\sum_i \langle p_i \rangle}{N_{Layers}} \qquad (II.13)$$

Avec Ncouches et N_{Bi} sont donnés dans le tableau II.1.

La susceptibilité diélectrique de $BiFeO_3$ en couches minces est :

$$\chi_e = \beta(\langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2) \quad (II.14)$$

III. La structure cristalline

En général, les propriétés physiques d'un matériau dépendent de sa structure cristalline puisque la structure des atomes qui forment un matériau affecte ses propriétés. En outre, la structure cristalline présente des imperfections, telles que des défauts ponctuels (atomes dissous, lacunes) et des dislocations et ces imperfections contrôlent de nombreuses propriétés du matériau [56-58].

Dans tous les matériaux pérovskites que nous avons étudiés, nous avons pris un fichier de la structure optimisé car certaines de leurs propriétés ont été examinée expérimentalement et aussi théoriquement par la DFT. À l'exception du $CsBrO_3$, nous avons optimisé son volume en fonction de l'énergie et calculé son énergie de formation car il s'agit d'un nouveau matériau pérovskite qui n'a jamais été étudié auparavant. Le but de cette optimisation est la recherche du paramètre de maille à l'état d'équilibre (à 0 K).

III.1 La structure cristalline de $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$

La structure de la pérovskite $PrMnO_3$ contient 20 atomes (4 Pr, 4 Mn et 12 O). En supplément, cette pérovskite présente les paramètres de réseau suivants : a = 5,90 (Å), c = 7,72(Å), b = 5,52 (Å) et $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, et elle fait partie du groupe d'espace Pnma (figure III.1.1). Par conséquent, pour imiter la concentration réaliste de Sr (x = 0,35) dans le réseau $PrMnO_3$ Pnma, une supercellule (1 × 1 × 5) est formée contenant 100 atomes (20 Pr, 20 Mn et 60 atomes O sur la figure 1.3-a). En outre, la substitution de Sr/Pr dans la supercellule avec un total de 13 atomes de Pr entraîne la composition $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ qui est la même que la composition $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ préparée expérimentalement [59].

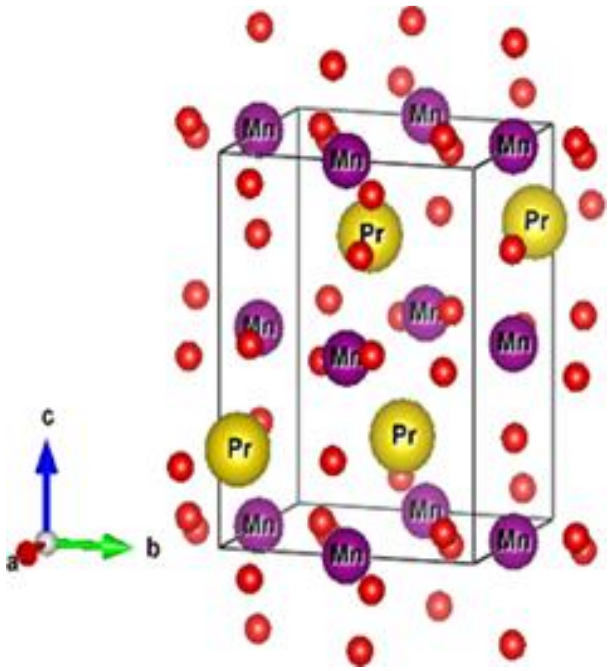


Figure 1II.1.1 : La structure de $PrMnO_3$

III.2 La structure cristalline de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$

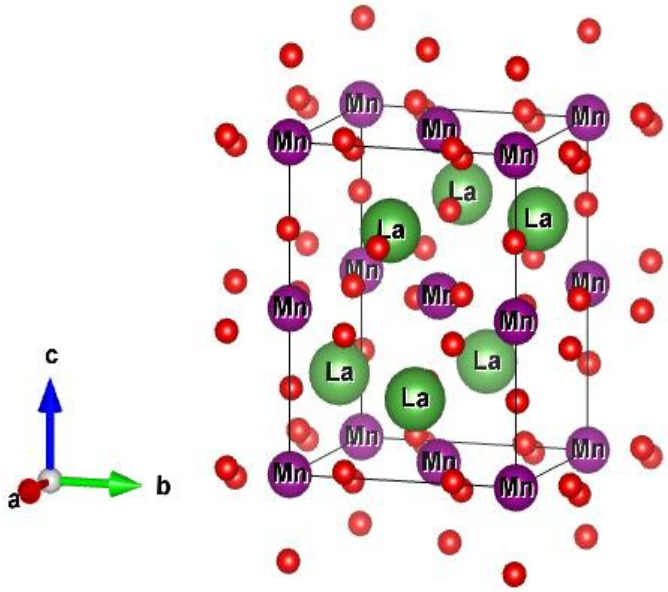


Figure III.2.1 : La structure de $LaMnO_3$

La structure de $LaMnO_3$ est pratiquement identique à celle de la pérovskite précédente, elle est composée de 20 atomes (4 La, 4 Mn et 12 O) et fait partie du groupe d'espace Pnma. Seule cette fois-ci, les positions des atomes et les valeurs des paramètres diffèrent, ce qui signifie que les paramètres de réseau pour cette pérovskite sont : a = 5,871 (Å), c = 7,777 (Å), b = 5,586 (Å) et $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ (figure III.2.1). Pour imiter la concentration réaliste de Sr (x = 0,25), nous remplacerons un atome de La par Sr.

III.3 La structure cristalline de $BaFeO_3$

Comme illustré dans la figure III.3.1 ci-dessous, la pérovskite $BaFeO_3$ est cristallisée dans une structure cubique possédant un groupe d'espace cubique $Pm\bar{3}m$ [29]. Ses paramètres de réseau sont les suivantes : a = b = c = 4,012 (Å) et α = β = γ = 90°.

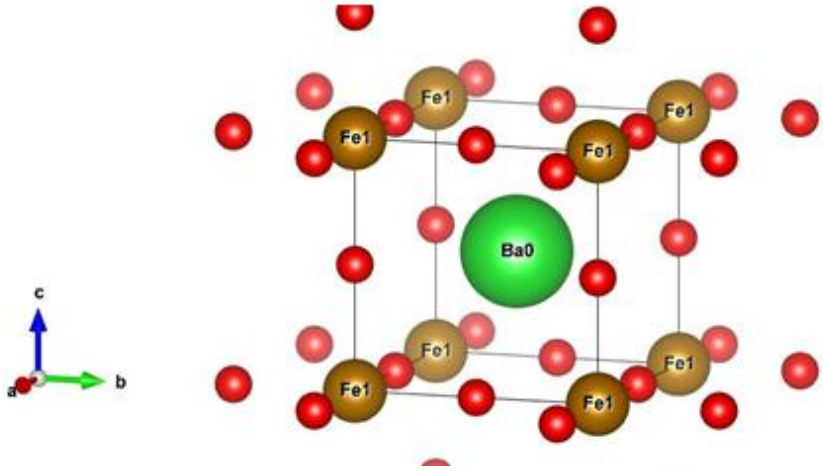


Figure III.3.1: La structure du composé $BaFeO_3$

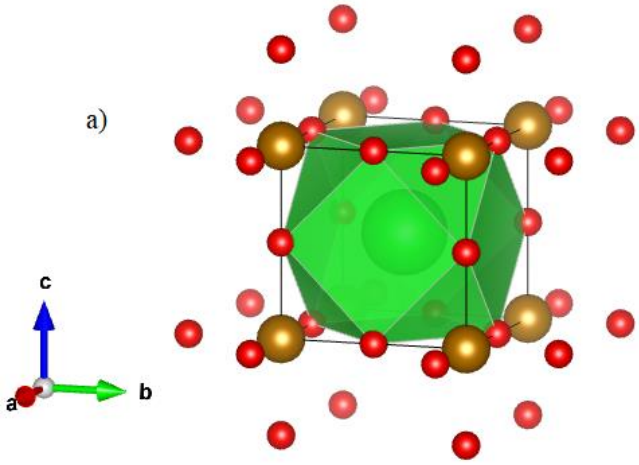


Figure III.3.2: La structure cristalline de $BaFeO_3$. Les sphères rouges représentent l'oxygène, la sphère brune représente le fer et les cuboctaèdres verts représentent [BaO_{12}].

La figure III.3.2 montre que Ba est associé à douze atomes O équivalents afin de créer des cuboctaèdres BaO_{12} qui ont des coins avec douze cuboctaèdres BaO_{12} équivalents, des faces à six équivalents cuboctaèdres BaO_{12}, et faces à huit octaèdres FeO_6 équivalents. Chaque liaison Ba-O a une longueur de liaison de 2,85 Å.

La figure III.3.3 montre que l'atome Fe est attaché à six atomes O équivalents pour instruire des octaèdres FeO_6 qui ont des coins avec six octaèdres FeO_6 équivalents et des faces avec huit cuboctaèdres BaO_{12} équivalents. Chaque liaison Fe–O a une longueur de liaison de 2,02 Å

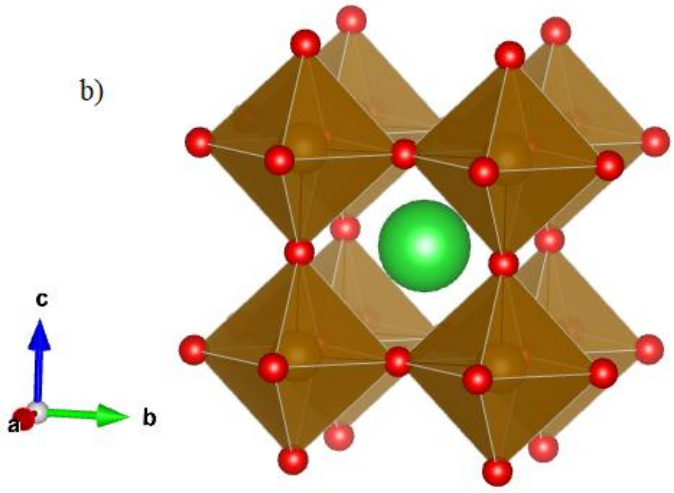


Figure III.3.3: La structure cristalline de $BaFeO_3$. Les sphères rouges représentent l'oxygène, les sphères vertes représentent le baryum et l'octaèdre brun représente $[FeO_6]$.

III.4 La structure cristalline de $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO$

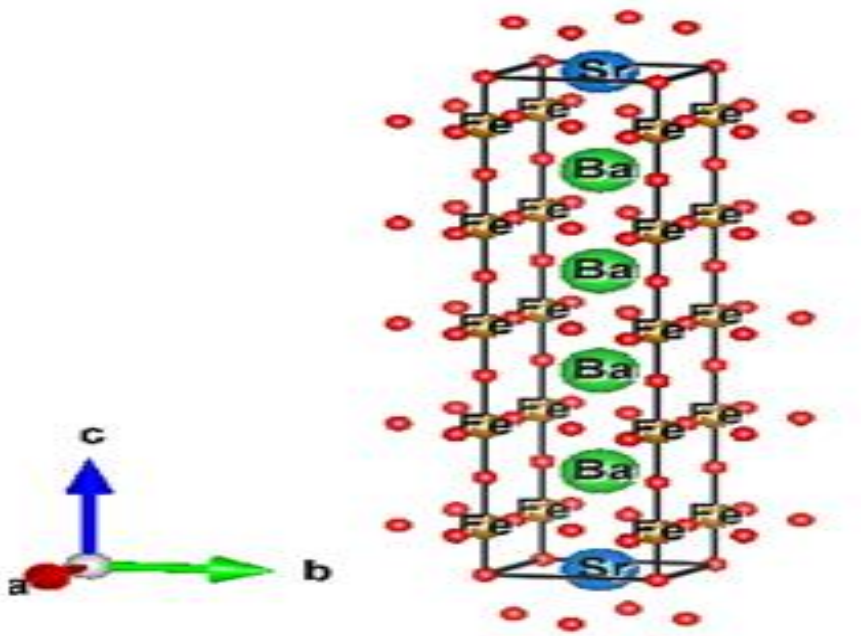


Figure III.4.1: La structure du composé $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$

Pour rendre la concentration réaliste de Sr (x = 0,2) dans la structure cubique de la pérovskite $BaFeO_3$, une supercellule (1 × 1 × 5) contenant 25 atomes (5 Ba, 5 Fe et 15 atomes O sur la figure III.4.1) a été formée. Une substitution Sr/Ba dans la supercellule de l'atome total de 5 Ba conduit à une composition $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$, qui est la même que la composition $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ préparée expérimentalement. Les paramètres de réseau de $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ sont a = b = 4,012 Å, c = 20,088 Å et $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

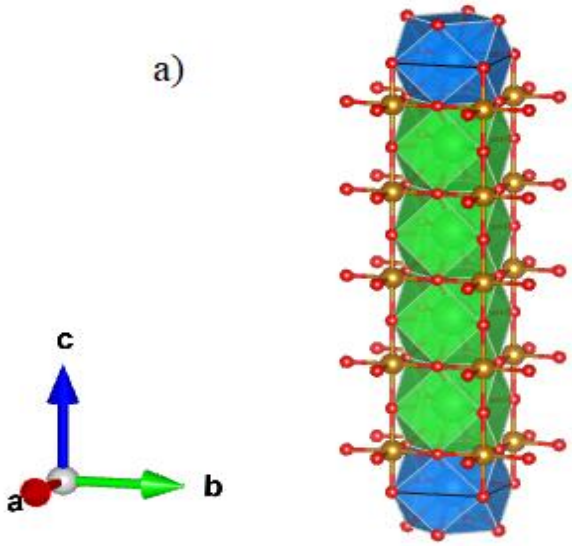


Figure III.4.2: La structure cristalline de $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$. Les sphères rouges représentent l'oxygène, la sphère brune représente le fer, les cubes verts représentent [BaO_{12}] et les cubes bleus représentent [SrO_{12}].

Selon la figure III.4.2, il y a deux sites Ba qui ne sont pas équivalents :

- Le premier site de l'atome Ba est combiné à douze atomes O pour présenter des cuboctaèdres BaO_{12} qui ont des coins avec quatre cuboctaèdres SrO_{12} équivalents, des coins avec huit cuboctaèdres BaO_{12}, une face avec un cuboctaèdre SrO_{12}, des faces avec cinq cuboctaèdres BaO_{12} et des faces avec huit octaèdres FeO_6 ;
- Le deuxième site de l'atome Ba est combiné à douze atomes O pour présenter des cuboctaèdres BaO_{12} qui ont des coins avec douze cuboctaèdres BaO_{12}, des faces avec six cuboctaèdres BaO_{12} et des faces avec huit octaèdres FeO_6. L'atome Sr est lié à douze atomes O pour présenter des cuboctaèdres SrO_{12} qui ont des coins avec quatre cuboctaèdres SrO_{12} équivalents, des coins avec huit cuboctaèdres BaO_{12} équivalents, des faces avec deux cuboctaèdres BaO_{12} équivalents, des faces avec quatre cuboctaèdres SrO_{12} équivalents et des faces avec huit octaèdres FeO_6 équivalents.

La figure III.4.3 montre qu'il existe trois sites Fe inégaux :

- Le premier site de l'atome Fe est lié à six atomes O pour former des octaèdres FeO_6 qui partagent des coins avec six octaèdres FeO_6, des faces avec quatre cuboctaèdres BaO_{12} équivalents et des faces avec quatre cuboctaèdres SrO_{12} équivalents.

- Le deuxième site de l'atome Fe est lié à six atomes O pour former des octaèdres FeO_6 qui partagent des coins avec six octaèdres FeO_6 et des faces avec huit cuboctaèdres BaO_{12}.
- Le troisième site de l'atome Fe est lié à six atomes O pour former des octaèdres FeO_6 qui partagent des coins avec six octaèdres FeO_6 et des faces avec huit cuboctaèdres BaO_{12} équivalents. Les coins de partage des octaèdres ne sont pas inclinés.

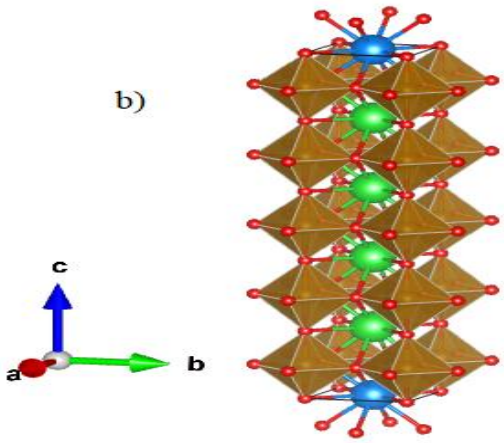


Figure III.4.3: La structure cristalline de $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$. Les sphères rouges représentent l'oxygène, les sphères vertes représentent le baryum et l'octaèdre brun représentent [FeO_6].

III.5 La structure cristalline de $GdCrO_3$

Selon la figure III.5.1 la structure de la pérovskite $GdCrO_3$ présente presque la même structure que la pérovskite $PrMnO_3$, la cellule unitaire de cette pérovskite est incluse dans le groupe d'espace et elle est constituée de 20 atomes (4 Gd, 4 Cr et 12 O) qui occupent les positions indiquées dans le tableau III.5.1. Les valeurs des paramètres ici sont légèrement différentes et ils sont les suivantes : a = 5.301 (Å), b = 5.533 (Å), c = 7.599 (Å) et $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ [60].

Tableau III.5.1 : Wyckoff et les positions atomiques de $GdCrO_3$

Wyckoff	Éléments	X	Y	Z
4b	Cr	0	½	½
4c	Gd	0.02	0.94	¾
4c	O	0.1	0.46	¼
8d	O	0.7	0.3	0.45

La figure III.5.2 montre qu'il existe deux sites O^{2-} non équivalents. Dans le premier site O^{2-} est lié dans une géométrie à cinq coordonnées à trois atomes Gd^{3+} équivalents et deux atomes Cr^{3+}

équivalents. Dans le deuxième site O^{2-} est lié à deux atomes Gd^{3+} équivalents et à deux atomes Cr^{3+} équivalents pour former des tétraèdres OGd_2Cr_2 à partage de coins déformés. Gd^{3+} est lié dans une géométrie à huit coordonnées à huit atomes d'O^{2-}. Cr^{3+} est lié à six atomes d'O^{2-} pour former des octaèdres CrO_6 à coins partagés.

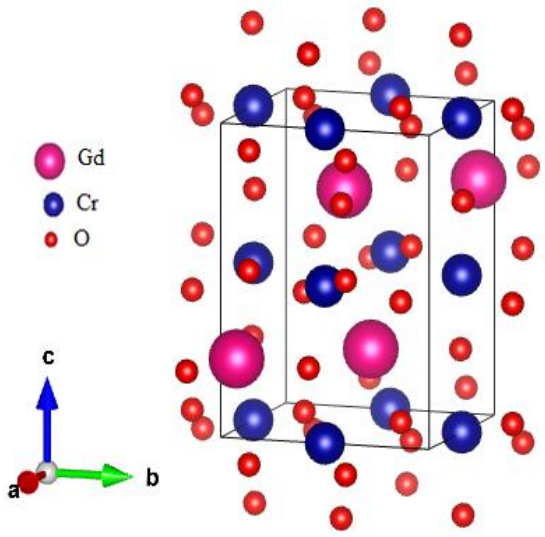


Figure III.5.1: La structure du composé $GdCrO_3$

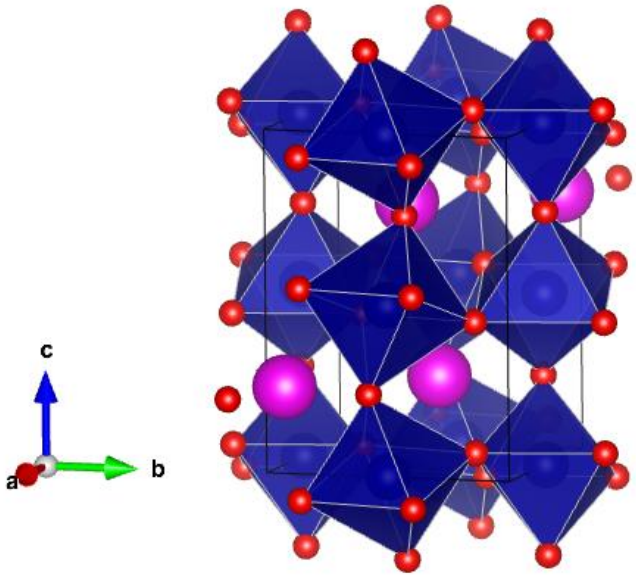


Figure III.5.2: Structures cristallines de $GdCrO_3$. Les sphères rouges représentent l'oxygène, la sphère rose représente le gadolinium et les octaèdres bleus représentent [CrO_6].

III.6 La structure cristalline de $BiFeO_3$

Tel qu'illustré dans la figure III.6.1, À température ambiante, la pérovskite $BiFeO_3$ en couche mince cristallise dans une structure pérovskite distordue de forme rhomboédrique, appartenant au

groupe d'espace R3C. Les paramètres du réseau sont a = b = c = 4,012 (Å) et α = β = γ = 90°. Tandis que les localisations des atomes sont indiquées dans le tableau III.6.1.

Tableau III.6.1 : Wyckoff et positions atomiques de $BiFeO_3$

Wyckoff	Eléments	X	Y	z
6a	Fe	0	0	0.223339
6a	Bi	1/3	2/3	0.165605
18b	O	0.917934	0.684537	0.118222

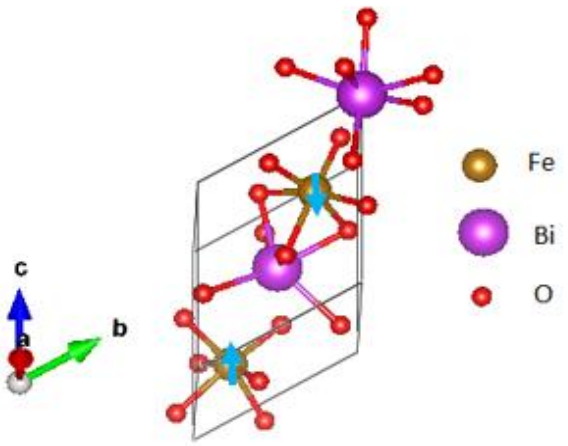


Figure III.6.1: La structure de $BiFeO_3$

III.7 La structure cristalline de $CsBrO_3$

Tel qu'illustré dans la figure III.7.1, la structure de la pérovskite $CsBrO_3$ se cristallise dans une structure pérovskite cubique. Elle est constituée de cinq atomes (1 Cs, 1 Br et 3 O). En outre, le tableau III.7.1 présente la position (x, y, z) de chaque atome dans la pérovskite $CsBrO_3$. Tout d'abord, on a optimisé les paramètres de maille du $CsBrO_3$ à pression nulle à l'aide d'une méthode connue, qui comporte à ajuster le volume de la maille élémentaire en fonction de son volume d'équilibre statique en fonction de son énergie totale E = F(V). La phase non magnétique de $CsBrO_3$ a été examinée car il s'agit d'un matériau non magnétique dans sa phase cubique.

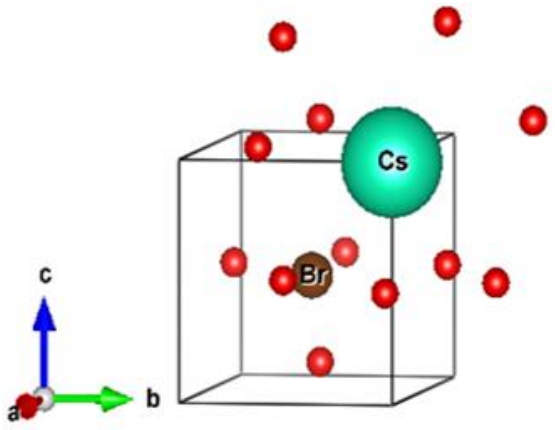


Figure III.7.1: La structure cristalline de $CsBrO_3$

Tableau III.7.1 : La position (x, y, z) de chaque atome dans la pérovskite $CsBrO_3$.

Atomes	X	Y	Z
Cs	0,9830300	0,99830300	0,99830300
Br	0,46665800	0,46665800	0,46665800
O_1	0,52273400	0,11864100	0,52273400
O_2	0,11864100	0,52273400	0,2273400
O_3	0,52273400	0,52273400	0,11864100

Tableau III.7.2: Constante de réseau a_0 (Å), volume $(a.u)^3$, longueurs de liaison des Cs–O et Br–O et l'énergie de l'état fondamental pour la pérovskite $CsBrO_3$

Pérovskite	Cs-O (Å)	Br-O (Å)	E_0 (Ry)	a_0(Å)	V $(a.u)^3$	B(GPa)	B_0
$CsBrO_3$	3.37181	1.69009	-21245.196236	4.7828	738.3265	54.9937	4.6969

La variation E = F(V) est ajustée pour définir plusieurs paramètres structuraux essentiels, comme le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0) et sa dérivée en fonction de la pression (B'). Différentes équations d'états ont été suggérées pour ajuster ces variations et comprendre tous ces derniers paramètres. Au cours de notre étude, nous avons employé l'équation de Murnaghan, qui est largement répandue. Elle est exprimée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B\prime}\left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B\prime}}{B'-1}\right] - \frac{B_0 V_0}{B'-1} \quad \text{(III. 7.1)}$$

La variation E = F(V) pour notre pérovskite étudiée est montrée dans la figure III.7.2. Les résultats obtenus concernant le paramètre réseau (a_0) (Å), le volume $(a.u)^3$, la dérivée de pression et l'énergie de l'état fondamental grâce à l'approximation GGA sont regroupées dans le tableau III.7.2

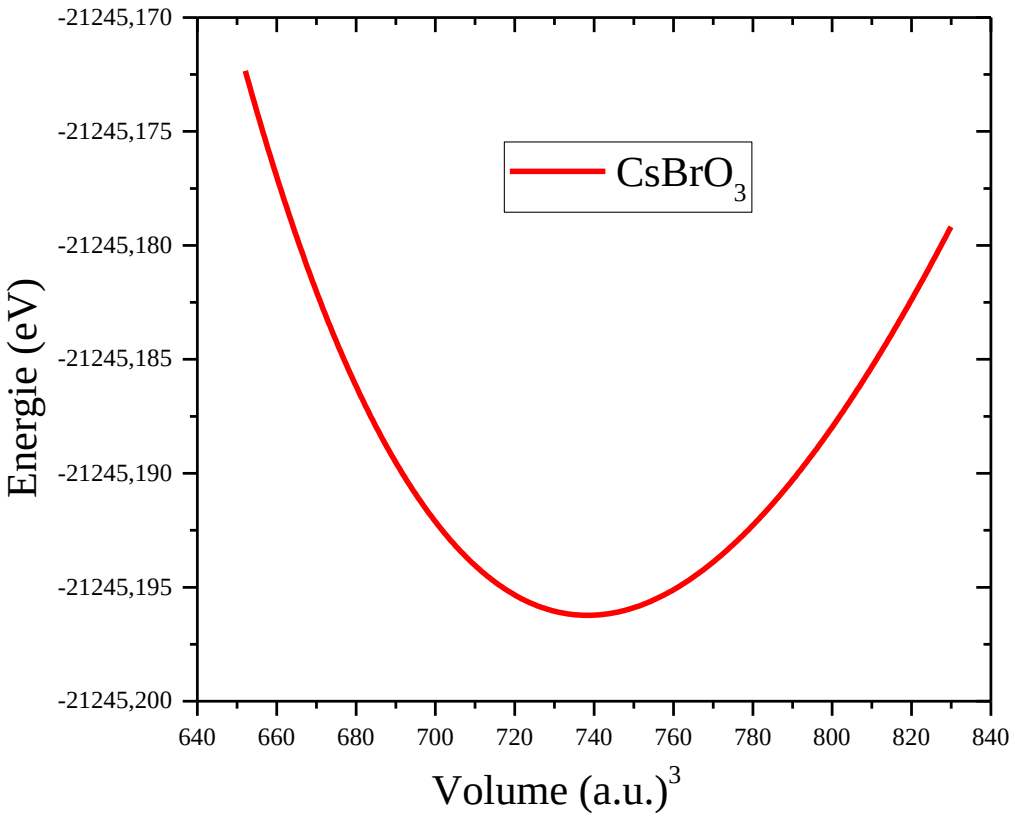


Figure III.7.2: L'énergie totale varie en fonction du volume de la pérovskite $CsBrO_3$

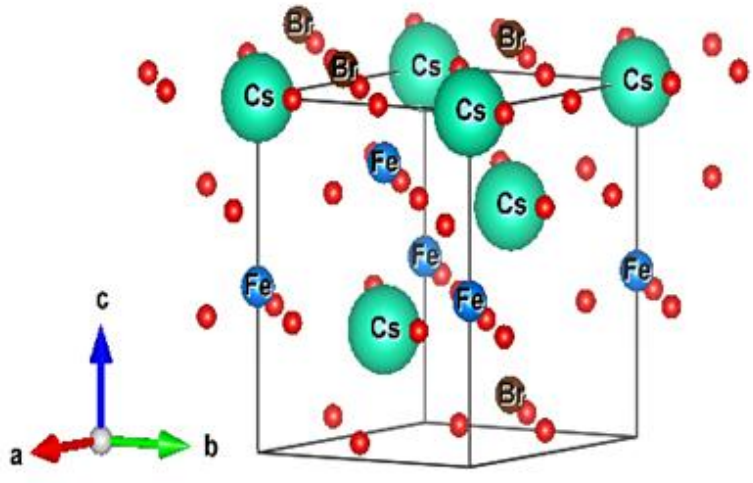


Figure III.7.3: La structure cristalline de $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$

L'élément Fe a une orbitale d à moitié pleine, ce qui peut créer un moment magnétique dans la pérovskite $CsBrO_3$ au niveau de Fermi. Donc, dans cette situation, nous pouvons contrôler les

caractéristiques électroniques, photocatalytiques et optiques du Fe substitué dans $CsBrO_3$ en appliquant un champ magnétique externe adapté à la production d'hydrogène. Pour se faire, une supercellule a été réalisée dans la structure $CsBrO_3$ puis nous avons dopé 66% de Fe dans $CsBrO_3$ comme décrit dans la figure III.7.3.

❖ **Énergie de formation**

La stabilité de la phase pérovskite du $CsBrO_3$ a été étudiée en calculant l'énergie de formation qui est définie de la manière suivante [61] :

$$E_{form}^{CsBrO3} = \frac{E_{total}^{CsBrO3} - xE_{solid}^{Cs} - yE_{solid}^{Br} - wE_{solid}^{O}}{x + y + w} \quad (III.7.1)$$

Où x, y et w sont respectivement les nombres d'atomes Cs, Br et O dans la maille unitaire. E_{total}^{CsBrO3} ,E_{solid}^{Cs}, E_{solid}^{Br}, $and\ E_{solid}^{O}$ sont les énergies totales calculées des $CsBrO_3$, Cs, Br et O respectivement. Ils ont des valeurs de -21245,19790764 Ry, -15580,560629 Ry, -5213,208078 Ry et -150,116890 Ry respectivement. Selon le calcul de l'énergie de formation, on obtient une valeur négative de -2,934 eV/atome, ce qui met en évidence la possibilité d'une structure stable de la phase cubique $CsBrO_3$.

IV. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques d'un matériau sont essentielles pour analyser et comprendre l'état fondamental ainsi la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments qui le composent. Ses propriétés comprennent les structures de bande et les densités d'états électroniques.

IV.1 Les structures de bande

Grâce à l'analyse des structures de bande, il est possible de différencier les divers états électroniques des solides (isolant, conducteur, semi-conducteur, semi-métal et demi-métal) en observant la répartition des bandes (l'intervalle d'énergie) c'est-à-dire la bande de valence qui est située au sommet et la bande de conduction qui est située au bas. Puisque, la majorité des caractéristiques physiques des matériaux (liaison, transition électronique, écart d'énergie, etc.) sont influencés par cette zone. De plus, le niveau de Fermi se trouve également dans cette zone qui distingue les bandes de valence et la bande de conduction.

Dans cette étude, notre attention est portée sur le calcul de la structure de bande des matériaux pérovskites. Les calculs ont été réalisés à partir de l'approximation TB-mBJ et de l'approximation GGA en fonction des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour évaluer les valeurs des lacunes énergétiques pour nos pérovskites. En outre, la bande interdite est définie

comme la distance entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

IV.1.1 La structure de bande de $GdCrO_3$

La structure de bande de la pérovskite $GdCrO_3$ est illustrée dans la figure IV.1.1.1. On constate que la bande de valence la plus élevée et la bande de conduction la plus faible se trouvent au même point Γ. Ainsi, cette pérovskite représente un semi-conducteur à gap direct (Γ- Γ) avec une bande interdite de 1,26 eV.

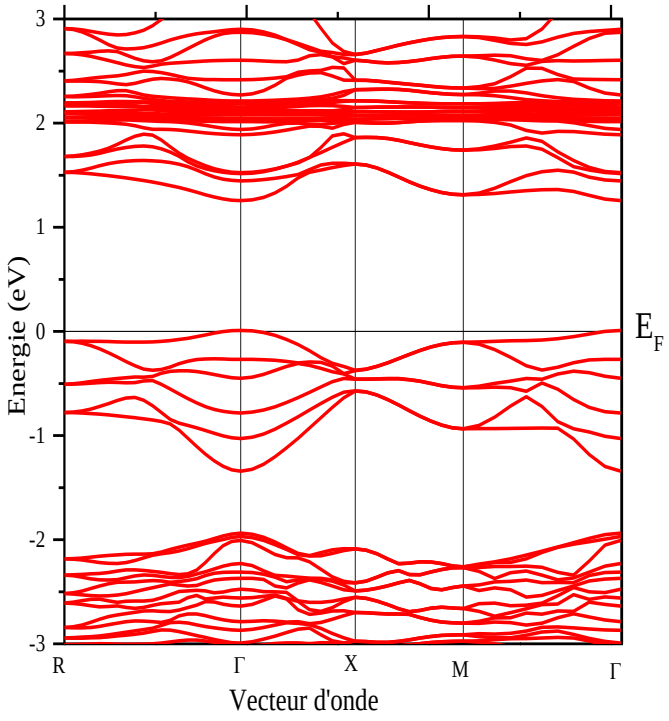


Figure IV.1.1.1: La structure de bande d'énergie de $GdCrO_3$

IV.1.2 La structure de bande de $BiFeO_3$

Tel qu'il présenté dans la figure IV.1.2.1**.** Nous avons étudié l'état fondamental de la pérovskite $BiFeO_3$ en couche mince. Il a été constaté que cette pérovskite présente une bande interdite directe au point X (X-X) avec une valeur de 2,5 eV [62]. Cette valeur de bande interdite équivaut à la valeur expérimentale de 2,5 eV [63-65].

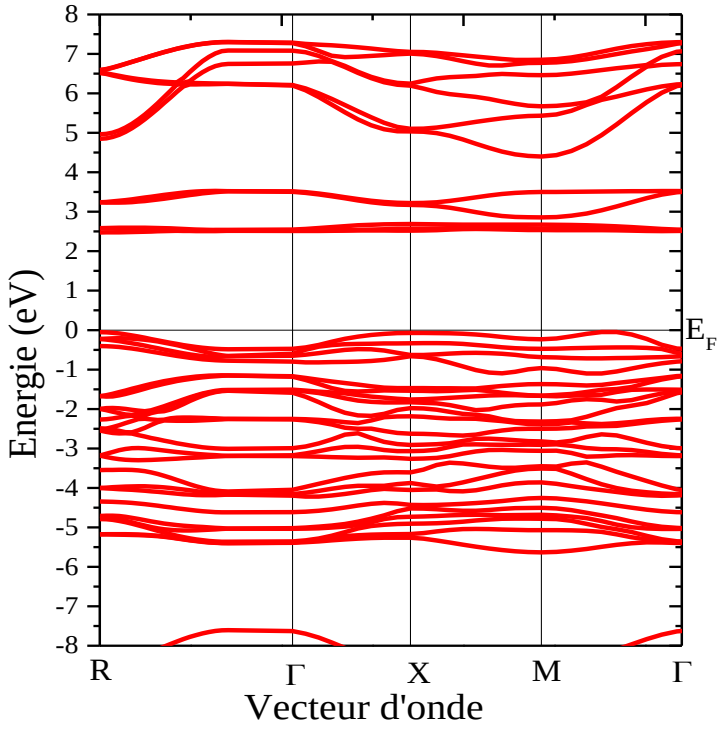


Figure IV.1.2.1: La structure de bande d'énergie de $BiFeO_3$

IV.1. 3 La structure de bande de $CsBrO_3$

La structure de bande de la pérovskite $CsBrO_3$ est illustrée sur la figure IV.1. 3.1. La pérovskite $CsBrO_3$ présente une bande interdite directe au point R (R-R) avec une valeur de Eg = 4,24eV. Les semi-conducteurs directement à large bande interdite attirent de plus en plus d'attention en raison de leurs fonctions prometteuses, en particulier pour les applications de puissance et de dispositifs optoélectroniques.

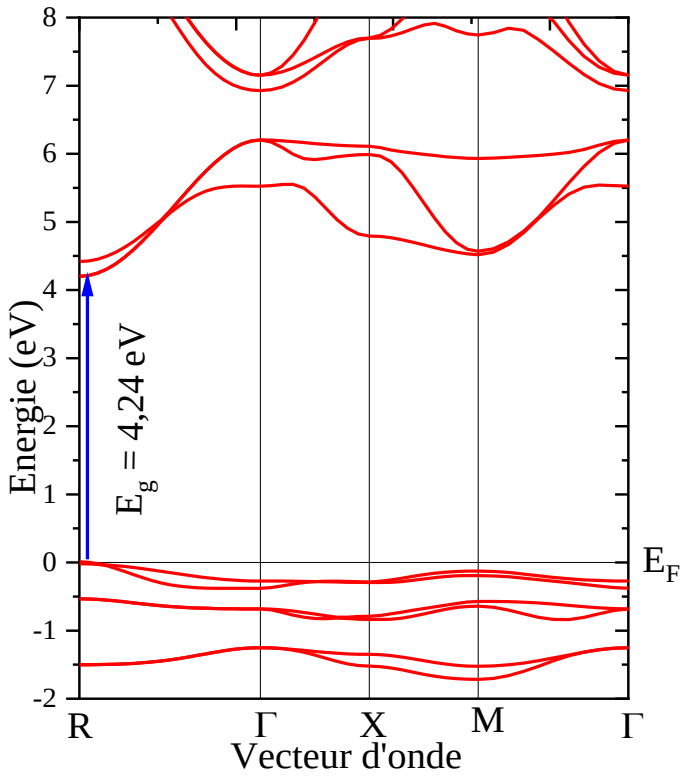


Figure1.4.1-c : La structure de bande d'énergie de $CsBrO_3$

IV.2 Les densités d'états totales et partielles

En ce qui concerne la physique de la matière condensée, la densité d'états électroniques, également connue sous le nom de DOS (en anglais Density of States), évalue le nombre d'états électroniques qui possèdent une énergie spécifique dans le matériau considéré. On la signe habituellement par la lettre ρ. En particulier, selon la définition, la densité d'états N(E) correspond au nombre d'états électroniques d'énergie compris entre E et E + dE par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du matériau étudié.

L'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin est égale à la densité d'états :

$$n(E) = \sum_n \int \frac{d^2k}{4\pi^2} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \ (IV.2.1)$$

La mesure directe de cette quantité est très utile en physique expérimentale, à la différence de la fonction d'onde, qui ne peut pas être mesurée ou calculée pour des structures de grande taille. Aujourd'hui, le code Wien2k est disponible pour obtenir une valeur de la densité d'état électronique. Il offre la possibilité de réaliser des simulations sous différentes pressions, température etc...

IV.2.1 Les densités d'états totales et partielles de $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ et $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$

Le demi-métallique est important pour les dispositifs de spintronique et de réfrigération magnétique. Les matériaux pérovskites à base de manganèse avec un comportement demi-métallique qui atteignent une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi E_F conviennent aux applications de la réfrigération magnétiques. De plus, ces pérovskites présentent d'excellentes propriétés dynamiques, thermiques et mécaniques [66].

L'oxyde de manganèse a tendance à adopter une structure moléculaire octaédrique déformée en raison de l'effet Jan-Teller (Figure IV.2.1 .1). D'autre part, les défauts de lacune d'oxygène jouent un rôle important dans la formation des caractéristiques de l'oxyde pérovskite à base de manganèse [67]. Par exemple rapporté que les lacunes en oxygène provoquent des changements significatifs dans les structures électroniques et magnétiques de $La_{0.66}Sr_{0.33}MnO_3$ [68]. Il a également été constaté que l'introduction de lacunes d'oxygène provoque un déplacement des caractéristiques de la bande de valence vers des énergies de liaison plus élevées. L'introduction de lacunes d'oxygène conduit également à une augmentation du degré de covalence des liaisons Mn.

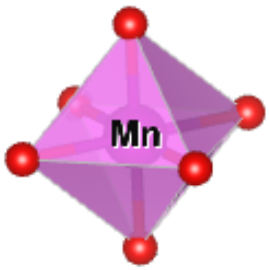


Figure IV.2.1.1: Illustration de MnO_6 octaèdre dans manganite.

La figure IV.2.1.2 montre les densités d'états totales des matériaux pérovskites $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ et $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ variant entre -7 eV et 5 eV en fonction de l'énergie E (eV). Le niveau E_F de Fermi est pris comme référence. Comme nous le voyons, Ces densités d'états ne sont pas symétriques par rapport à l'axe d'énergie, ce qui confirme que les moments magnétiques transportés par les atomes Mn sont ferromagnétiques. Nous pouvons également noter que l'absence de l'énergie du gap au niveau de Fermi pour le spin up des deux matériaux, démontre qu'ils ont un caractère demi-métallique. Afin d'expliquer en détail les propriétés électroniques de ces deux matériaux pérovskites $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ et $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, nous avons tracé les densités d'états électroniques partielles PDOS.

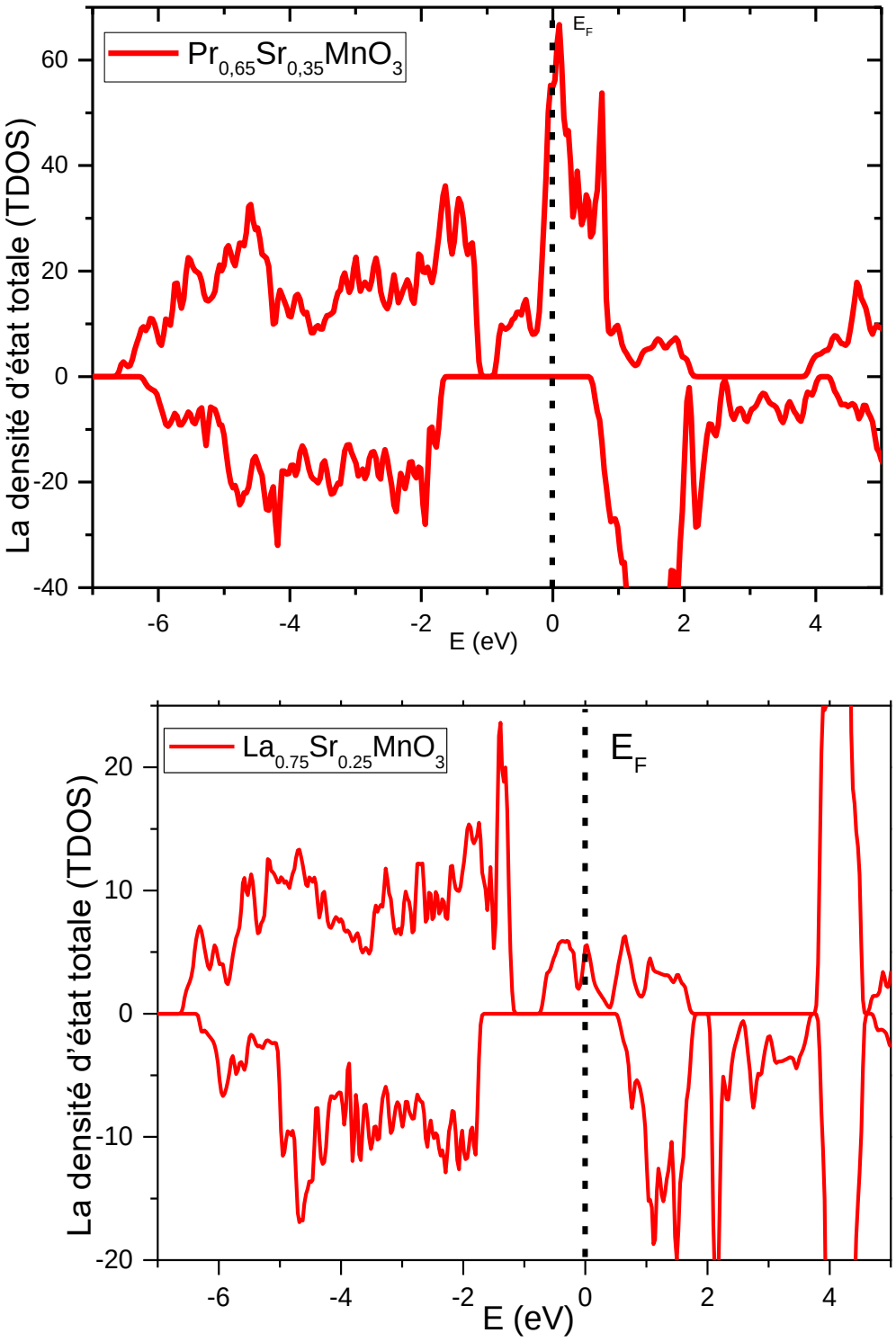
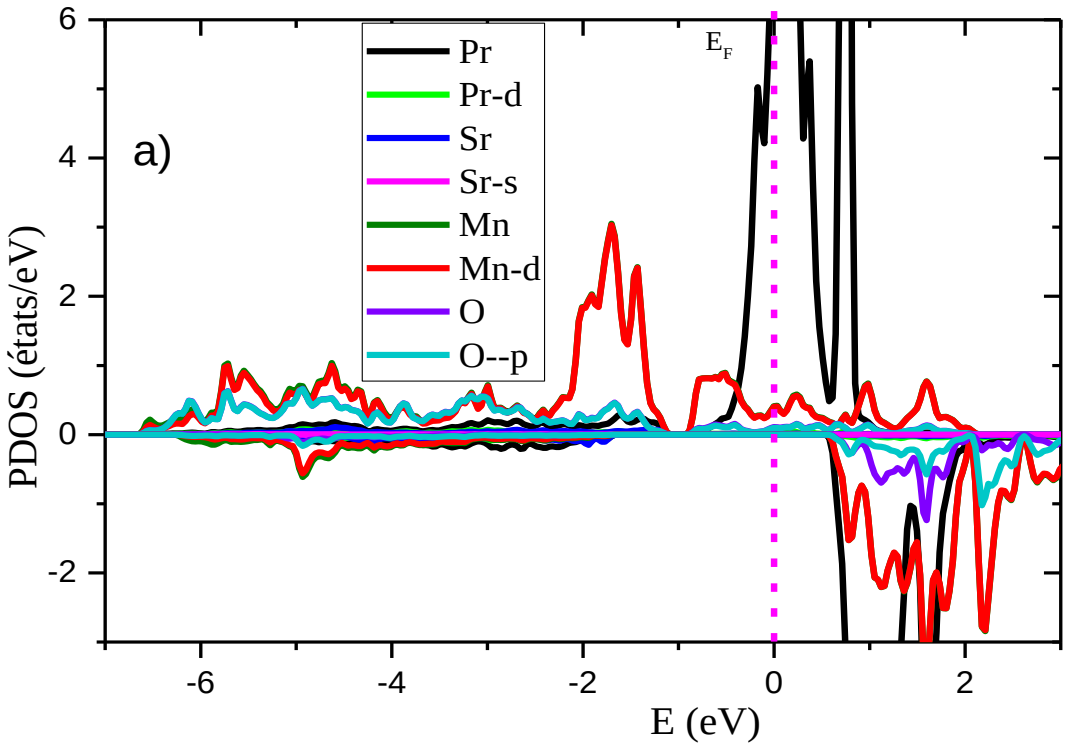
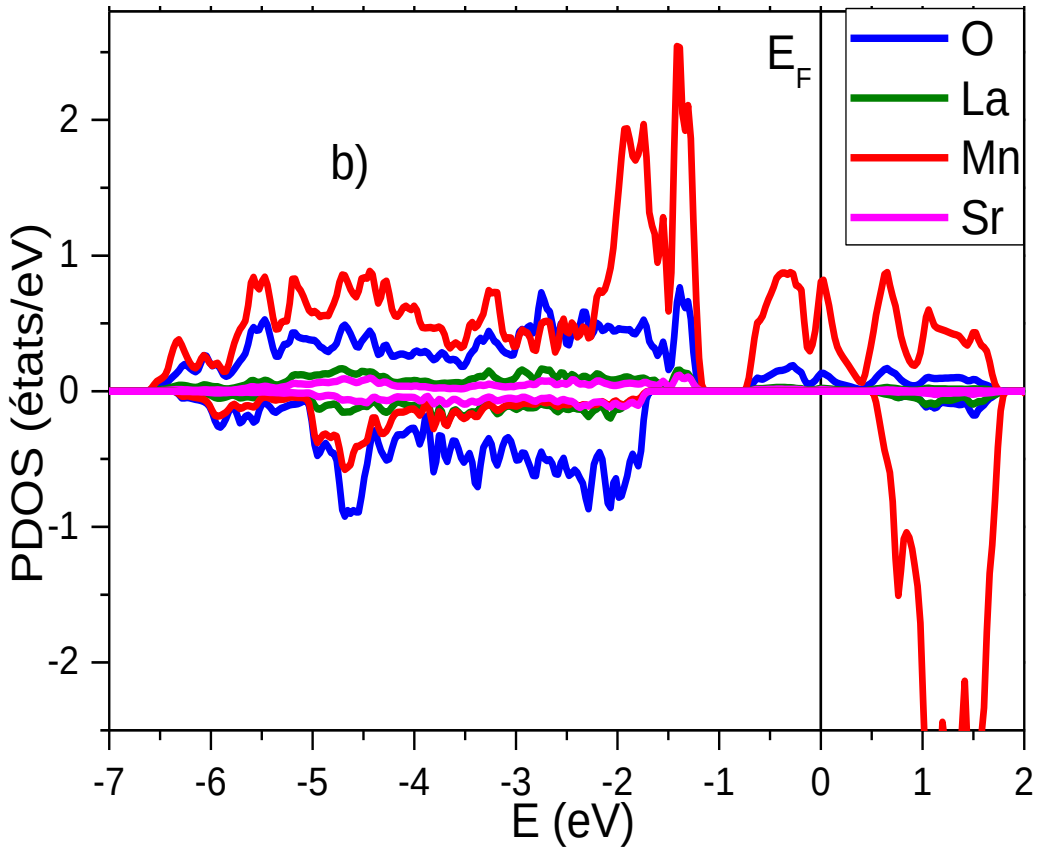


Figure IV.2.1.2: La densité d'état totale TDOS de $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ et $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$


a)
Pr
Pr-d
Sr
Sr-s
Mn
Mn-d
O
O--p
E_F
PDOS (états/eV)
E (eV)


b)
O
La
Mn
Sr
E_F
PDOS (états/eV)
E (eV)

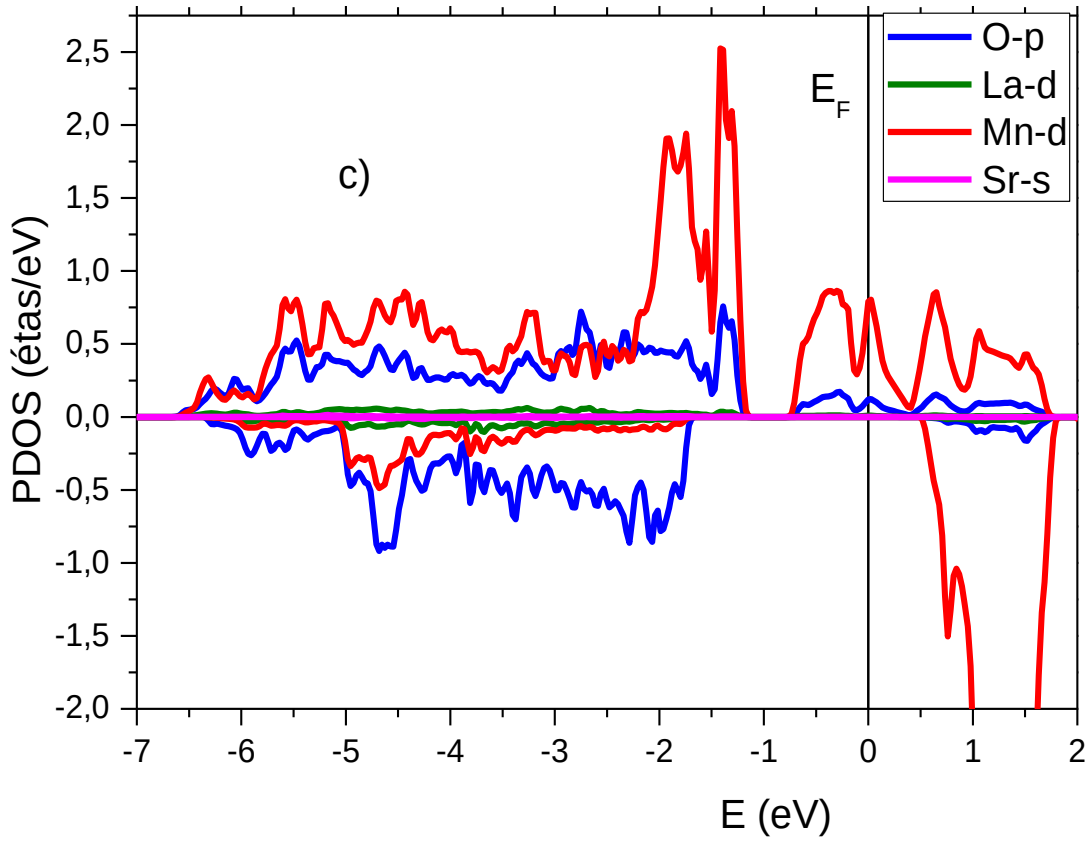


Figure IV.2.1.3: la densité partielle PDOS de $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ (a) et $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ (b-c)

La figure IV.2.1.3 (a-c) illustre les densités d'états partielles PDOS des atomes de ces deux matériaux pérovskites. Dans les deux composés, autour du niveau de Fermi E_F il s'avère que la contribution densités d'états électronique de l'atome Sr est négligeable tandis que les atomes Mn et O ont une contribution de la densité d'états importante. Par conséquent, une hybridation se produit entre les orbitales Mn-d et O-p [69]. De plus, l'atome de Mn est décrit par l'orbitale 3d, tandis que l'atome O est décrit par l'orbitale 2p. Cela suggère que la demi-métallicité et le moment magnétique de spin sont principalement dus au couplage 2p (O) -3d (Mn) [70]. Cependant, l'atome de Pr a une forte contribution densités d'états électronique dans l'intervalle [-0,53 eV à 0,85 eV] et une faible contribution de la densité densités d'états électronique de l'atome La.

La forte hybridation entre Mn-3d et O-2p peut également s'expliquer par l'électronégativité [71]. On prend comme exemple le matériau pérovskite $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, l'électronégativité des éléments qui composent cette pérovskite sont Mn (1,55), O (3,44), La (1,1) et Sr (0,95) (échelle de Pauling). Ceci confirme que la demi-métallicité et le moment magnétique de spin sont principalement dus au couplage 2p(O)-3d(Mn), puisque l'électronégativité la plus élevée appartient à l'atome O [72]. Pour calculer le pourcentage de la polarisation du spin au niveau Fermi E_F, nous avons utilisé cette équation :

$$p(N) = \frac{N\uparrow - N\downarrow}{N\uparrow + N\downarrow} \text{ (IV. 2.1.2)}$$

Où N est la densité des états à E_F pour spin up ↑et spin down ↓ [73]. On constate que les deux pérovskites ont une polarisation de spin de 100%.

En revanche, l'atome de manganèse à l'état libre possède la configuration électronique de la couche externe $3d^5 4s^2$, où les cinq orbitales 3d sont x^2-y^2, z^2, xy, xz et yz sont occupés par un électron de spin parallèle (Figure IV.2.1.4). Tandis que les trois orbitales 2p de l'atome d'oxygène sont : px, py et pz.

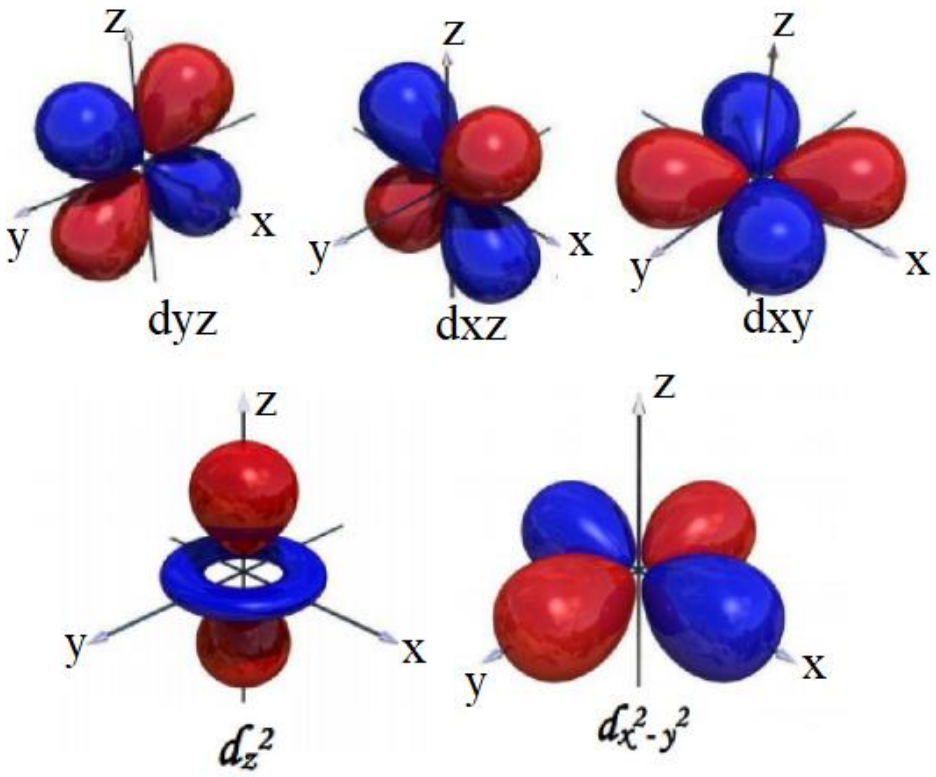


Figure IV.2.1.4: Représentation schématique des orbitales 3d de l'ion manganèse

Le champ cristallin lève partiellement la dégénérescence des cinq états 3d en 2 sous niveaux t_{2g} et eg. Les nouvelles orbitales, possédant la symétrie de l'environnement octaédrique local sont : trois états de basse énergie notés t_{2g}, dont les orbitales correspondantes sont dxy, dyz, dxz et deux états de plus grande énergie notés eg, dont les orbitales sont dx^2–y^2, dz^2. Les 3 orbitales t_{2g} pointent entre les oxygènes alors que les orbitales eg pointent vers les oxygènes. De ce fait, les niveaux t_{2g} possèdent une énergie plus basse que les niveaux eg car ils sont moins sensibles à la répulsion électrostatique des orbitales des ions O^{2-}. En faite, « t » indique que les orbitales sont triplement dégénérées, « 2 » définit le signe de la fonction d'onde qui ne change pas lors d'une rotation autour des axes diagonaux, « g » montre que le signe de la fonction d'onde est invariant lors d'une inversion par rapport au centre de l'atome et « e » désigne les orbitales doublement dégénérés. Dans ce rapport

nous étudierons uniquement la densité des états des orbitales Mn-d et O-p pour la pérovskite $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$.

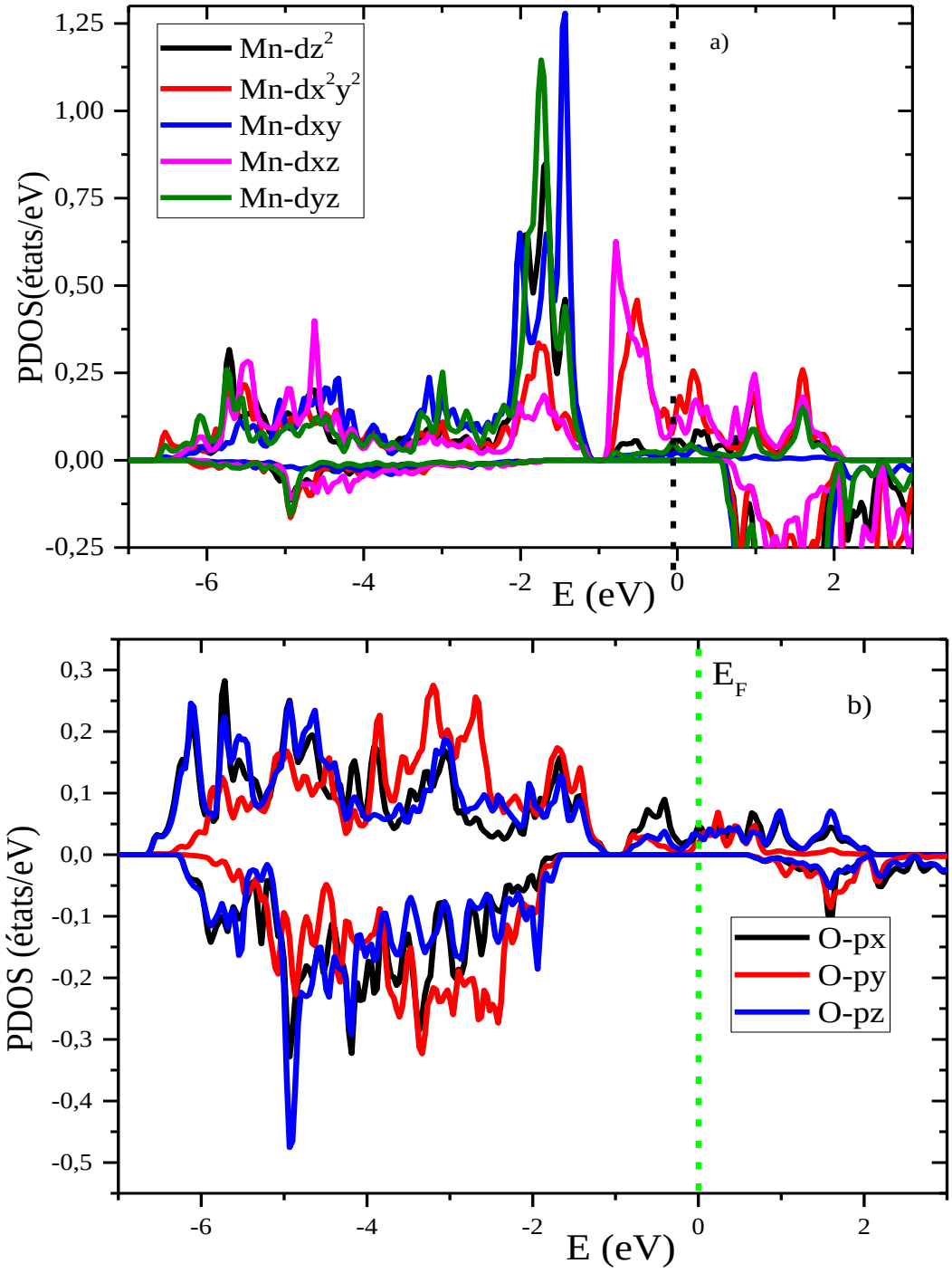


Figure IV.2.1.5: La projection partielle de l'orbital Mn-d (a) et O-p de (b) de $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$

À partir de la densité d'état de l'orbitale Mn-d illustré dans la figure IV.2.1.5-a, on peut clairement voir que les orbitales dx^2-y^2 et dxy sont prédominantes au niveau de Fermi E_F, tandis que les orbitales dxy, dyz et dz^2 sont prédominantes dans l'intervalle d'énergie [-2,36 eV, -1.13 eV]. Pour O-p, comme le montré la figure IV.2.1.5-b, nous avons une forte contribution de Px, Py et Pz dans l'intervalle d'énergie [-6,8 eV à -1,11 eV].

Dans les matériaux pérovskites à base de manganèse $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ et $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$, le manganèse se trouve sous forme d'ions Mn^{3+} et Mn^{4+}, de configurations électroniques respectives $3d^4$ et $3d^3$. A l'origine de l'aimantation macroscopique, les ions Mn^{3+} possèdent 4 électrons sur la couche d avec une configuration électronique $t_{2g}^{\uparrow 3} e_g^{\uparrow}$ de spin S = 2 alors que pour Mn^{4+} la configuration est $t_{2g}^{\uparrow 3}$de spin S = 3/2 (Figure IV.2.1.6)

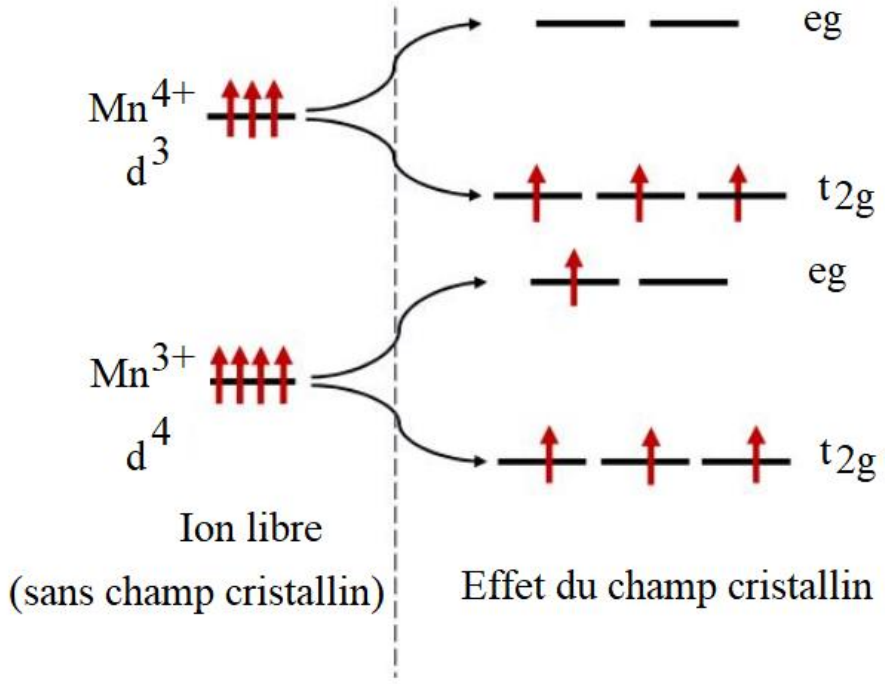


Figure IV.2.1.6: Eclatement du niveau d par le champ cristallin octaédrique des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} en un niveau de plus basse énergie t_{2g} et un niveau de plus haute énergie eg.

IV.2.2 Les densités d'états totales et partielles de $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ avec (x =0 et 0.2)

- **Calcul par l'approximation GGA**

Les figures IV.2.2.1 (a-b) illustrent les densités d'états totales (DOS) des pérovskites $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0 et 0,2) en fonction de l'énergie projetée entre -8 et 3,5 eV calculée par l'approximation GGA. Ces figures montrent que les deux pérovskites ont un ordre ferromagnétique [74]. La pérovskite $BaFeO_3$ a un caractère demi-métallique. Ce résultat est cohérent avec les résultats théoriques et expérimentaux [75-76]. Tandis que la pérovskite $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ a un caractère proche de la demi-métallicité.

En général, la valeur de la bande interdite est sous-estimée en utilisant l'approximation GGA, ce qui nécessite de rechercher une autre approximation plus précise afin de corriger la valeur de cette bande interdite calculée. Nous avons opté pour l'approximation TB-mBJ en tant que première correction et l'approximation GGA+U en tant que deuxième correction pour les bandes interdites de ces matériaux pérovskites.

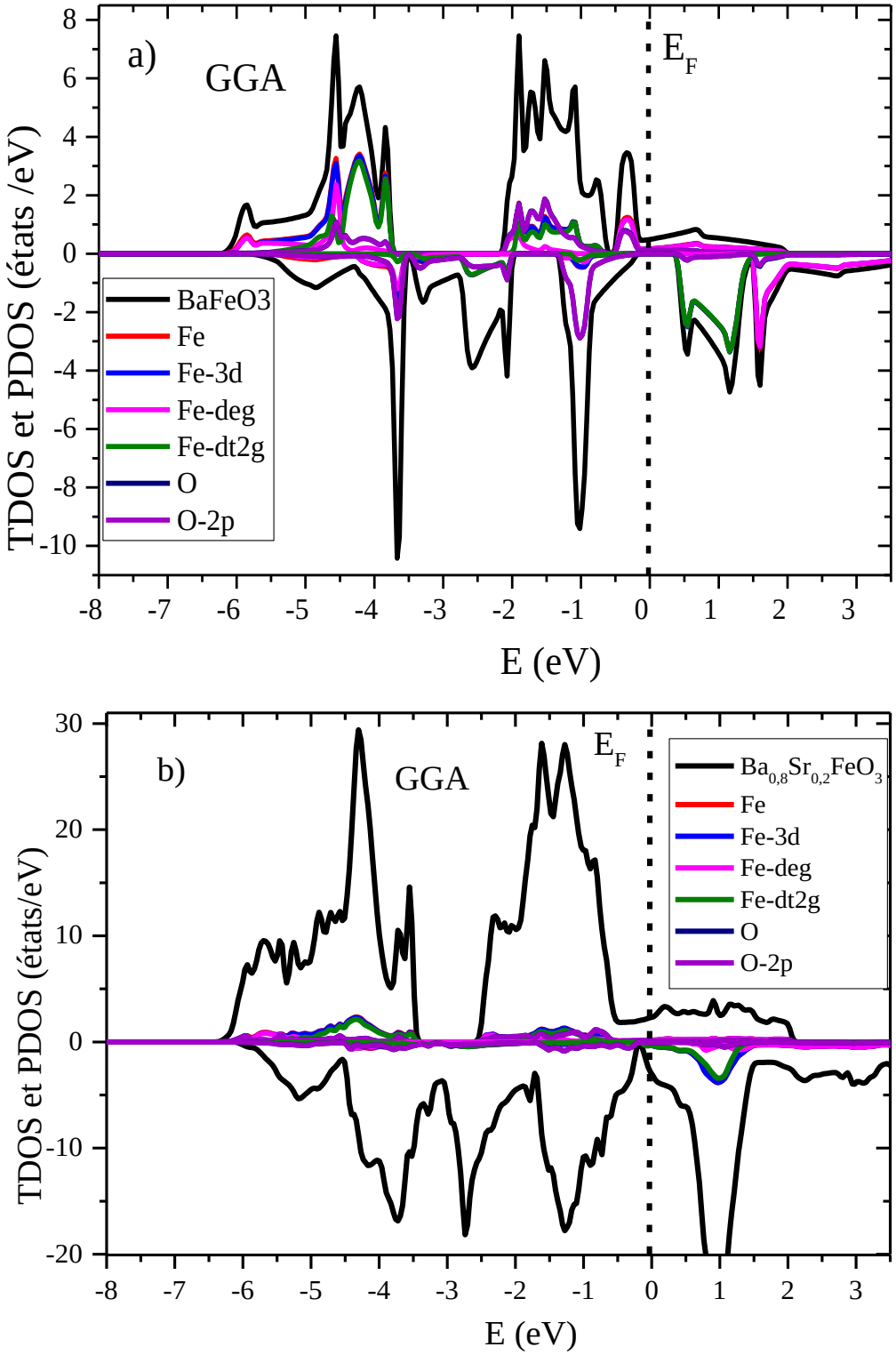


Figure IV.2.2.1: (a-b) Densité états totale et partielle de $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ avec (x = 0 et x = 0,2)

- **Calcul par les approximations TB-mBJ et GGA+U avec U =4, 5 et 6**

Les Figures IV.2.2.2 (c-d) et IV.2.2.3 (e-j) montrent les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) calculées à l'aide des approximations GGA + U avec (U = 4, 5 et 6 eV) et l'approximation TB-mBJ.

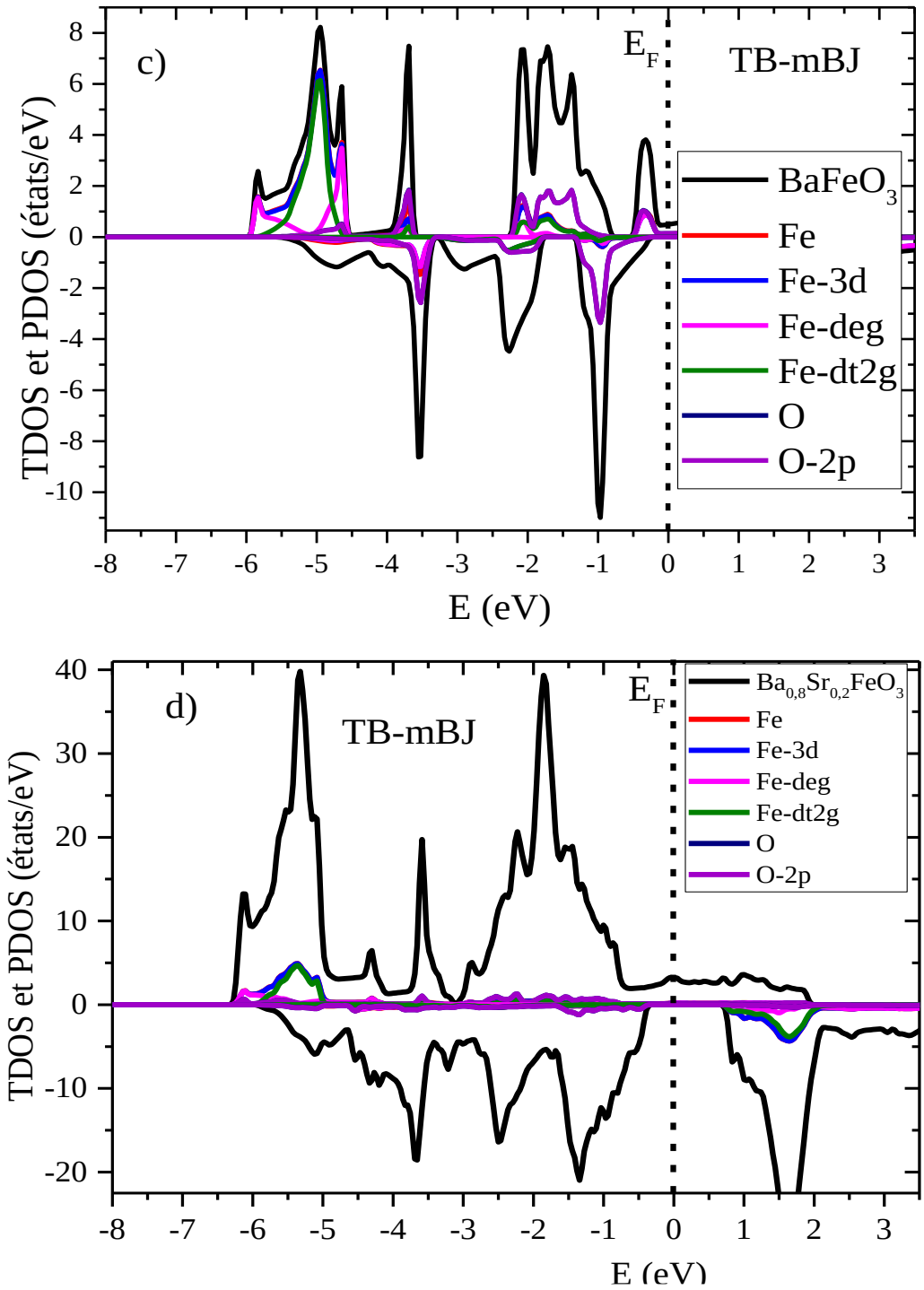
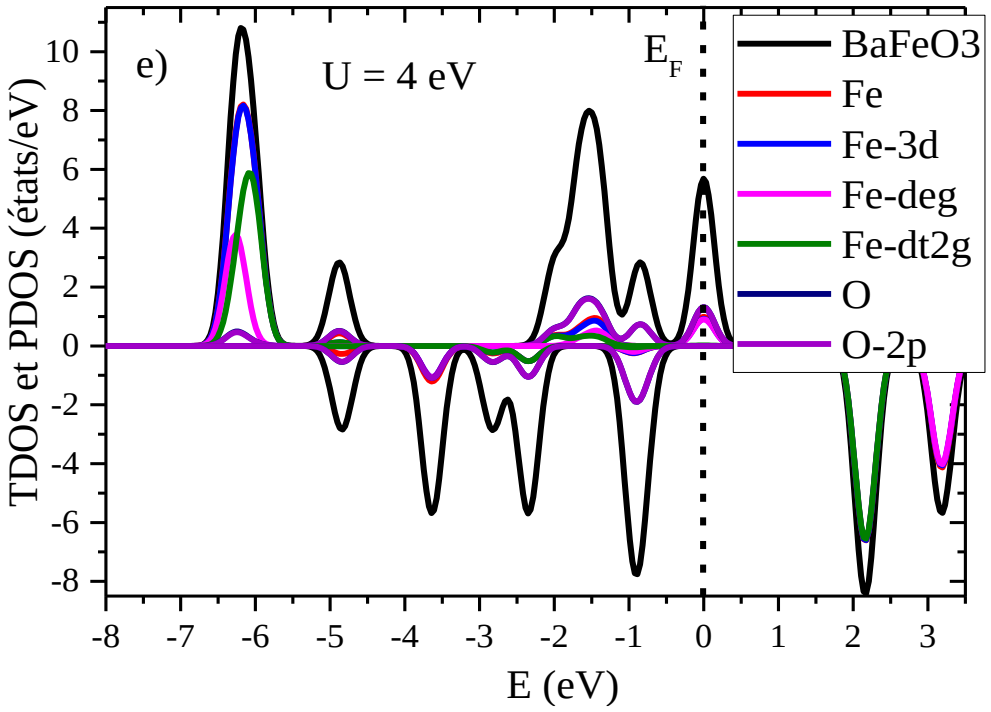
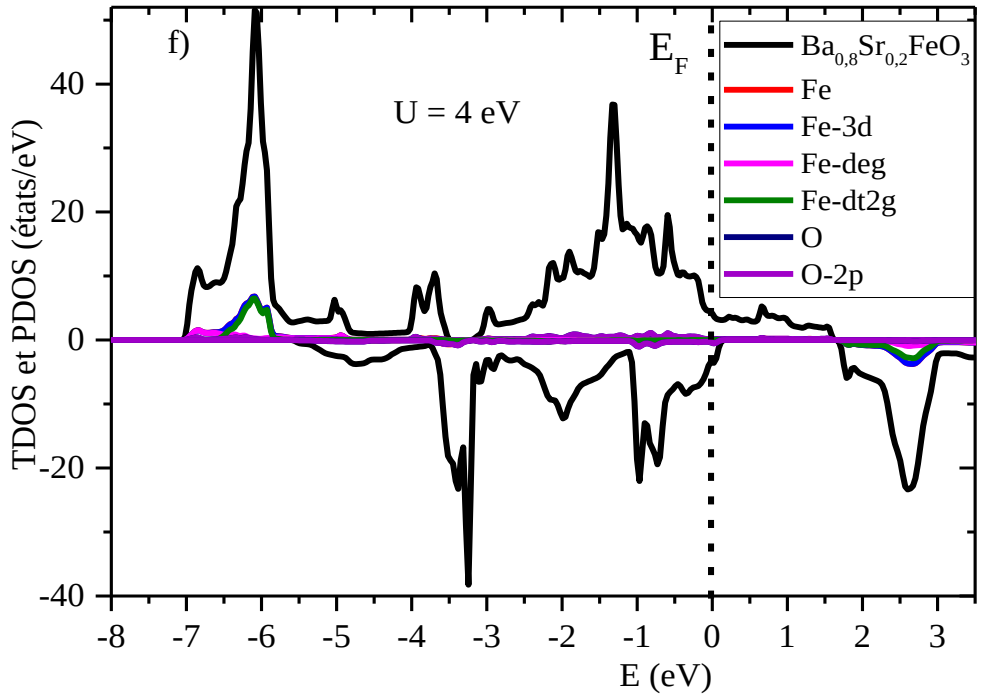
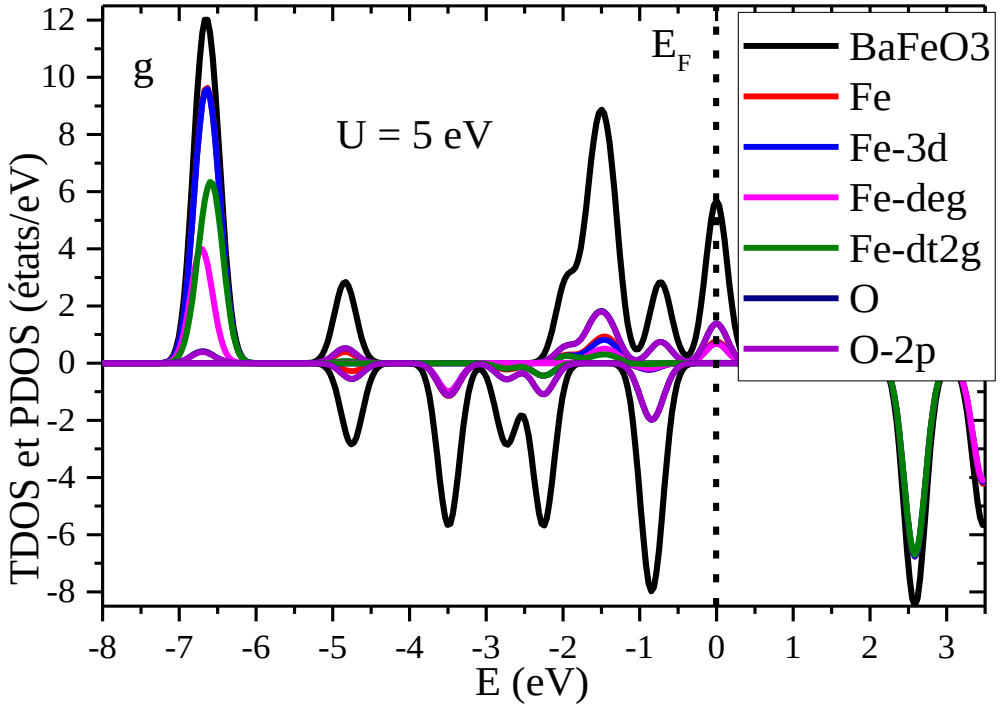
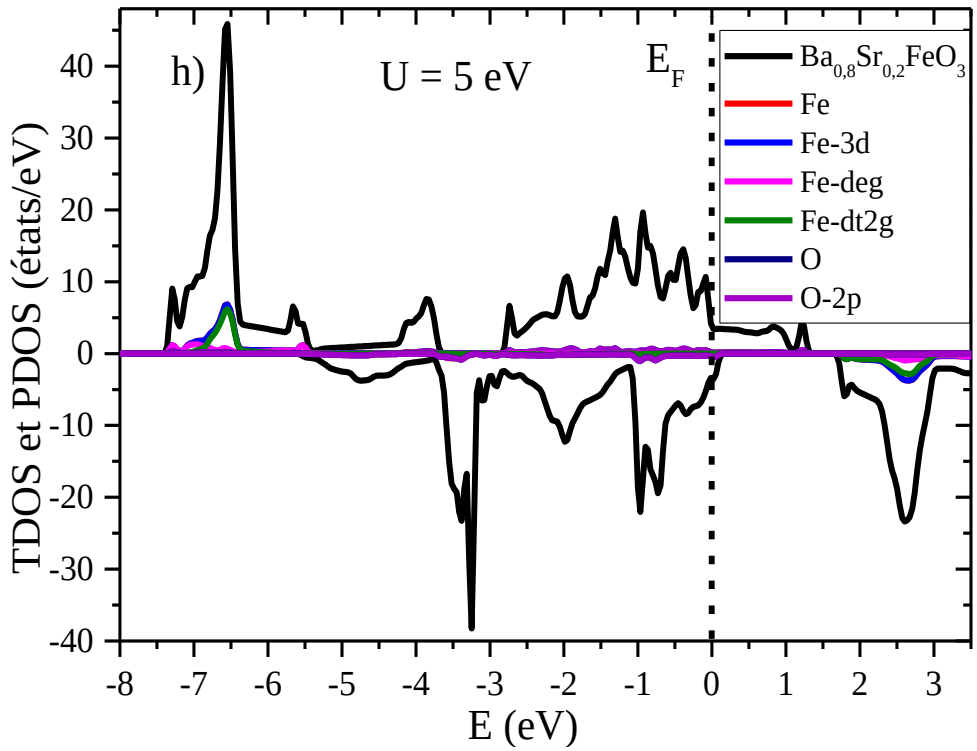


Figure IV.2.2.2: (c-d) Densité d'états totale et partielle de $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ avec (x = 0 et x = 0,2)


e)
U = 4 eV
E_F
BaFeO3
Fe
Fe-3d
Fe-deg
Fe-dt2g
O
O-2p
TDOS et PDOS (états/eV)
E (eV)


f)
U = 4 eV
E_F
$Ba_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$
Fe
Fe-3d
Fe-deg
Fe-dt2g
O
O-2p
TDOS et PDOS (états/eV)
E (eV)


g
U = 5 eV
E_F
BaFeO3
Fe
Fe-3d
Fe-deg
Fe-dt2g
O
O-2p
TDOS et PDOS (états/eV)
E (eV)


h)
U = 5 eV
E_F
$Ba_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$
Fe
Fe-3d
Fe-deg
Fe-dt2g
O
O-2p
TDOS et PDOS (états/eV)
E (eV)

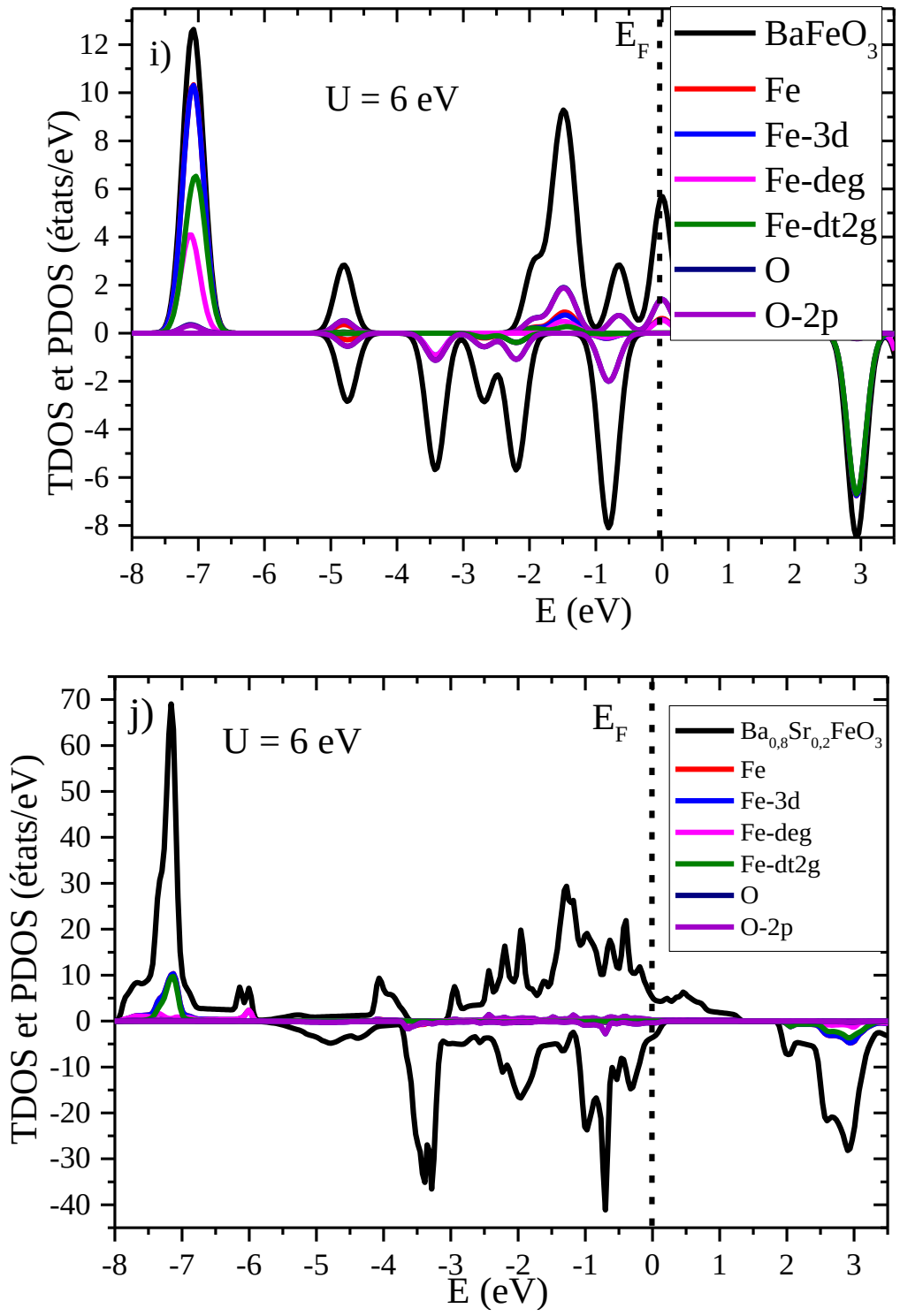


Figure IV.2.2.3 : (e-j) Densité d'état totale et partielle de $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ avec (x = 0 et x = 0,2)

Les profils de la densité totale sont assez similaires au niveau de Fermi E_F pour les deux approximations GGA+U et TB-mBJ et présentent une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi. De plus, la forte de la polarisation est due à la demi-métallicité. En revanche, les atomes Fe-3d et O-2p ont une contribution significative de la densité d'état totale au voisinage du niveau de Fermi E_F. Cela confirme qu'une hybridation significative se produit entre les orbitales O-2p et Fe-3d

[77]. Ceci suggère que la demi-métallicité de $BaFeO_3$ est principalement due au couplage 2p (O)-3d (Fe). L'orbitale Fe-d est divisée en états eg doublement dégénérés et triplement dégénérés t2g. Par conséquent, il existe une forte hybridation entre les états Fe-eg et O-p, tandis que les états Fe-t_{2g} et O-p sont faiblement hybrides. Le fort couplage entre les états Fe-eg et O-p est dû au chevauchement direct de ces orbitales. Les états t_{2g} ont faiblement contribué aux états de spin up au niveau de Fermi E_F.

IV.2. 3 La densité d'état totale et partielle de $GdCrO_3$

Il convient de rappeler que la densité des états électroniques est une mesure cruciale pour évaluer la répartition de l'énergie d'électron dans les bandes de valence et de conduction. La figure IV.2. 3.1 illustre la densité d'état totale TDOS et partielle PDOS de la pérovskite $GdCrO_3$ obtenues par l'approximation GGA-PBE. La détermination des densités d'états partielles est basée sur la densité d'état projetés sur les orbitales atomiques. Il est clair qu'il existe une symétrie dans TDOS par rapport à l'axe de l'énergie. Ceci confirme que le moment magnétique total dans cette pérovskite est nul. Cela peut être attribué au fait que la structure de $GdCrO_3$ est du type antiferromagnétique (G -AFM). La discussion PDOS révèle qu'il s'agit d'une forte contribution de la densité d'état électronique des orbitales O-p et Cr-d autour de niveau Fermi E_F et Gd-f et O-p dans [-4,-2].

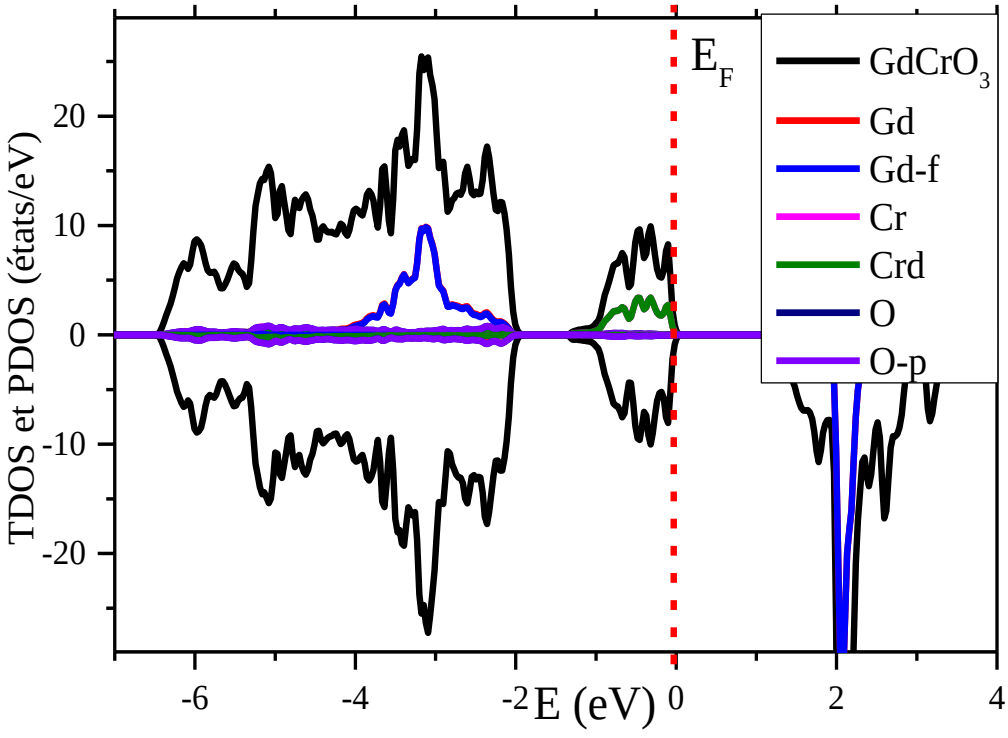
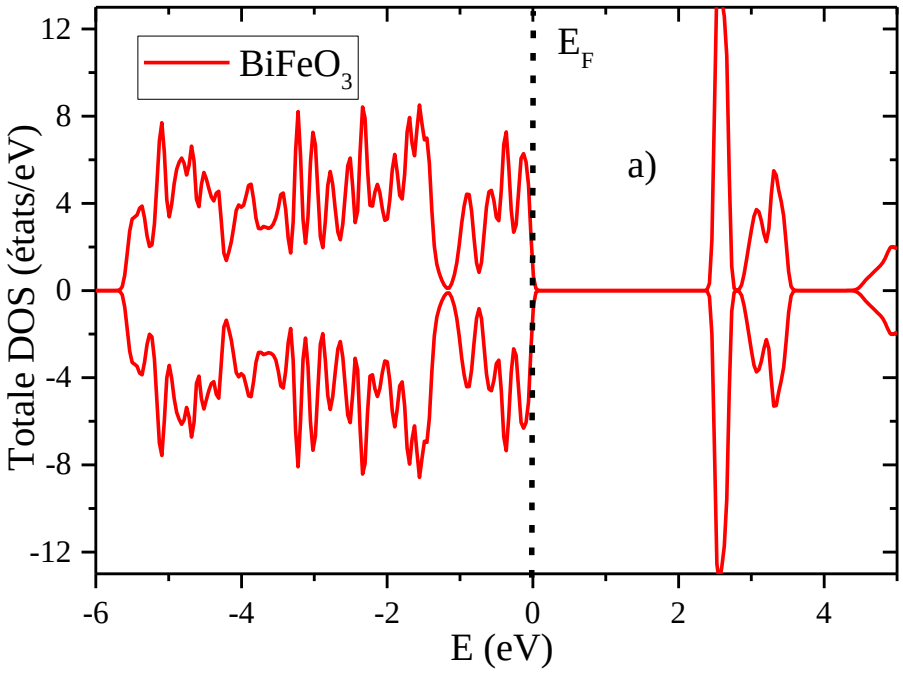


Figure IV.2. 3.1: DOS totale et partielle calculées du composé $GdCrO_3$

IV.2. 4 La densité d'état totale et partielle de $BiFeO_3$

Les figures IV.2. 4.1 (a-b) représentent la densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du $BiFeO_3$ de spin majoritaire et de spin minoritaire sont projetées entre -10 eV et 5 eV obtenus à l'aide de l'approximation TB-mBJ. Comme nous pouvons le voir, dans la figure IV.2. 4.1-a, la contribution de la densité d'état électronique totale du spin up est similaire à la contribution de la densité d'état électronique totale du spin dn par rapport à l'axe d'énergie, soulignant que le moment magnétique total du $BiFeO_3$ est de 0 μ_B [78]. C'est-à-dire que cette structure a une configuration de spin antiferromagnétique (AFM) du type G [79-80]. La figure IV.2. 4.1 (b) affiche la densité d'état partielle PDOS des atomes Bi, Fe et O. Les atomes Fe et O ont une contribution significative de la densité d'état au voisinage du niveau du Fermi E_F. Alors que les atomes de Bi sont faiblement contribués. La contribution de la densité d'état électronique totale du spin up de l'atome de Fe est supérieure à la contribution de la densité d'état électronique totale du spin dn par rapport à l'axe de l'énergie. Ceci indique que (Fe) a un fort moment magnétique ($m_{\mu B}$) [64]. Les densités d'états du spin up et spin down de l'atome O sont légèrement asymétriques, indiquant que l'atome O a un faible ferromagnétisme, résultant peut-être de l'hybridation orbitale entre O (2p) et Fe (3d) (Figure IV.2. 4.1). Le Bi-s a une faible contribution au niveau du fermi E_F et une forte contribution dans la gamme d'énergie -9,11 eV à -7,82 eV (Figure IV.2. 4.1 (c)). Ce résultat souligne que la DOS totale autour du niveau de Fermi (E_F) provient presque des orbitales Fe-d et O-p avec un mélange d'orbitales Bi-s. La valeur obtenue de la bande interdite se rapproche de E_F démontre le caractère isolant de $BiFeO_3$.



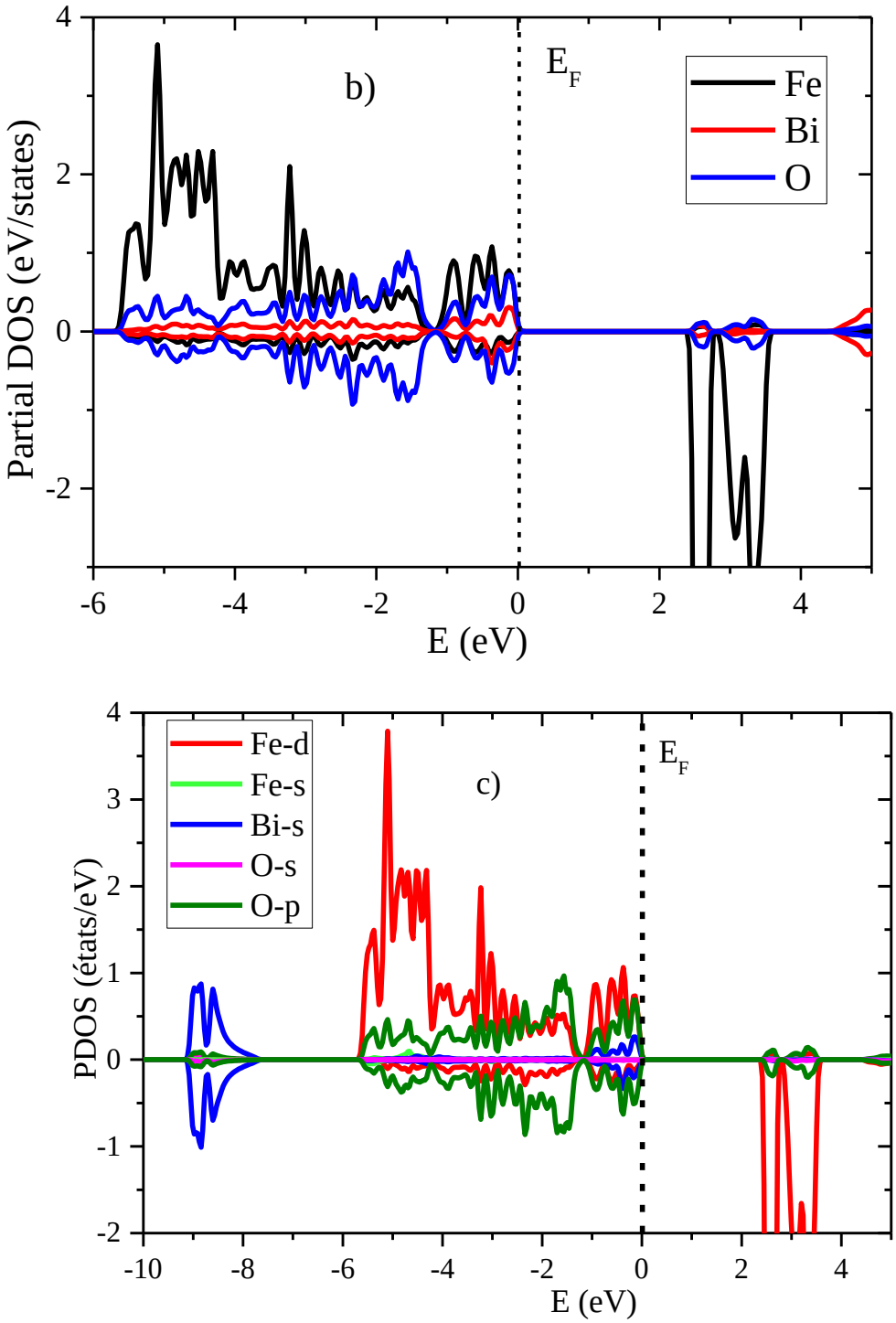


Figure IV.2. 4.1: DOS totale (a), partielle (b) et (c) DOS partielle pour Fe-3d, Fe-s, Bi-6s, O-2p et O-2s du $BiFeO_3$

IV.2. 5 La densité d'état totale et partielle de $CsBrO_3$

La densité d'état totale (TDOS) en fonction de l'énergie projetée entre -12 et 12 eV de la pérovskite $CsBrO_3$ est illustrée sur la figure IV.2. 5.1 (a). TDOS obtenue en utilisant l'approximation GGA indique que ce composé est un semi-conducteur avec une bande interdite de 4,24 eV.

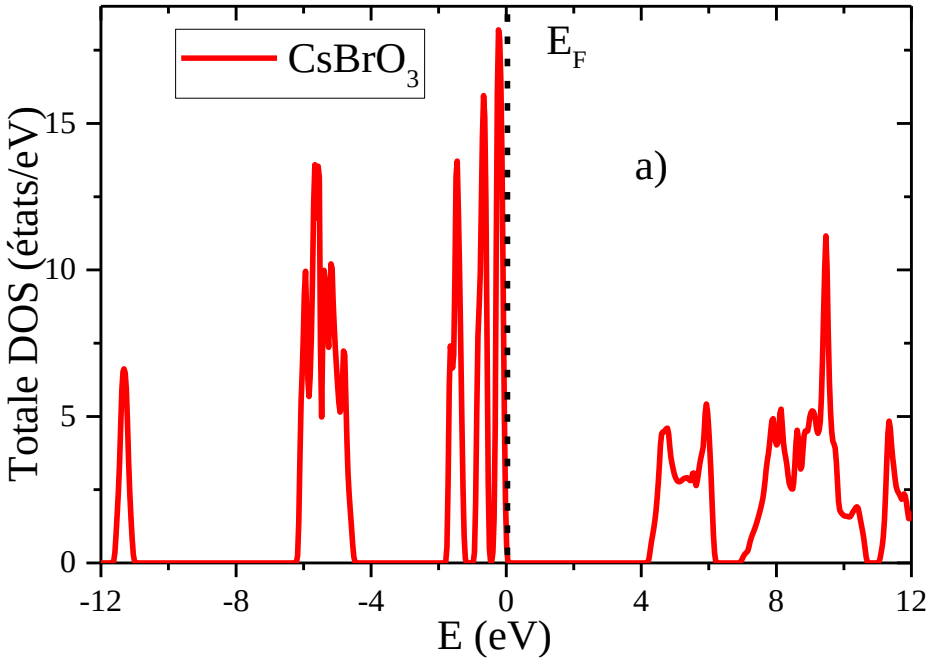
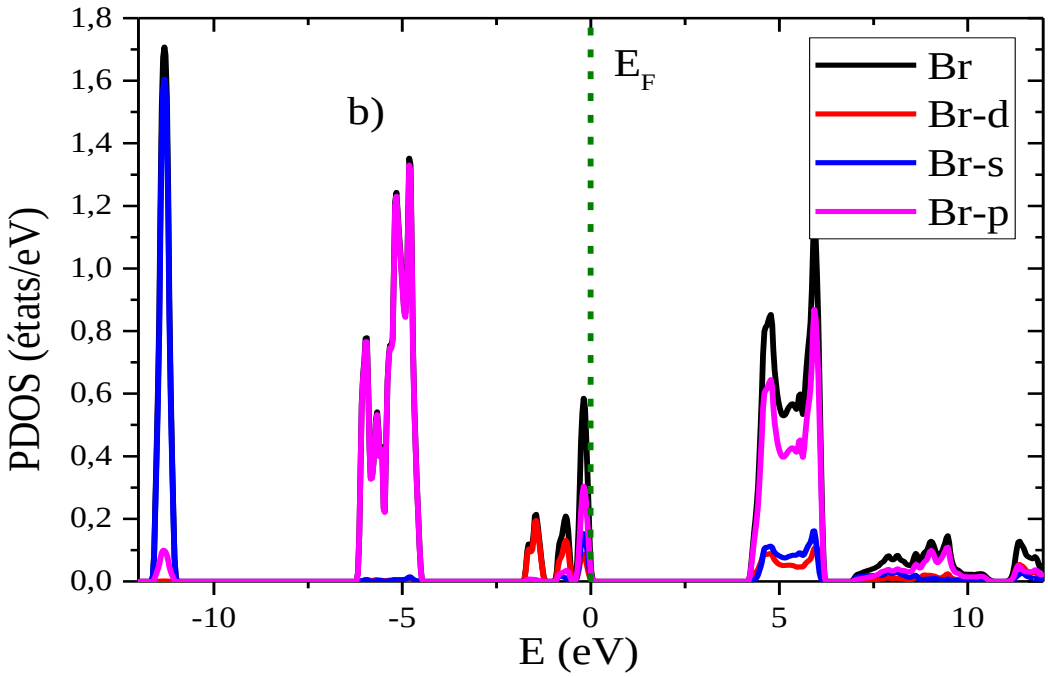


Figure IV.2. 5.1: La densité d'état totale (a) du $CsBrO_3$

Les figures IV.2. 5.2 (b-d) montrent la densité d'état partielle des atomes du composé $CsBrO_3$. Ces figures montrent que l'orbitale O-p (Figure IV.2. 5.1 (d)) a une contribution significative de la densité d'état totale au voisinage du niveau de Fermi E_F. Tandis que les orbitales Br-d et Br-p (Figure IV.2. 5.1 (b)) sont faiblement contribués. En ce qui concerne la figure IV.2. 5.1 (c), l'atome Cs a une contribution de la densité d'état totale significative dans l'intervalle de l'énergie [-6eV, -4,7 eV] mais presque inexistante autour du niveau de Fermi (E_F). Ce résultat souligne que la densité d'état totale autour du niveau de Fermi (E_F) provient des orbitales Br-d et O-p avec un mélange d'orbitale Br-p.



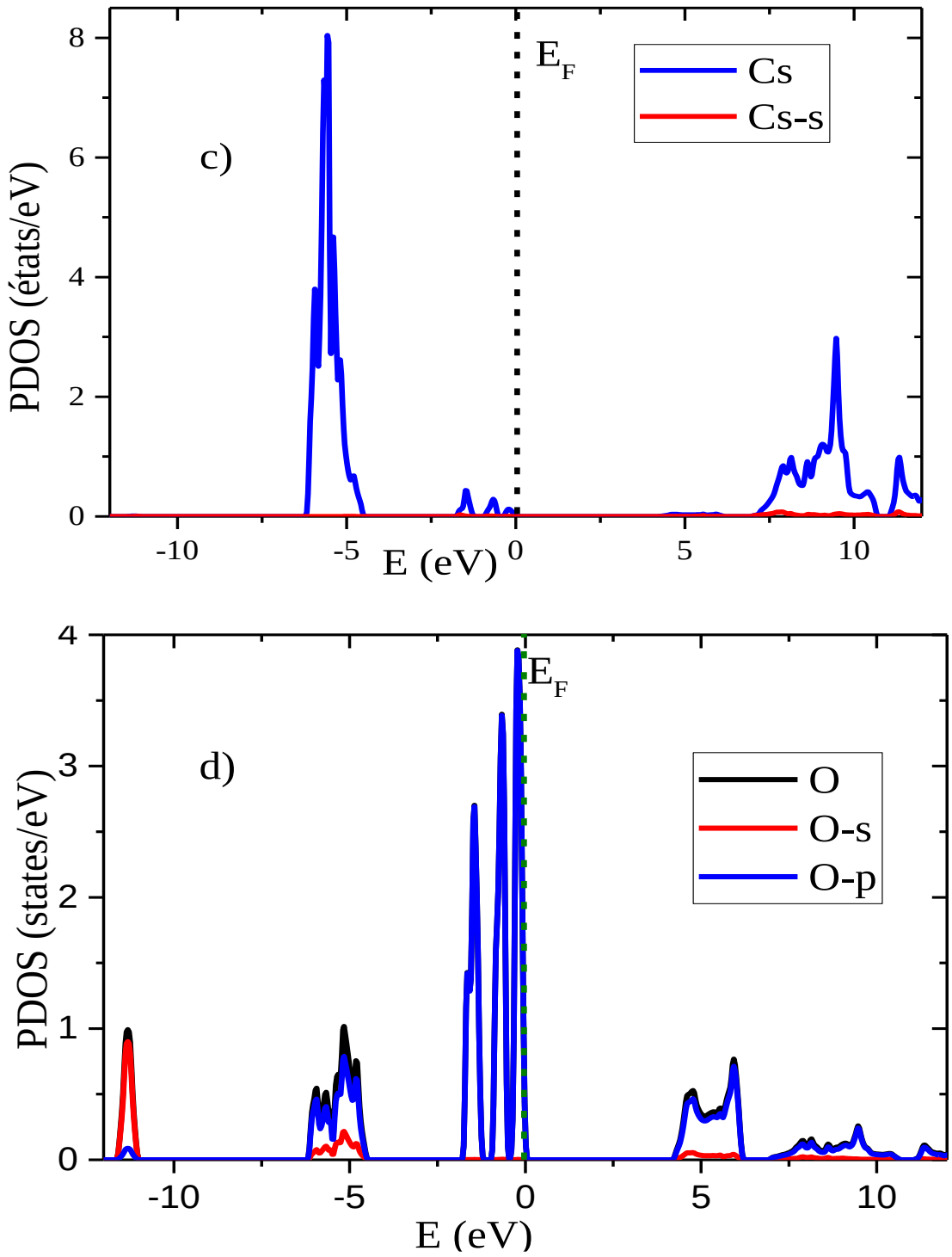


Figure IV.2. 5.1: La densité d'état partielle des atomes O (d), Br (b) et Cs (c) qui forment la pérovskite $CsBrO_3$

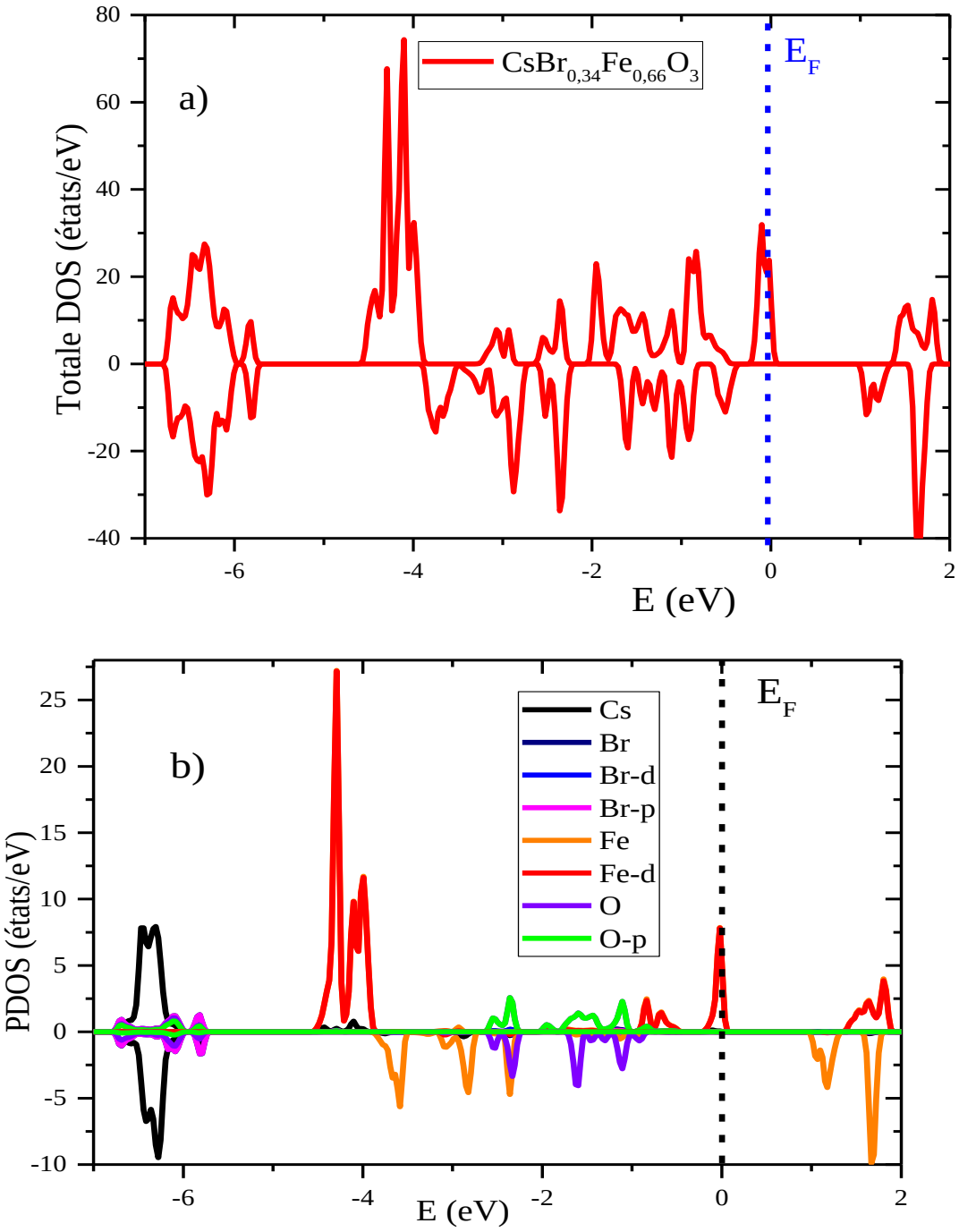


Figure IV.2. 5.2: la densité d'état totale TDOS (a) et partielle PDOS (b) de $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$

Les figures IV.2. 5.2 (a-b) montrent la densité d'état totale et la densité partielle de la pérovskite $CsBr_{0.34}Fe_{0.}66O3$. La figure IV.2. 5.2 (a) met en évidence clairement qu'il existe différentes amplitudes de la densité d'état totale du spin up et du spin dn. Cela démontre l'asymétrie intrinsèque de la densité d'état totale et confirme également que $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$ présente un comportement ferromagnétique. L'apparition de la bande interdite en spin up et spin dn autour du niveau de fermi E_F indique que ce matériau est un semi-conducteur. Tandis que la figure IV.2. 5.2 (b) montre qu'il existe une contribution significative de la densité d'état électronique de l'orbitale

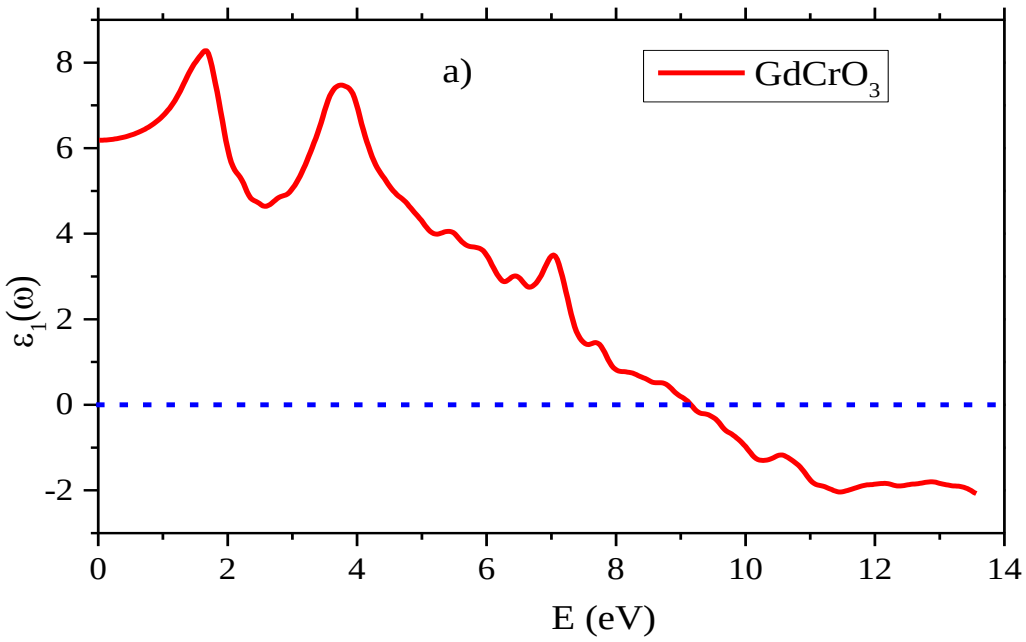
Fe-d dans l'intervalle [-4,5, -3,5] et autour du niveau de Fermi. La valeur de la bande interdite pour $CsBrO_3$ est de 4,24 eV. Cette valeur a diminué avec la substitution de Fe par Br dans $CsBrO_3$, de sorte que nous avons trouvé 1.029 eV de spin up et 1.434 eV de spin dn.

V. Propriétés optiques

Dans cette partie, nous présenterons les propriétés optiques des matériaux pérovskites $GdCrO_3$, $CsBrO_3$ et de $BiFeO_3$ en couche mince. A savoir la fonction diélectrique, la conductivité optique, l'absorption et la réflectivité en utilisant les méthodes ab initio implémentées dans le code Wien2k en appliquant les approximations GGA-PBE et TB-mBJ.

V.1 Fonction diélectrique

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour les pérovskites $GdCrO_3$, $CsBrO_3$ et $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$ sont illustrées dans les figures V.1.1 (a-b) et V.1.2 (a-b) respectivement. Selon toutes les figures, la fonction diélectrique de la partie réelle est négative dans certaines régions, ce qui implique une réflexion totale dans cette région. De plus, la constante diélectrique, également connue sous le nom de permittivité électrique, représente la réaction d'un milieu spécifique face à un champ électrique. Il exerce une influence significative sur les caractéristiques physiques des matériaux solides. Il joue un rôle dans divers domaines, tels que l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques dans le domaine de l'optique, où il est utilisé pour déterminer l'indice de réfraction, de réflexion et d'absorption de la lumière.



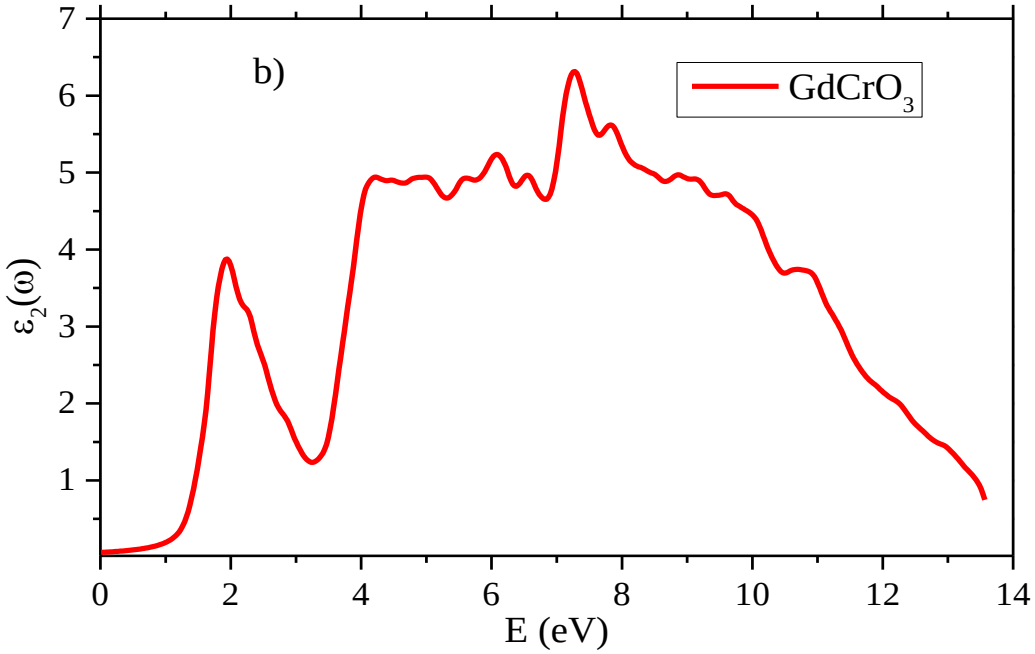
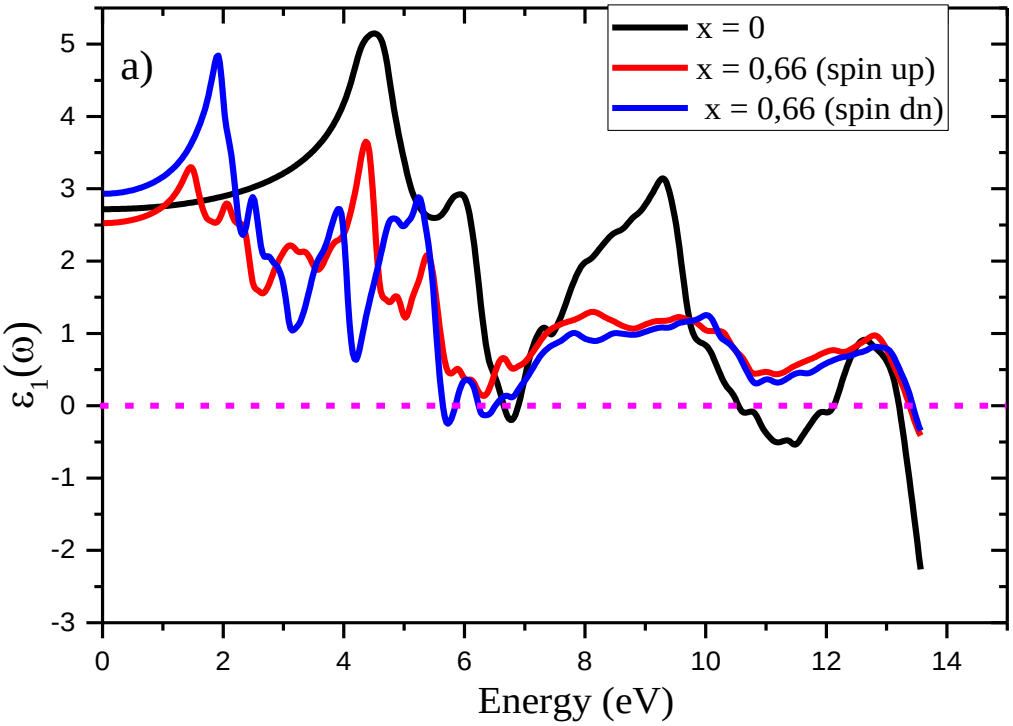


Figure V.1.1: Variation de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ (a) et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ (b) de la fonction diélectrique pour le composé $GdCrO_3$



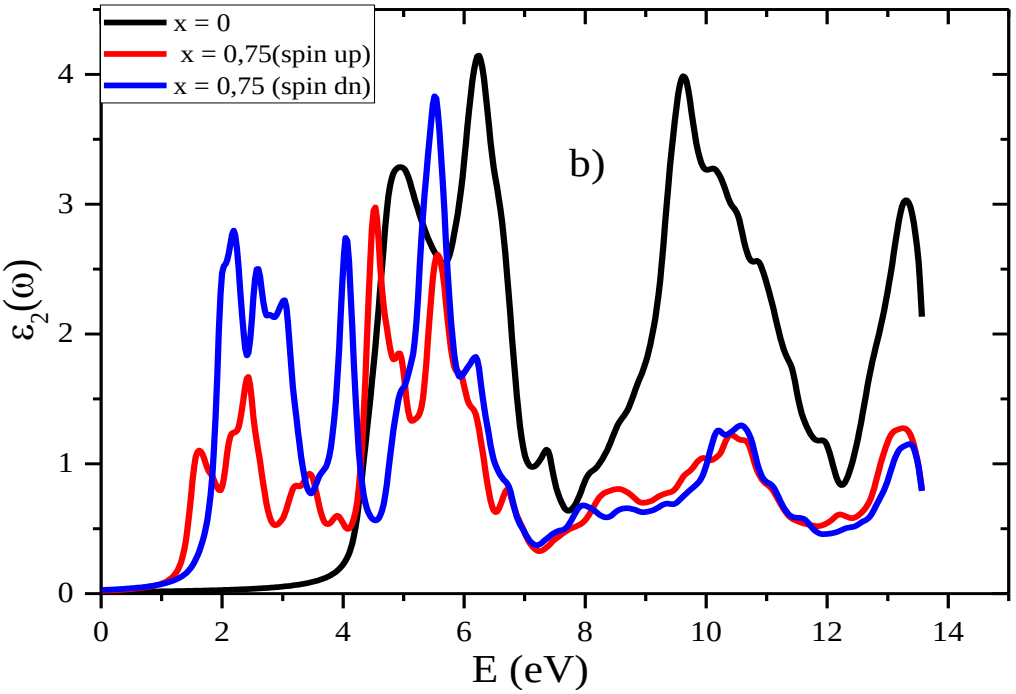


Figure V.1.2: Variation de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ (a) et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ (b) de la fonction diélectrique pour les composés $CsBrO_3$ et $CsBr_{0,34}Fe_{0,66}O_3$

En outre, la constante diélectrique ε (0) de partie réelle peut être extraite de la limite basse énergie de ε(ω). En ce qui concerne la pérovskite $GdCrO_3$ le coefficient diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ commence à 6,21. Quant au coefficient diélectrique statique de $CsBrO_3$ et $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$, il s'est avéré être d'environ ε (0) = 2,73 pour la pérovskite $CsBrO_3$, tandis que pour la pérovskite $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$ nous avons trouvé ε (0) = 2,49 pour le spin up et ε (0) = 3,02 le spin dn. De plus, les pics observés sur les spectres réel et imaginaire de la fonction diélectrique sont dus au passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. En supplément, les pics dans la pérovskite $GdCrO_3$ sont principalement dus aux états O-2p, Gd-f et Cr-3d des électrons des transitions de valence vers les états Gd-f et Cr-d des bandes de conduction.

En ce qui concerne la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe pour les pérovskites $CsBrO_3$ et $CsBr_{0,34}Fe_{0,66}O_3$ sont illustrées dans les figures V.1.2 (a-b) dans l'intervalle d'énergie de 0 à 14 eV. Le déplacement de l'électron se fait de la bande de valence VB vers la bande de conduction CB. Dans $CsBrO_3$ la partie supérieure de la bande de valence et la partie inférieure de la bande de conduction se situent au point R (Rv - Rc) du bord d'absorption optique, qui constitue le seuil d'une transition optique directe entre les bandes de valence et de conduction. Les pics dans les spectres sont dus aux transitions électroniques entre les bandes de valence et de conduction. Le premier pic dans l'intervalle d'énergie de 4,62 eV à 5,38 eV se situe principalement entre les états O-p, Br-p et Br-d dans la bande de valence. Le deuxième pic de la plage de transition de 5,88 eV à 6,46

eV se situe entre les états Cs, O-p, O-s et Br-p dans la bande de valence et les états Br-s, Br-p, Br-d et O-p dans la bande de conduction. Le troisième pic situé dans la gamme d'énergie 9,36 eV à 10,42 eV correspond à une transition de Br-p, Cs et O-p dans la bande de conduction.

Les spectres de dispersion des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique sont utilisés pour les calculs de l'indice de réfraction complexe, de l'absorption et de la réflectivité des composés peu étudiés.

V.2 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption de la pérovskite $GdCrO_3$ est présentée dans la figure V.2.1. Nous pouvons voir que le front d'absorption fondamentale ainsi que les pics suivants correspondent à la transition directe Γ- Γ. En outre, la transition optique directe va principalement de l'état occupé de la bande de valence (VB) Cr-d, O-p aux états Gd-f et Cr-d de 1,30 eV à 4eV.

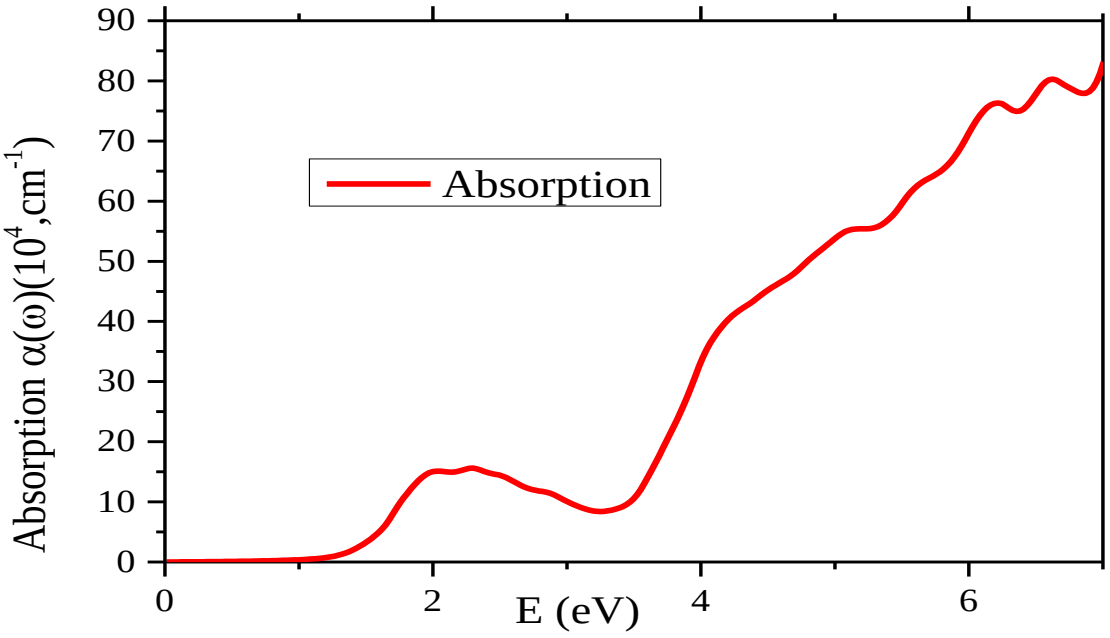


Figure V.2.1: Variation d'absorption de $GdCrO_3$

Les courbes de coefficient d'absorption des composés $CsBrO_3$ et $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$ sont présentées dans la figure V.2.2. La contribution de la courbe d'absorption de la pérovskite $CsBrO_3$ et du spin-dn de la pérovskite $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$ sont supérieures à celle de la courbe d'absorption du spin-up de la pérovskite $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$. Cela est dû à la valeur de la bande interdite. Les valeurs d'absorption statique augmentent avec l'augmentation des valeurs d'énergie dans la région de transparence (région ultraviolette UV) $CsBrO_3$ et $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$. L'absorption optique implique la transition des électrons du VB le plus élevé au CB.

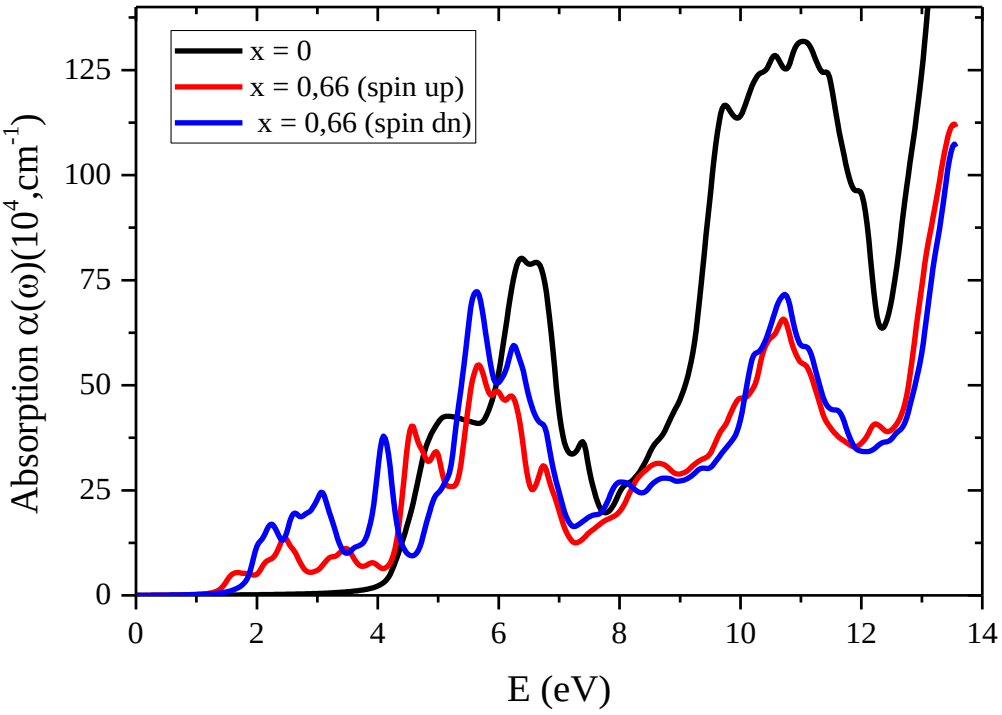


Figure V.2.2: Variation d'absorption de $CsBr_{1-x}Fe_xO_3$

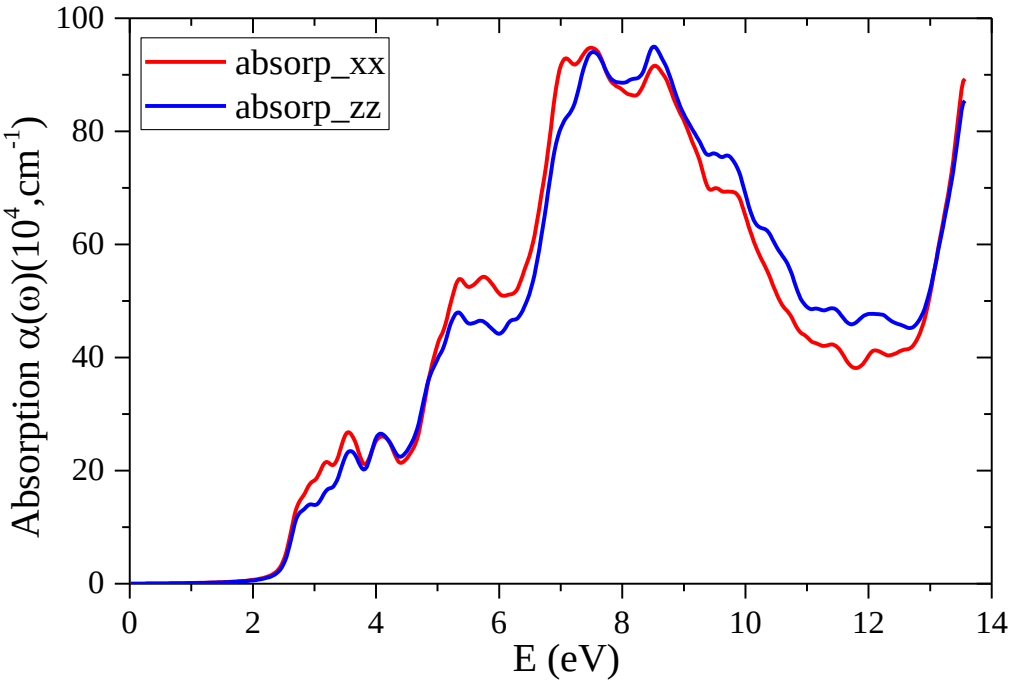


Figure V.2.3: Variation d'absorption pour le composé $BiFeO_3$

La figure V.2.3 montre le coefficient d'absorption du $BiFeO_3$ en fonction de l'énergie. Le bord d'absorption fondamental ainsi que les trois pics suivants correspondent à la transition directe x-x [81]. De plus, la transition optique directe va principalement de l'état occupé de la bande de valence (VB) Fe-d, O-p et Bi-s à la gamme d'énergie des états O-p inoccupés de 2eV à 4eV. La plage de

transition de 5 eV à 6 eV se situe entre l'état Fe-d et l'état O-p dans la bande de conduction. Les transitions de la gamme 6 eV à 9 eV proviennent de l'état Fe-d, des états O-p et Fe-s dans la bande de conduction.

V.3 Réflectivité

Figure V.3.1 montre la réflectivité R (ω) du $GdCrO_3$. Nous pouvons conclure qu'à basse énergie, cette pérovskite a une réflectivité élevée. Elle démarre de 0,181 %.

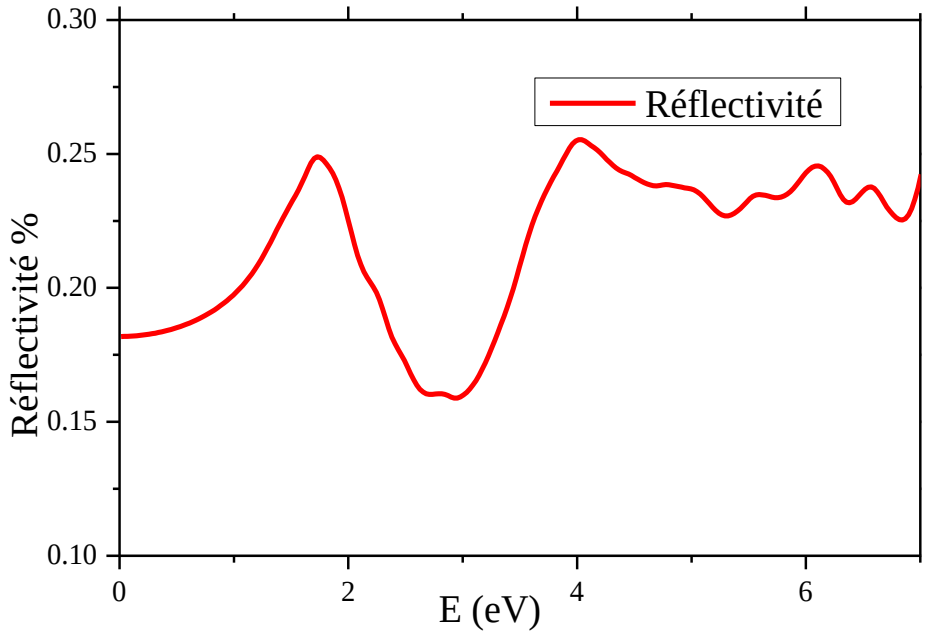


Figure V.3.1: Variation de la réflectivité R (ω) du $GdCrO_3$.

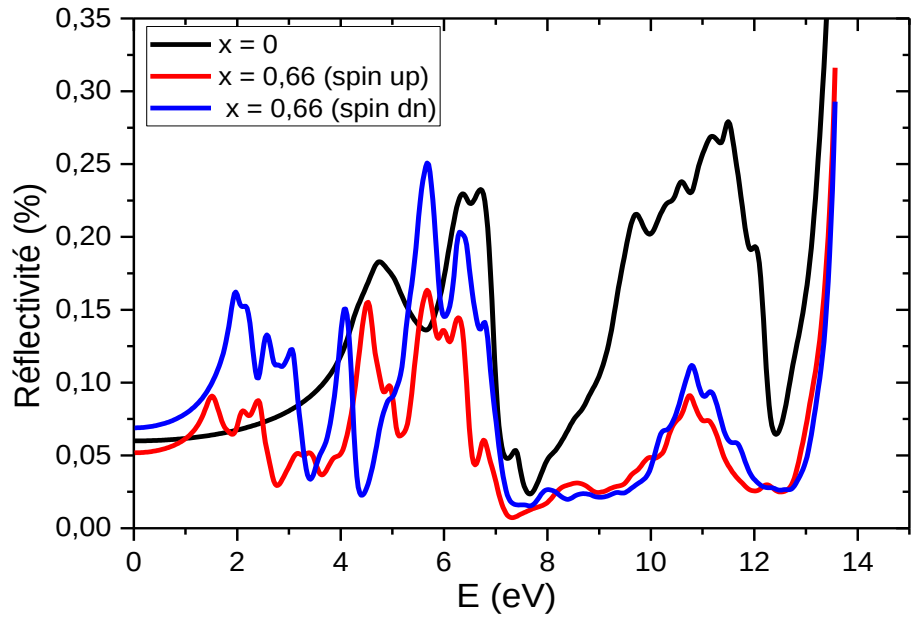


Figure V.3.2: Variation de la réflectivité R (ω) pour le composé $CsBr_{1-x}Fe_xO_3$

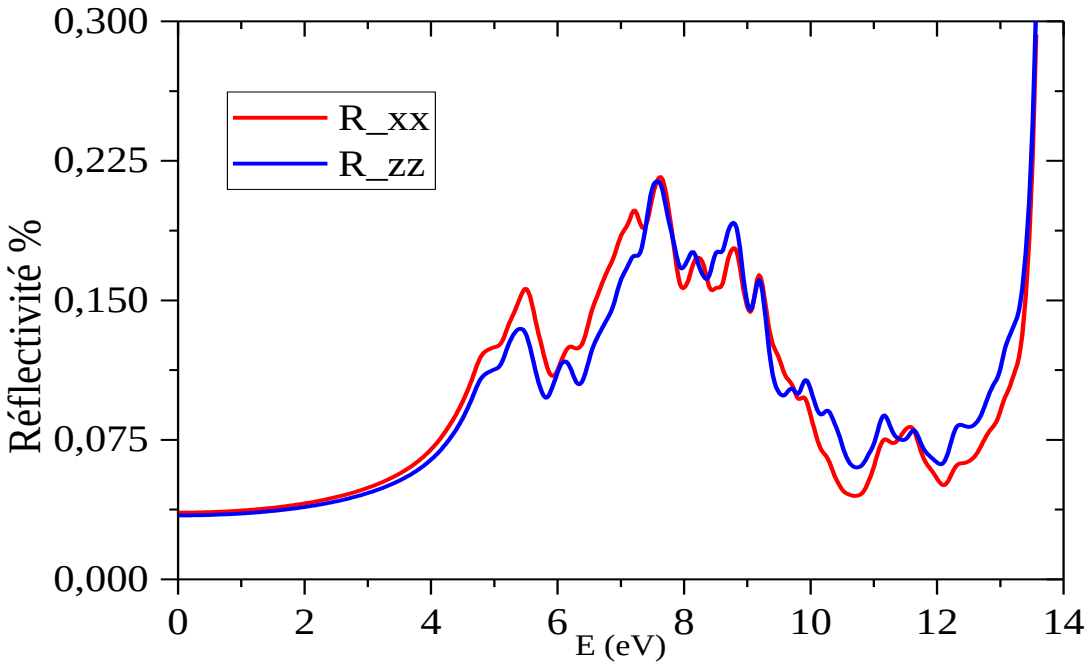


Figure V.3.3: Spectre de réflectivité R (ω) du $BiFeO_3$ en couche mince

Les spectres de réflectivité des pérovskites $CsBrO_3$ et $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$ sont présentés dans la figure V.3.2. La réflectivité R (ω) commence de 0,06 % pour x = 0. Alors que pour x = 0,66, elle commence de 0,05 % et 0,07 pour spin up et spin dn respectivement. D'autre part, la figure V.3.3 affiche la réflectivité R (ω) du $BiFeO_3$ en couche mince. Comme nous pouvons le constater, la réflectivité R (ω) de cette pérovskite commence de 0,025 %. Le pic situé dans la gamme d'énergie 5eV à 6 eV correspond à une transition de 3d (Fe) à 2p (O). Le deuxième pic est originaire d'une transition Fe-d,s et O-p.

V.4 Conductivité optique

La variation de la conductivité optique σ (ω) en fonction de l'énergie des matériaux pérovskites étudiées $BiFeO_3$, $CsBrO_3$ et $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$ sont représentée respectivement dans les figures V.4.1 et V.4.2. En raison de la transition électronique, il est possible d'observer des pics sur les courbes de σ(ω). En supplément, Les énergies intermédiaires dans les courbes de σ(ω) présentent une conductivité optique relativement élevée, ce qui montre que les transitions entre deux bandes d'énergies étroitement séparées. La courbe de σ(ω) commence de 2,5 eV dans les deux directions $\sigma(\omega)_{xx}$ et $\sigma(\omega)_{zz}$, ce qui affirme que $BiFeO_3$ est un semi-conducteur.

La conductivité maximale de nos matériaux pérovskites est de 6,9 eV, 9,61 eV et 5,41 eV pour le spin dn et 5,60 eV pour le spin up, respectivement pour les pérovskites $BiFeO_3$, $CsBrO_3$ et $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$.

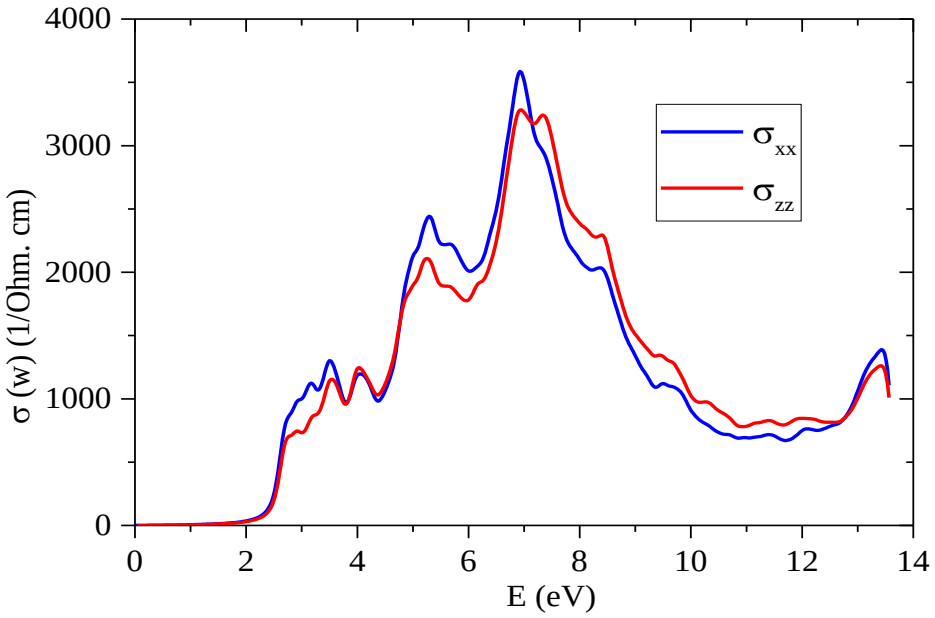


Figure V.4.1: Spectre de conductivité du $BiFeO_3$ en fonction de l'énergie des photons

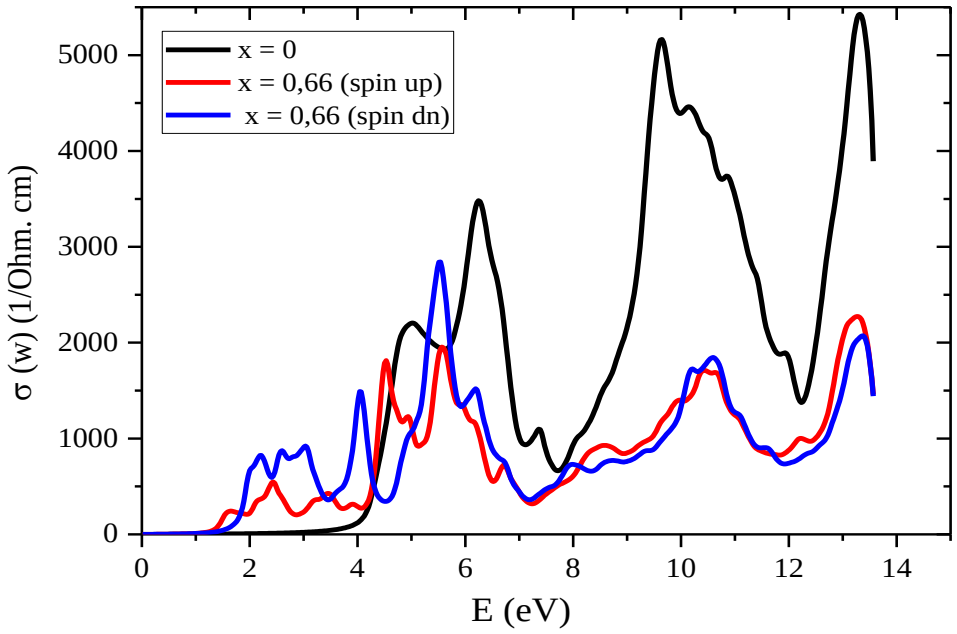


Figure V.4.2: Conductivité optique selon de l'énergie photonique de $CsBr_{1-x}Fe_xO_3$

VI. Propriétés thermoélectriques

Nous avons calculé les propriétés thermoélectriques de $GdCrO_3$, y compris le coefficient Seebeck S, la conductivité électrique et la conductivité thermique.

VI.1 Coefficient de Seebeck

Le coefficient de Seebeck S du composé $GdCrO_3$ est illustré dans la figure VI.1.1. Cette figure montre que S diminue à mesure que la température augmente. La valeur maximale de S est de $8{,}75.10^{-6}$ V/K pour le spin up et spin down.

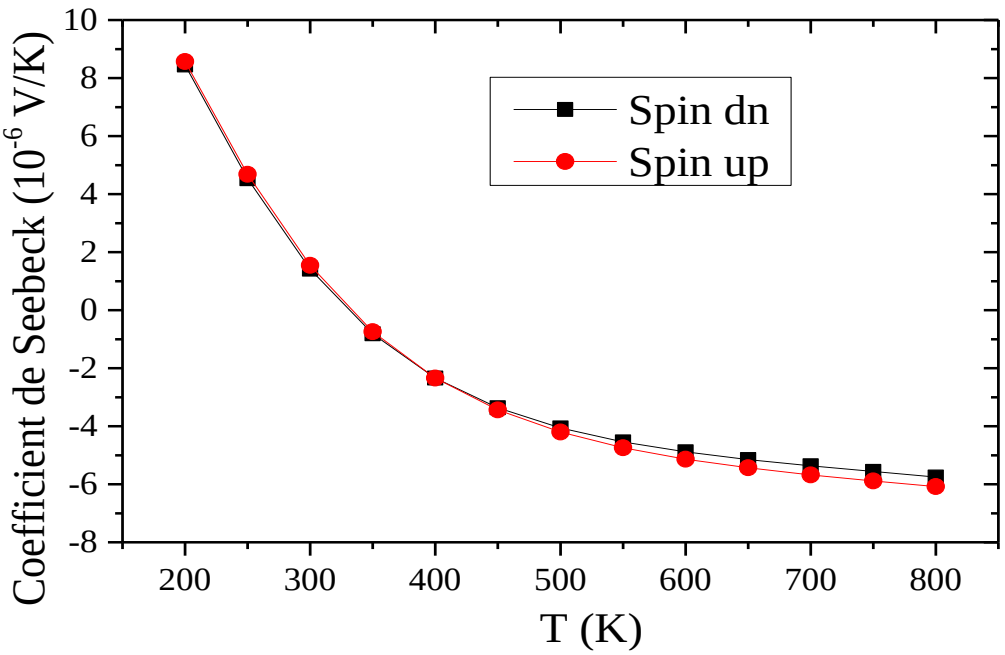


Figure VI.1.1: Variation du coefficient de Seebeck (S) avec la température de $GdCrO_3$

VI.2 Conductivité électrique

La figure VI.2.1 présente la conductivité électrique en fonction de la température. La hausse de la température provoque une hausse de la conductivité électrique. Cette pérovskite présente une conductivité de $2{,}55 \times 10^{19}$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}.s^{-1}$) pour le spin dn et de $2{,}54 \times 10^{19}$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}.s^{-1}$) pour le spin up à une température proche de T= 800 K.

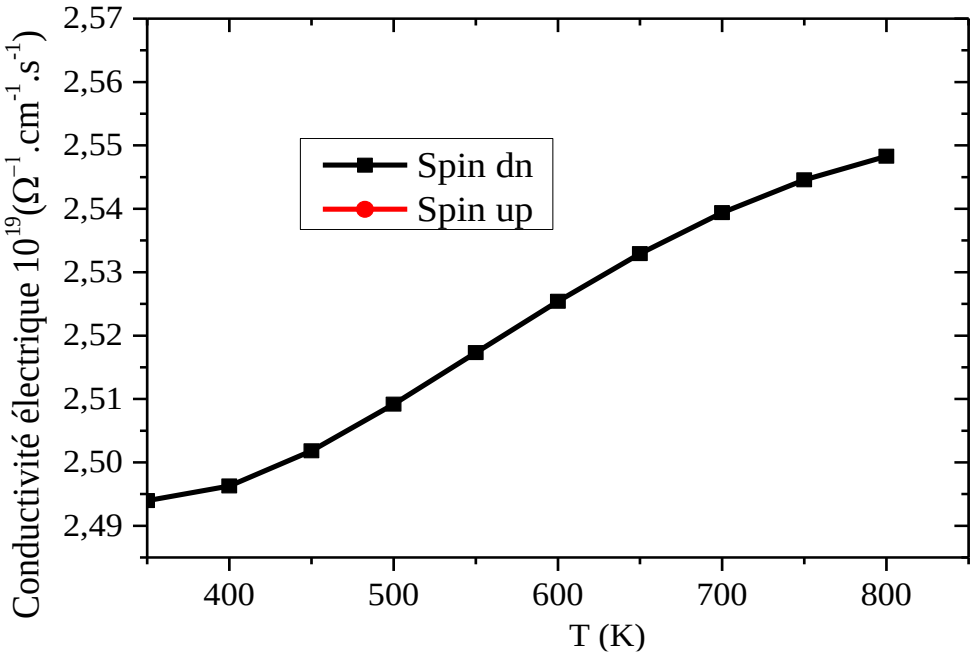


Figure VI.2.2: Variation de la conductivité électrique selon la température de $GdCrO_3$

VI.3 Conductivité thermique

La figure VI.3.1 présente la variation de la conductivité thermique selon la température. On observe sur cette figure que la conductivité thermique augmente à mesure que la température augmente. La valeur maximale est de 4.90×10^{14} $W.K^{-1}.m^{-1}.s^{-1}$ pour spin up et spin dn**.**

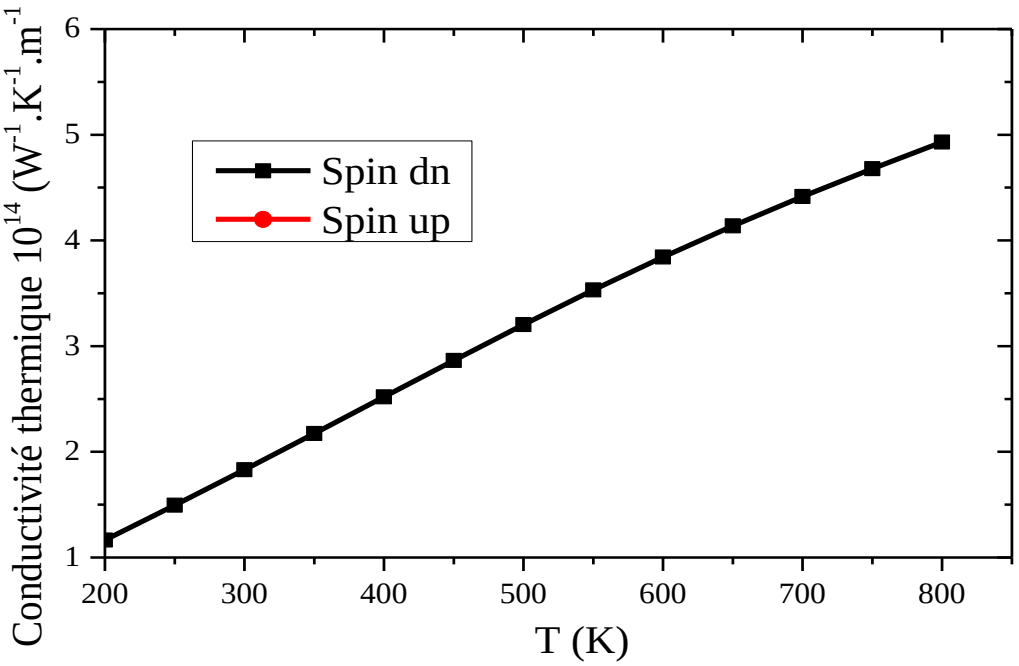


Figure VI.3.1: Variation de la conductivité thermique avec la température de $GdCrO_3$.

VII. Propriétés photovoltaïques

VII.1 Rendement quantique externe ou efficacité quantique externe

La figure VII.1.1 montre l'efficacité quantique externe (EQE) de la pérovskite $BiFeO_3$. Le maximum d'efficacité quantique de cette pérovskite est de 8,66 % lorsque l'énergie lumineuse dépasse la bande interdite de 2,5 eV [100]. Cette valeur est proche de celle obtenue par des mesures expérimentales de 10 % avec une bande interdite de 3,5 eV [82].

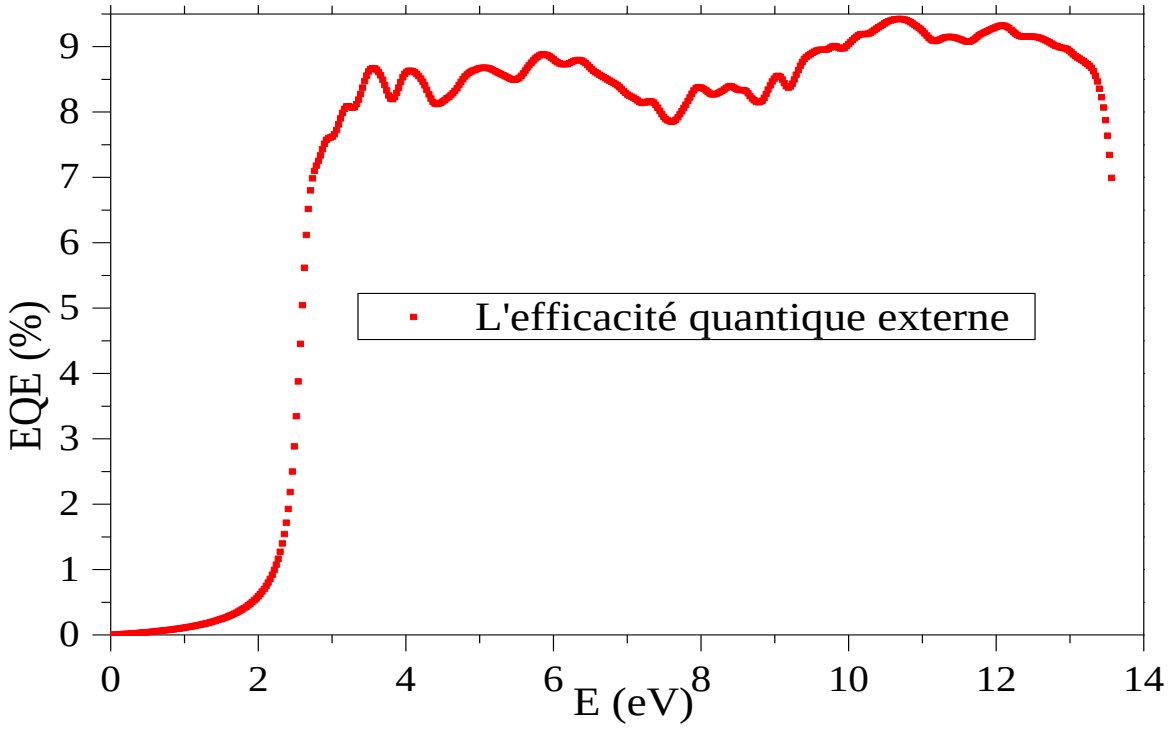


Figure VII.1.1: Efficacité quantique externe en fonction de l'énergie des photons de $BiFeO_3$ en couche mince

VII.2 Le courant de court-circuit

La densité de courant de court-circuit maximale était de 4,72 mA/cm^2 [100], comme indiqué dans la figure VII.2.1. Ce résultat est similaire à celui des résultats expérimentaux [83].

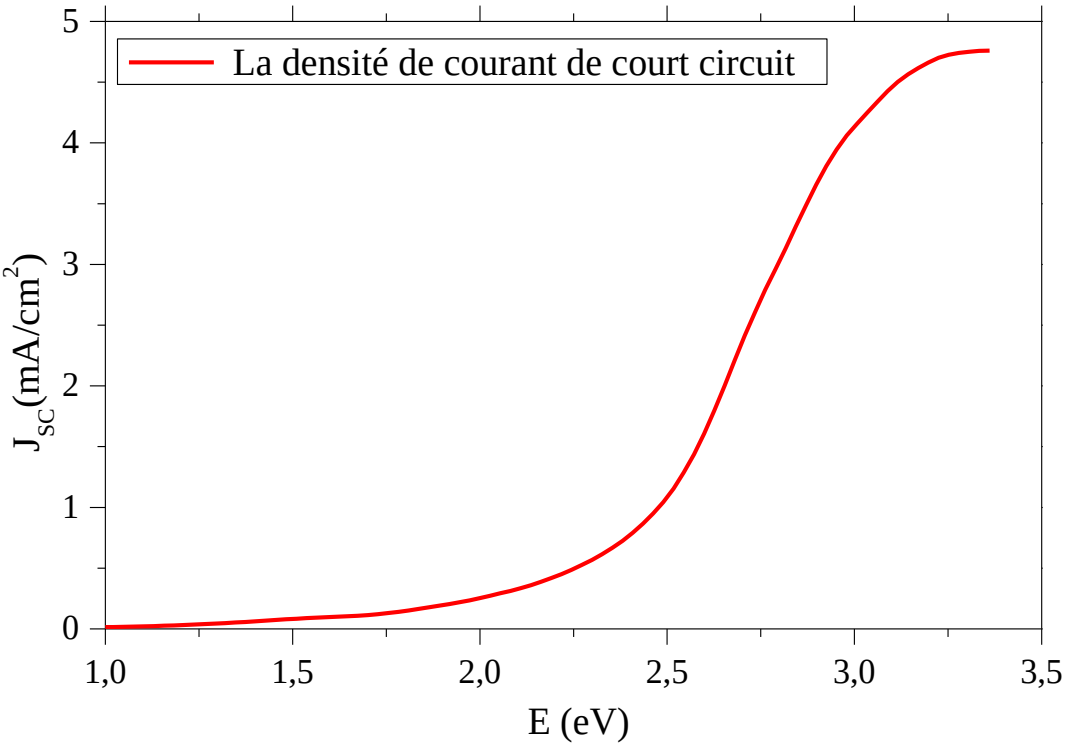


Figure VII.2.1: la densité de courant de court-circuit en fonction de l'énergie d'un film mince $BiFeO_3$.

VII.3 La tension en circuit ouvert

La tension en circuit ouvert V_{OC} est associée à la bande interdite Eg en utilisant l'équation ci-dessous :

$$V_{OC} = \frac{E_g}{q} - \frac{nkT}{q}[\ln(J_{SC}) - \ln(J_0)](1.7.3)$$

D'autre part, les calculs DFT effectués à T = 0 K. Par conséquent $V_{OC} = \frac{E_g}{q}$ où q correspond à une charge électronique. La pérovskite $BiFeO_3$ en couche mince présente une tension de Voc = 2,5 V.

VIII. Propriétés ferroélectriques

VIII.1 Polarisation et susceptibilité diélectrique

Nous avons présenté dans la figure VIII.1.1, la polarisation thermique de la pérovskite $BiFeO_3$ en couche mince avec Ncouches =25. La transition ferroélectrique (FE) à paraélectrique (PE) est observée à la haute température de Curie de Tc = 1103K. Le maximum de susceptibilité diélectrique se situe à la valeur de Tc. Tandis que la figure VIII.1.2 montre la variation de Tc par rapport aux Ncouches. La valeur de T_C augmente avec l'augmentation de la valeur de Ncouches jusqu'à atteindre leur saturation T_C = 1103K. Cette valeur est en bon accord avec celle de la référence [84].

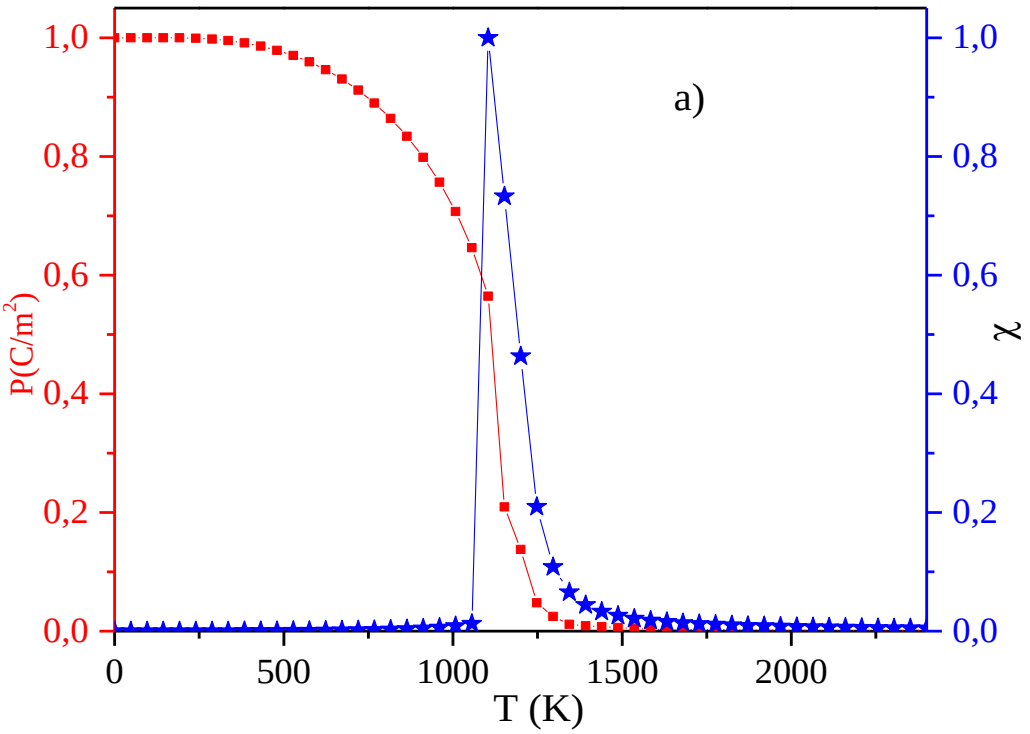


Figure VIII.1.1: Polarisation P et susceptibilité diélectrique en fonction de la température du $BiFeO_3$ en couche mince avec Ncouches = 17.

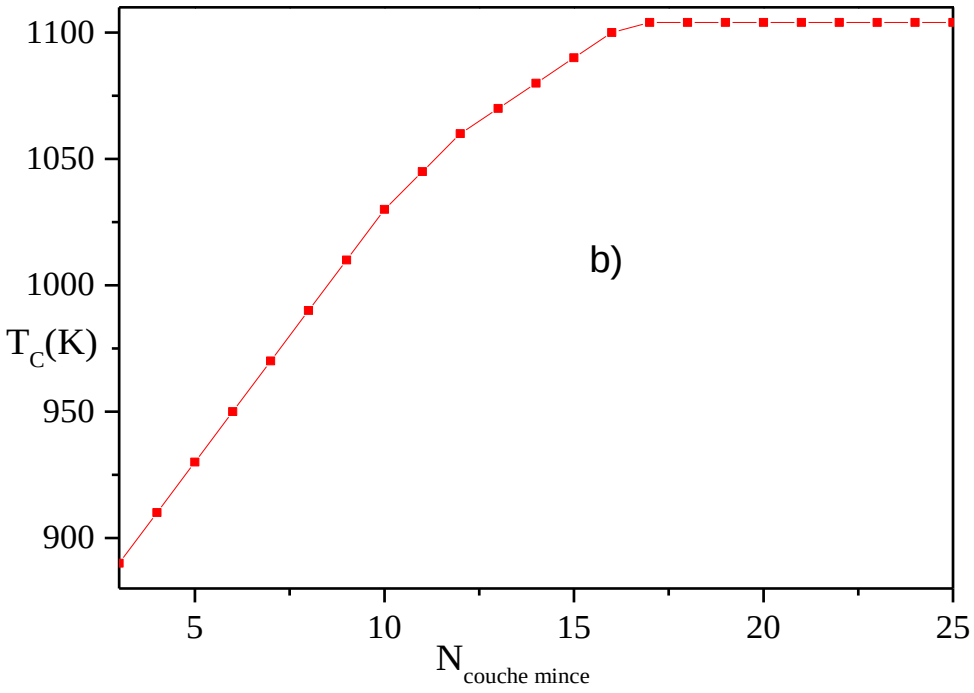


Figure VIII.1.2: Température de Curie en fonction du nombre de $BiFeO_3$ en couche mince.

VIII.2 Cycle d'hystérésis

La figure VIII.2.1 montre le cycle d'hystérésis de $BiFeO_3$ en couche mince pour différentes températures avec Ncouches = 17. Ce système présente des boucles d'hystérésis typiques. Lorsque la température de recuit augmente, la polarisation résiduelle Pr et le champ électrique coercitif E_C diminuent progressivement. Finalement, la boucle s'annule lorsque T ≥ 1200 K, ce qui implique que le système passe en phase paraélectrique. Cela se traduit par une diminution de la polarisation résiduelle et suggère que la température joue un rôle crucial dans le comportement d'hystérésis. En effet, l'augmentation de la température peut favoriser le désordre du système et rompre la compétition entre le champ cristallin, le couplage d'échange et le champ électrique externe, entraînant la diminution du nombre de boucles et l'apparition de la phase paraélectrique. Nous avons présenté dans la figure VIII.2.2, le cycle d'hystérésis ferroélectrique d'un film mince $BiFeO_3$ pour plusieurs couches Ncouches = 3, 8, 10 et 17. La surface du cycle d'hystérésis ferroélectrique augmente avec l'augmentation de la taille du système. Notre système change son comportement de paraélectrique à ferroélectrique.

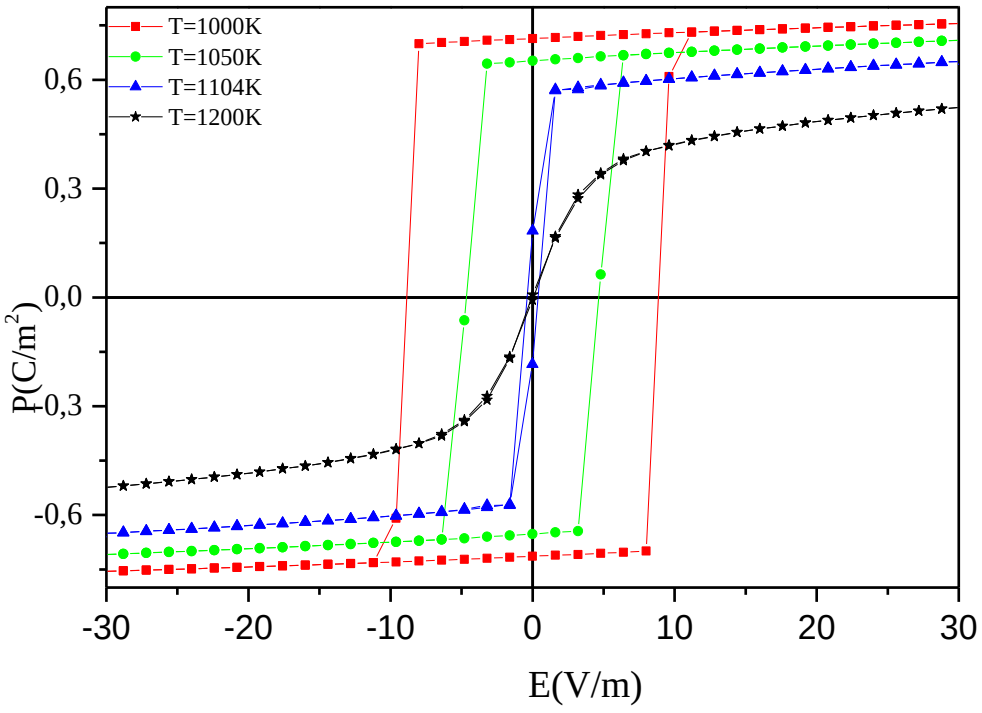


Figure VIII.2.1: Cycle d'hystérésis du $BiFeO_3$ avec Ncouches=17.

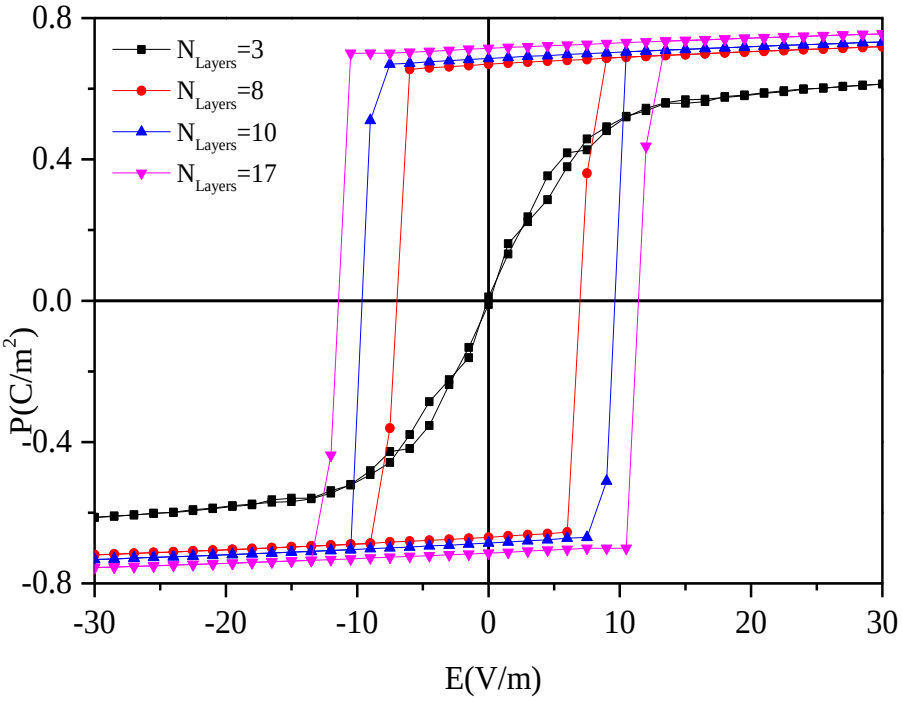
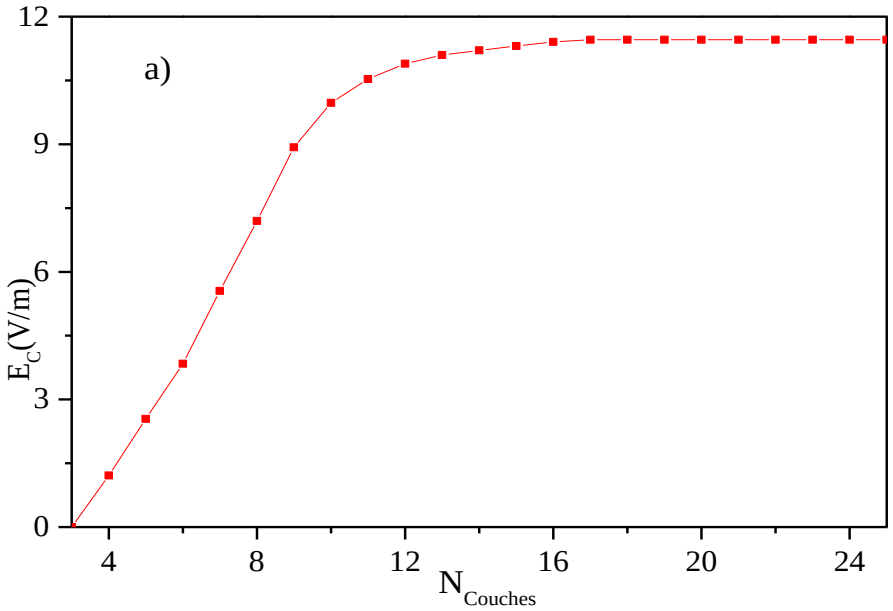


Figure VIII.2.2: Cycle d'hystérésis ferroélectrique du $BiFeO_3$ pour plusieurs couches.



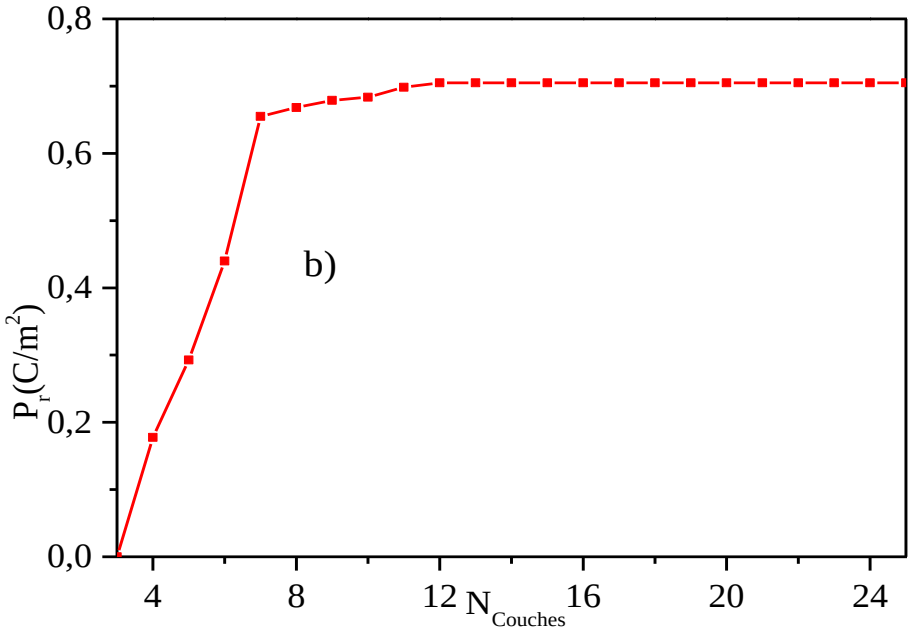


Figure VIII.2.3: E_C (a) et P_r (b) en fonction de Ncouches

Les figures VIII.2. 3 (a-b) montrent les courbes E_C et Pr par rapport aux Ncouches, respectivement du film mince $BiFeO_3$. Les valeurs de E_C et Pr augmentent avec l'augmentation des Ncouches jusqu'à leur saturation. Ces résultats sont raisonnables par rapport aux résultats disponibles dans la référence [85].

IX. Propriétés photocatalytiques

Un photocatalyseur est un composé qui absorbe la lumière pour l'amener à un niveau d'énergie plus élevée et transmet cette énergie à un réactif pour déclencher une réaction chimique. Habituellement, la photocatalyse est une modification de la vitesse des réactions chimiques ou de leur génération sous l'influence de la lumière en présence de photocatalyseurs qui absorbent des quantités de lumière et participent aux transformations chimiques des réactifs.

La figure IX.1 montre la représentation schématique du processus de fractionnement de l'eau. Comme nous pouvons le voir, un matériau semi-conducteur hétérogène est utilisé comme photocatalytique sous illumination, de sorte que les photons absorbés excitent les électrons de la bande de valence (VB) dans la bande de conduction (CB), laissant des trous excités dans la VB. Ensuite, les paires électron-trou photogénérées migrent vers la surface du photocatalyseur et des réactions de réduction d'oxyde avec des molécules adsorbées par l'eau dans les sites actifs sont initiées. Il en résulte simultanément de l'hydrogène H_2 et du dioxygène O_2 selon les équations suivantes :

$$H_2O + 2h^+ \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 \text{ (IX. 1)}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \text{ (IX. 2)}$$

$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \text{ (IX. 3)}$$

Les équations (IX.1) et (IX.2) expriment respectivement la demi-équation de l'oxydation et de la réduction. L'équation (IX.3) donne l'équation globale de la division de l'eau.

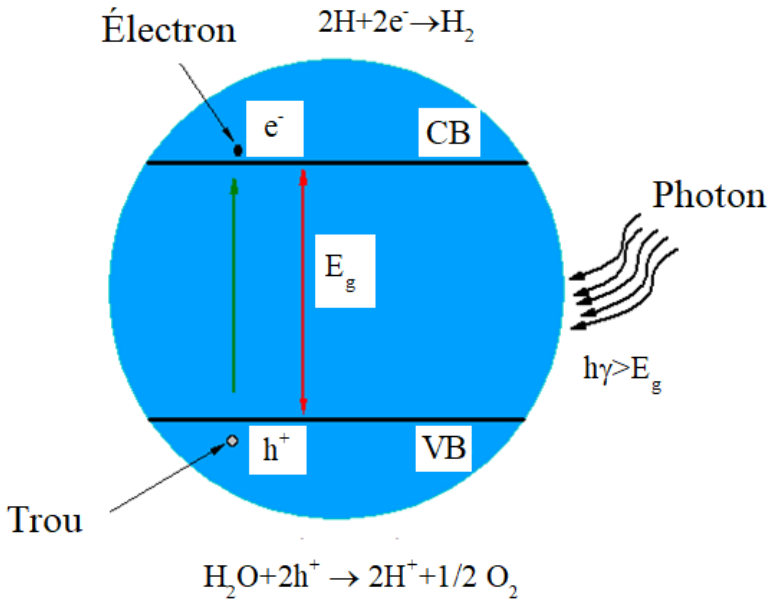


Figure IX.1: Représentation schématique du processus de division de l'eau.

Pour vérifier que les conditions ci-dessus sont remplies, nous avons calculé le potentiel des bords des bandes de valence (E_{VB}) et de conduction (E_{CB}) pour tous les systèmes en utilisant les formules :

$$E_{CB} = -\frac{1}{2}E_g + \chi + E_0 \text{ (IX. 4)}$$

$$E_{VB} = E_g + E_{CBM} \text{ (IX. 5)}$$

Où E_0= -4,5 eV est le niveau d'énergie de l'électrode à hydrogène normale (NHE) en dessous du niveau d'énergie du vide nul, E_g est l'énergie de la bande interdite, χ est l'électronégativité absolue du système calculée par les formules [86] :

$$\chi_{CsBrO_3} = (\chi_{Cs}\chi_{Br}\chi_O^3)^{\frac{1}{5}} \text{ (IX. 6)}$$

Tableau IX.1 : Potentiels CB et VB calculés par rapport au NHE, pour $CsBrO_3$ et $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$

Pérovskites	E_{CB} (eV)	E_{VB} (eV)
$CsBrO_3$ [101]	-1.162	3.078
$CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$ [101]	0.183 (spin up) et -0.194 (spin dn)	1.212 (spin up) et 1.414 (spin dn)

Les valeurs de l'E_{CB} et de l'E_{VB} pour $CsBrO_3$ et $CsBrO_3$ dopé au Fe sont citées dans le tableau IX.1 et les alignements sont présentés sur la figure IX.2. Par conséquent, le CBM pour la réaction de division de l'eau doit être supérieur au potentiel de réduction de H^+/H_2 (EH^+/H_2= - 4,5 eV). De même, la CB pour la photoréduction du CO_2 devrait être plus négatif que les potentiels CO_2/CH_4 (ECO_2/CH_4 = - 4,62 eV). En revanche, la VB doit être inférieur au potentiel d'oxydation de O_2/H_2O (EO_2/H_2O = - 5,67 eV).

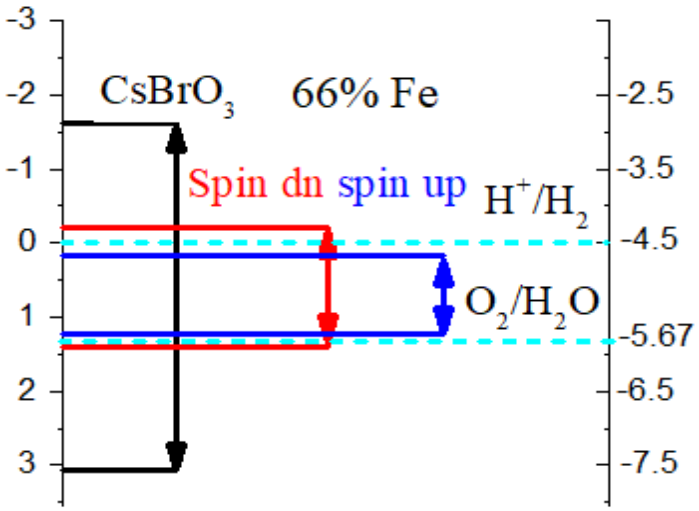


Figure IX.2 : L'alignement des bandes du $CsBrO_3$ et $CsBr_{0.34}Fe_{0.66}O_3$

X. Propriétés magnétiques et l'effet magnétocalorique de $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x =0 et 0 ,2), de $T_{1-x}Sr_xMnO_3$ (T = La, Pr, x = 0,25 et 0,35) et de $GdCrO_3$

Afin de préciser les propriétés magnétiques et l'effet magnétocalorique de nos matériaux pérovskites grâce à la simulation de Monte Carlo, nous devons calculer les valeurs des moments magnétiques de spin et les valeurs des paramètres de couplage magnétique des voisins les plus proches (J_1, J_2 et J_3, respectivement). Ces valeurs sont utilisées telles que données d'entrée pour la simulation de Monte Carlo. Nos recherches se sont restreintes à l'étude de la structure électronique afin de déterminer ces valeurs. Quant aux valeurs des paramètres de couplage d'échange, cela a été fait en calculant la valeur de la différence d'énergie ΔE. Comme le montre la figure X.1 cette

différence d'énergie est définie par $\Delta E = (E_{AFM} - E_{FM})$, où E_{AFM} et E_{FM} sont les énergies des atomes magnétiques dans les composés étudiés avec couplage AFM et FM. En outre, la valeur de la différence d'énergie ΔE donne la nature de l'état fondamentale du composé. Les valeurs de différences d'énergie et les spins magnétiques calculées de ces composés entre ces configurations magnétiques sont résumés dans les tableaux X.1, X.2 et X.3.

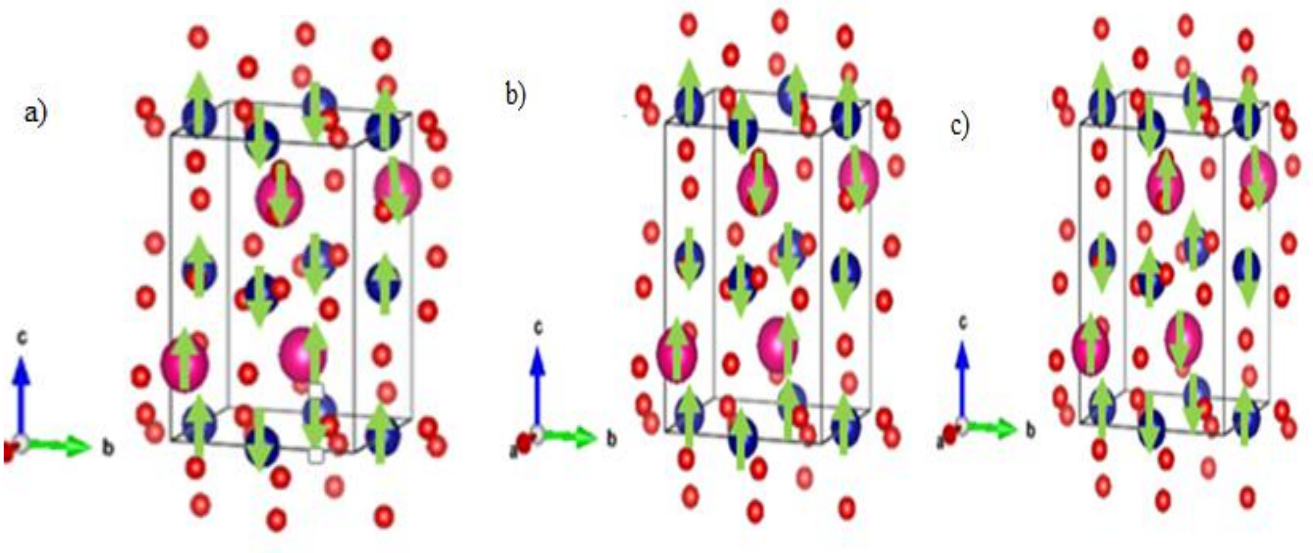


Figure X.1: Trois configurations d'ordre antiferromagnétiques (a – c) dans $GdCrO_3$ orthorhombique : (a) C-AFM, (b) A-AFM et (c) G-AFM. Les flèches indiquent les orientations des moments magnétiques sur les atomes Gd et Cr

Le tableau X.1 montre les valeurs le moment magnétique de spin de l'atome magnétique dans les composés étudiés calculé en utilisant le potentiel mBJ en combinaison avec l'approximation GGA-PBE et l'approximation GGA+U. A propos des composés $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ et $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ le moment magnétique de spin Mn est respectivement de 3.37617μ_B et 3.35 μ_B calculé en utilisant l'approximation GGA-PBE. Concernant la pérovskite $BiFeO_3$ en couche mince nous avons trouvé la valeur de 3.66 μ_B grâce à l'approximation GGA-PBE et 4,029 μ_B en utilisant l'approximation TB-mBJ. Ces valeurs sont très similaires à la valeur obtenue expérimentalement et aux valeurs théoriquement déterminées dans le tableau X.1.

D'autre part, l'application de l'approximation GGA+U et TB-mBJ conduit à augmenter le moment magnétique de spin total de l'atome Fe [91]. Les valeurs du moment magnétique de spin pour le fer dans le composé $BaFeO_3$ calculées par GGA+U concordent avec les valeurs mesurées théoriquement par I.cherair 4 μ_B (U = 4 eV) [88], M. Mizumaki 4,03 μ_B [90] et I.cherair 4 μ_B (U = 5 eV) [81] et par H. Noura 3,97 μ_B (U = 6 eV) [75]. Cependant, le moment magnétique de spin du fer établi grâce à l'approximation TB-mBJ est de 3,67282 μ_B. Cette valeur est très proche de celle de

3,5 μ_B trouvée expérimentalement par N. Hayashi [89]. Tandis que le moment magnétique de spin du fer dans $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ calculé par GGA+U avec U = 4 eV est de 3,75290 μ_B, U = 5 eV est de 3,87432 μ_B et U = 6 eV est de 3,97222 μ_B. Alors que le moment magnétique de spin du fer dans $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ calculé par approximation TB-mBJ est de 3,59335 μ_B. De ces résultats, nous concluons que le remplacement de Sr dans Ba conduit à un abaissement de la valeur du moment magnétique de spin. Ce résultat a été démontré expérimentalement par K Yoshii [29]. Finalement, pour le composé $GdCrO_3$ le moment magnétique de spin de l'atome Cr est de 2.47035 μ_B, tandis que le moment magnétique de spin de l'atome Gd est de 6.9041 μ_B.

Tableau X.1 : Les moments magnétiques de spin totaux calculés en utilisant les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ, de résultats expérimentaux et à d'autres résultats théoriques de $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ avec (x =0. 0,2), $T_{1-x}S_xMnO_3$ (T = La, Pr) et de $GdCrO_3$

Pérovskites	Moment magnétique de spin total de l'atome magnétique m(μ_B)					
	GGA	GGA+U			TB-mBJ	Expérimentale
		U= 4 eV	U = 5 eV	U= 6 eV		
$Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ [99]	3.37617	-	-	-	-	-
$La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ [97]	3.35	-	-	-	-	-
$BaFeO_3$ [96]	3.24098	3.89272	4.03061	4.11098	3.67282	3.5 [89]
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ [96]	3.02102	3.75290	3.87432	3.97222	3.59335	-
$BaFeO_3$ [75]	3.18	-		3.97	-	-
$BaFeO_3$ [90]	3.65	-	4.03	-	-	-
$BaFeO_3$ [88]	3.60	4	-	-	-	-
$BaFeO_3$ [81]	3.66	-	4	-	-	-
$BiFeO_3$	3.66	-	-	-	4.029	-
$BiFeO_3$	3.7 [80]	-	-	-	-	3.75 [65]
$GdCrO_3$	Cr/Gd 2.47035 / 6.9041	-	-	-	-	-

En supplément, La figure X.2 montre que la valeur de $\Delta E = E_{G\text{-}AFM} - E_{FM}$ est inférieure au reste des valeurs, ce qui montre que la structure de $GdCrO_3$ a une configuration de spin antiferromagnétique (AFM) de type G.

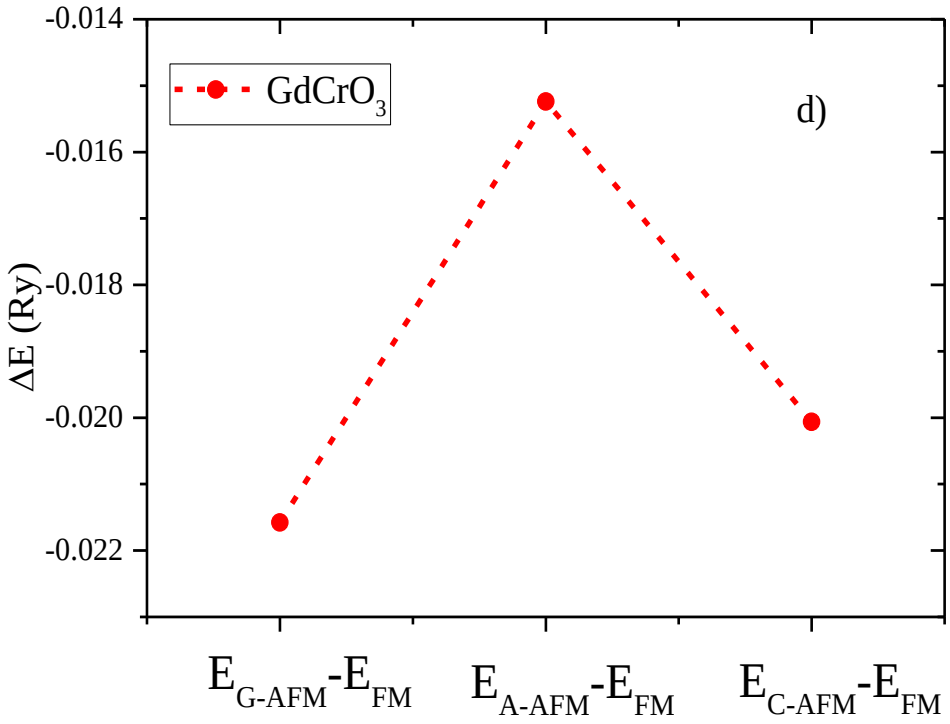


Figure X.2: La différence d'énergie (ΔE) entre E_{AFM} et E_{FM}.

Les tableaux X.2 et X.3 montrent les valeurs des différences d'énergie (ΔE) entre E_{AFM} et E_{FM} des matériaux pérovskites $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, $BaFeO_3$, $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ et $BiFeO_3$. Les valeurs obtenues pour ΔE pour les pérovskites $BaFeO_3$, $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ et $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ sont positives, confirmant que l'état fondamental FM est plus stable que les états AFM [91]. Nous avons observé que la valeur de ΔE diminue en remplaçant Sr par Ba dans $BaFeO_3$. Cela peut s'expliquer par la distance. Si la distance entre les atomes est grande, il y aura couplage AFM [92]. Tandis que, les valeurs obtenues de ΔE pour la pérovskite $BiFeO_3$ sont négatives, confirmant que l'état fondamental AFM est plus stable que les états FM. Quant aux valeurs de ΔE pour la pérovskite $GdCrO_3$, nous avons trouvé des valeurs négatives, ce qui souligne que l'état fondamental AFM est plus stable que FM.

Tableau X.2 : Les valeurs des différences d'énergie (ΔE) entre E_{AFM} et E_{FM} de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ et de $BiFeO_3$

Composé	ΔE_1(Ry)	ΔE_2(Ry)	ΔE_3(Ry)
$La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$	0,038578	0,009217	0,052509
$BiFeO_3$	-0,4491869	-0,2754038	-0,275389

Tableau X.3 : La différence d'énergie (ΔE) entre E_{AFM} et E_{FM} pour le $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ avec (x =0, 0,2) établi grâce à les approximations GGA et GGA+U

Les composes	ΔE(Ry)			
	Theoretical GGA+U			Theoretical GGA
	U = 4 Ev	U= 5 Ev	U= 6 eV	
$BaFeO_3$	0,033832	0,0341534	0,38039	0,23496
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$	0,029231	0,314996	0,032371	0,018704

Les valeurs des constantes de couplage magnétique de nos pérovskites sont citées dans les tableaux X.4, X.5. Lorsque les valeurs de ces couplages magnétiques sont positives, cela signifie que ces couplages ont tendance à aligner les moments parallèles les uns aux autres. Cependant, lorsque les valeurs de ces couplages sont négatives, cela confirme que ces couplages ont tendance à aligner les moments opposés les uns aux autres. Concernant les valeurs des couplages ferroélectriques obtenues grâce à FP-LAPW implémenté dans le code Wien2k sont cités dans le tableau X.6.

Tableau X.4 : Les constantes de couplage magnétique du composé $GdCrO_3$.

Pérovskite	J_{GdGd} (meV)	J_{GdCr} (meV)	J_{CrCr} (meV)
$GdCrO_3$	2.24	2.12	-0.041

Tableau X.5 : Les constantes de couplage magnétique des composés $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ et $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ et $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ avec (x = 0, 0.2)

Composés	J_1 (meV)	J_2(meV)	J_3(meV)
$BaFeO_3$	0,47	0,38	-0,23
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$	0,45	0,33	-0,25
$Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$	3,62	3,36	3,10
$La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$	8,70	1,23	-0,13

Tableau X.6 : Les constantes des couplages ferroélectriques du composé $BiFeO_3$.

Composé	$J_1(Bi^{3+}\text{-}Bi^{3+})$ (meV)	$J_2(Bi^{3+}\text{-}Bi^{3+})$ (meV)
$BiFeO_3$	18.29	14.65

X.1 L'aimantation et la susceptibilité magnétique

L'aimantation en fonction de la température pour la pérovskite $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ a été représentée dans la figure X.1.1. On peut conclure à partir de cette figure que la température de Curie est de Tc= 294 K. Cette valeur concorde avec celui obtenu expérimentalement dans la référence [59]. En outre, la courbe d'aimantation montre une transition de phase classique du 2ème ordre à T_C (ferromagnétique / paramagnétique). Tandis que la figure X.1.2.a montre la variation de l'aimantation versus la température calculée sous un champ magnétique allant de 0 à 6 T pour la pérovskite $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$. La courbe d'aimantation de cette pérovskite présente une transition de phase d'un état ferromagnétique (FM) à un état paramagnétique (PM) au voisinage de la température de Curie T_C. La valeur de la température T_C est déterminée à partir de la courbe dM/dT comme le montre la figure X.1.2.b. Nous avons obtenu une valeur de T_C de 310 K. Cette valeur est très proche de la valeur expérimentale 313 K [93].

Afin de comprendre le comportement magnétique du composé $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ dans la région paramagnétique (au-dessus de T_C), nous avons étudié sur la figure X.1.3 la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température sous l'influence du champ magnétique de 0–6 T. Le maximum de la susceptibilité est fortement réduit et il est étalé sur un intervalle de température plus large. Nous observons également un déplacement de leur maximum vers des températures plus élevées à peu près au même rythme que le déplacement de Tc.

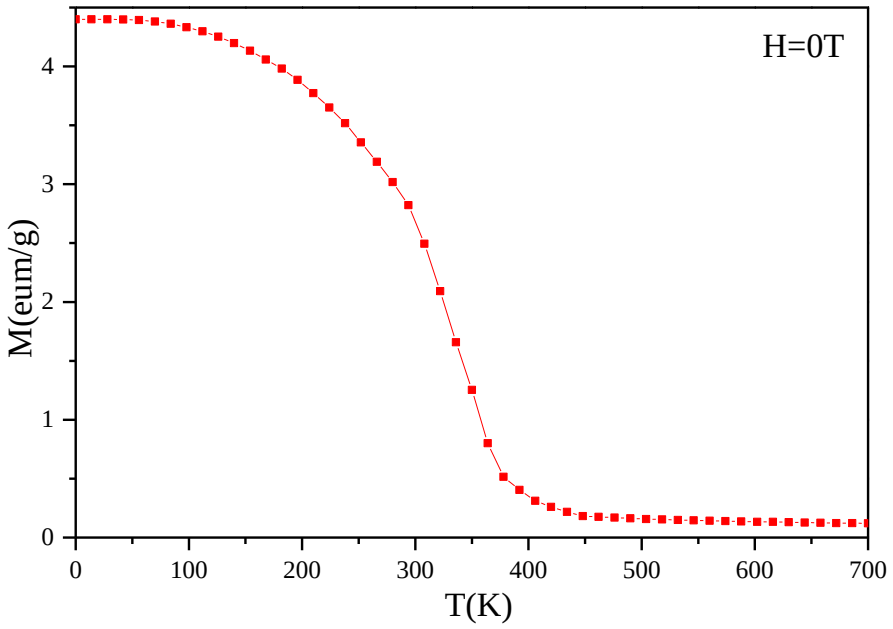


Figure X.1.1: L'aimantation en fonction de la température du composé $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$

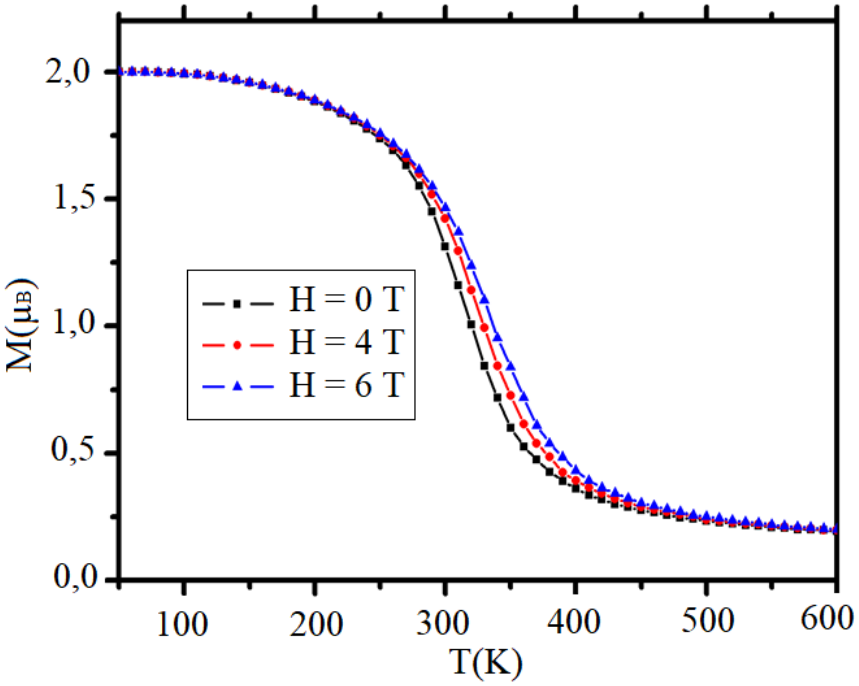


Figure X.1.2.a: L'aimantation en fonction de la température avec différents champs du magnétiques externes H = 0T, 4T et 6 T du composé $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$.

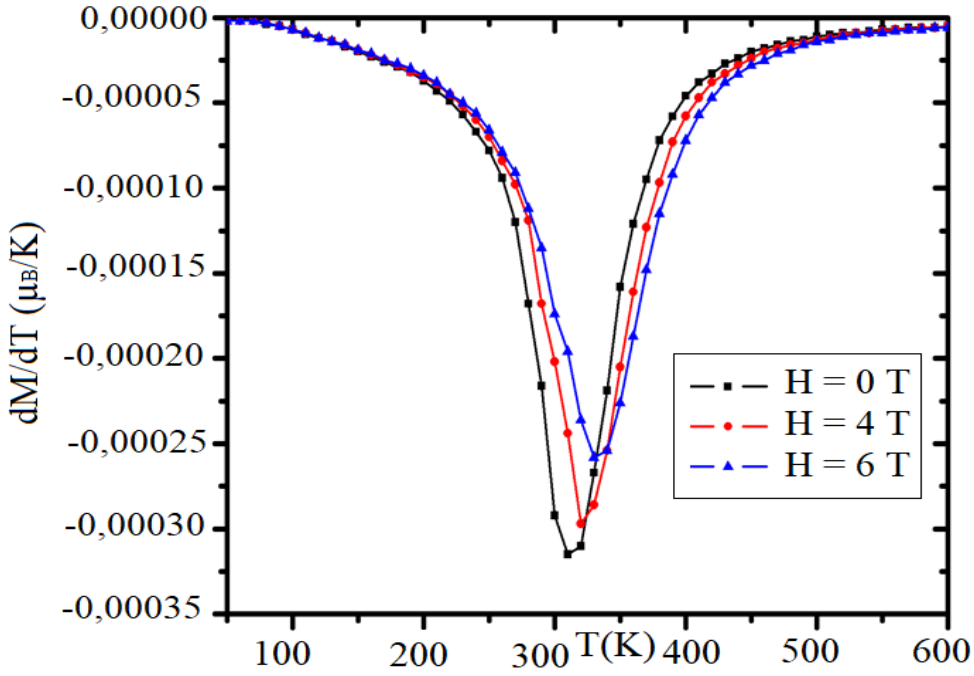


Figure X.1.2.b: dM/dT en fonction des températures avec différents champs magnétiques externes H = 0T, 4T et 6T du composé $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$

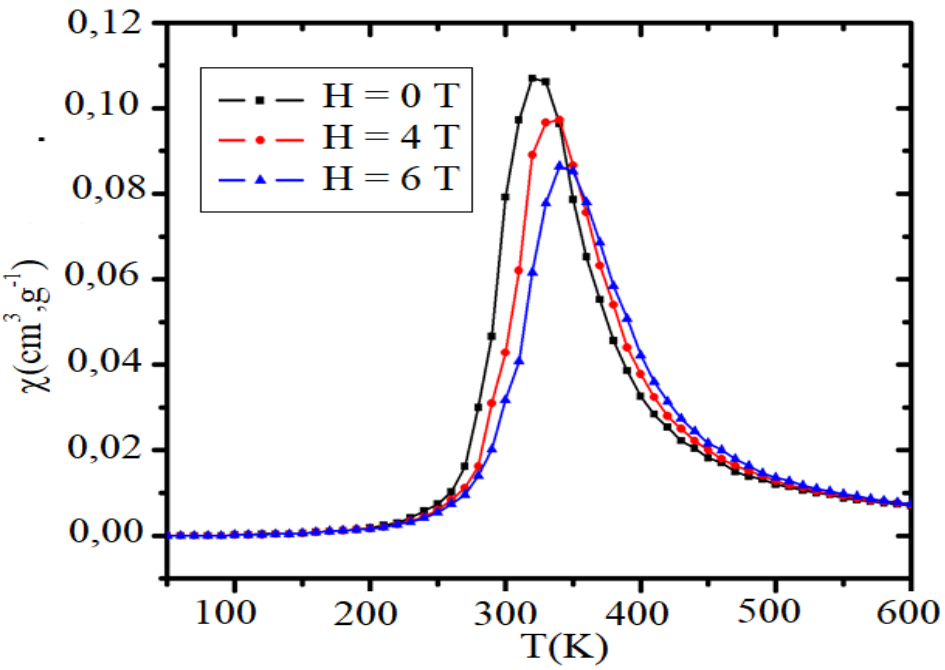


Figure X.1.3 : La susceptibilité en fonction des températures avec différents champs magnétiques externes H = 0T, 4T et 6T du composé $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$

La figure X.1. 4.a représente l'aimantation en fonction de la température mesurée sous un champ magnétique 0-5T pour la pérovskite $BaFeO_3$. Cette courbe d'aimantation présente une transition de phase d'un état ferromagnétique (FM) à un état paramagnétique (PM) proche de la température de Curie T_C. Nous avons obtenu une valeur de Tc égale à 102 k et 53 K et pour x = 0, 0,2 respectivement. Cette valeur de la température T_C est déterminée à partir de la courbe dM/dT comme représenté sur la figure X.1. 4.b. La valeur de T_C diminue avec la substitution de Sr. Les résultats obtenus correspondent parfaitement aux données expérimentales disponibles [29].

Figure X.1.5 montre la susceptibilité magnétique χ des composés $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0 et 0,2) en fonction de la température sous l'influence du champ magnétique 0-5T et la substitution Sr. Nous avons remarqué que le maximum de la susceptibilité magnétique maximale χ diminuent fortement avec l'augmentation du champ magnétique tout en conservant la valeur de la température critique Tc. En ce qui concerne la substitution Sr, comme le montre la figure, le maximum de la susceptibilité diminue lorsque l'on substitue Sr dans Ba par une concentration de 0,2.

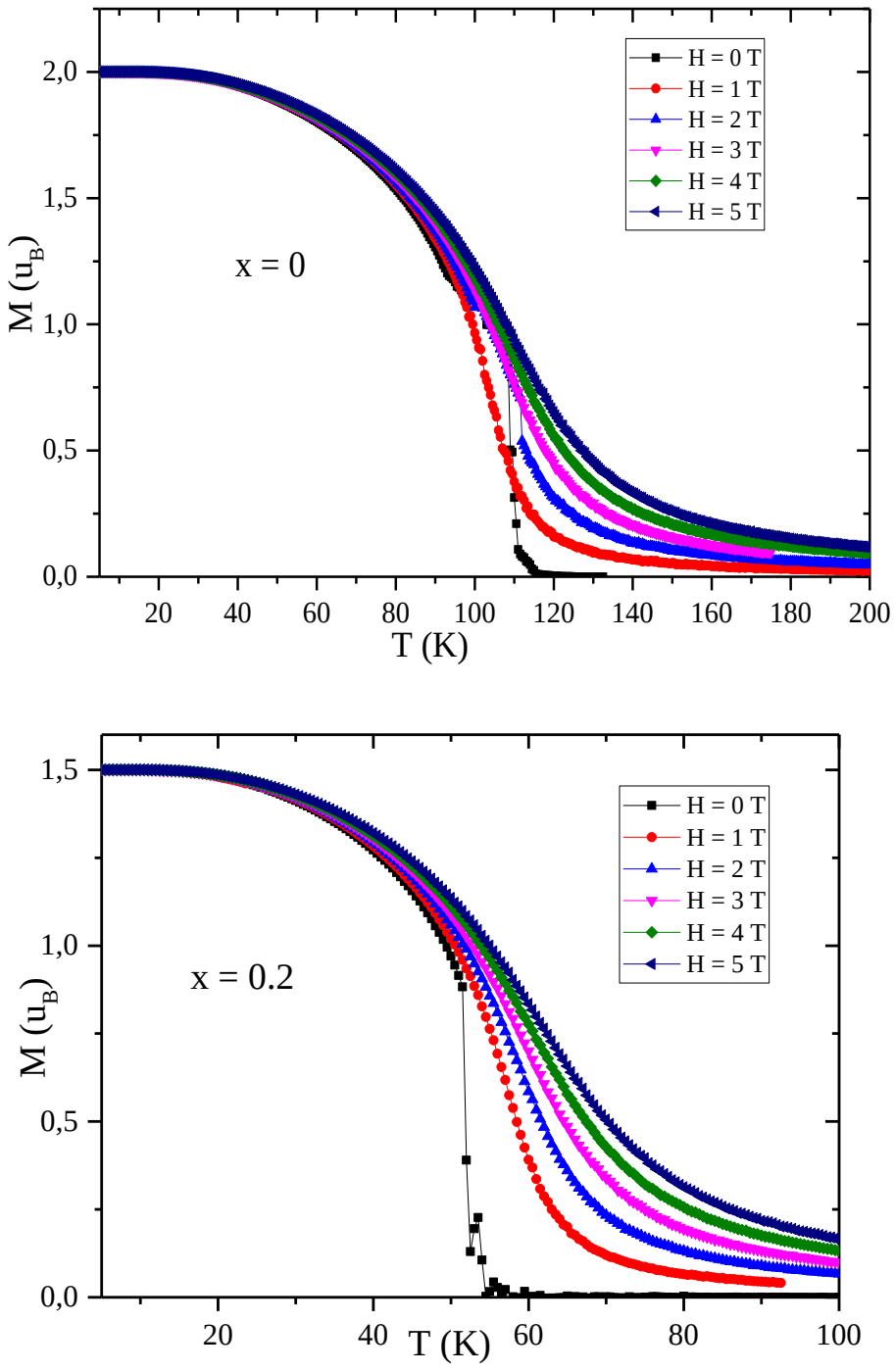


Figure X.1. 4.a : L'aimantation en fonction de températures avec différents champs magnétiques externes H = 0T, 1T, 3T, 4T et 5 T pour $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0, 0,2)

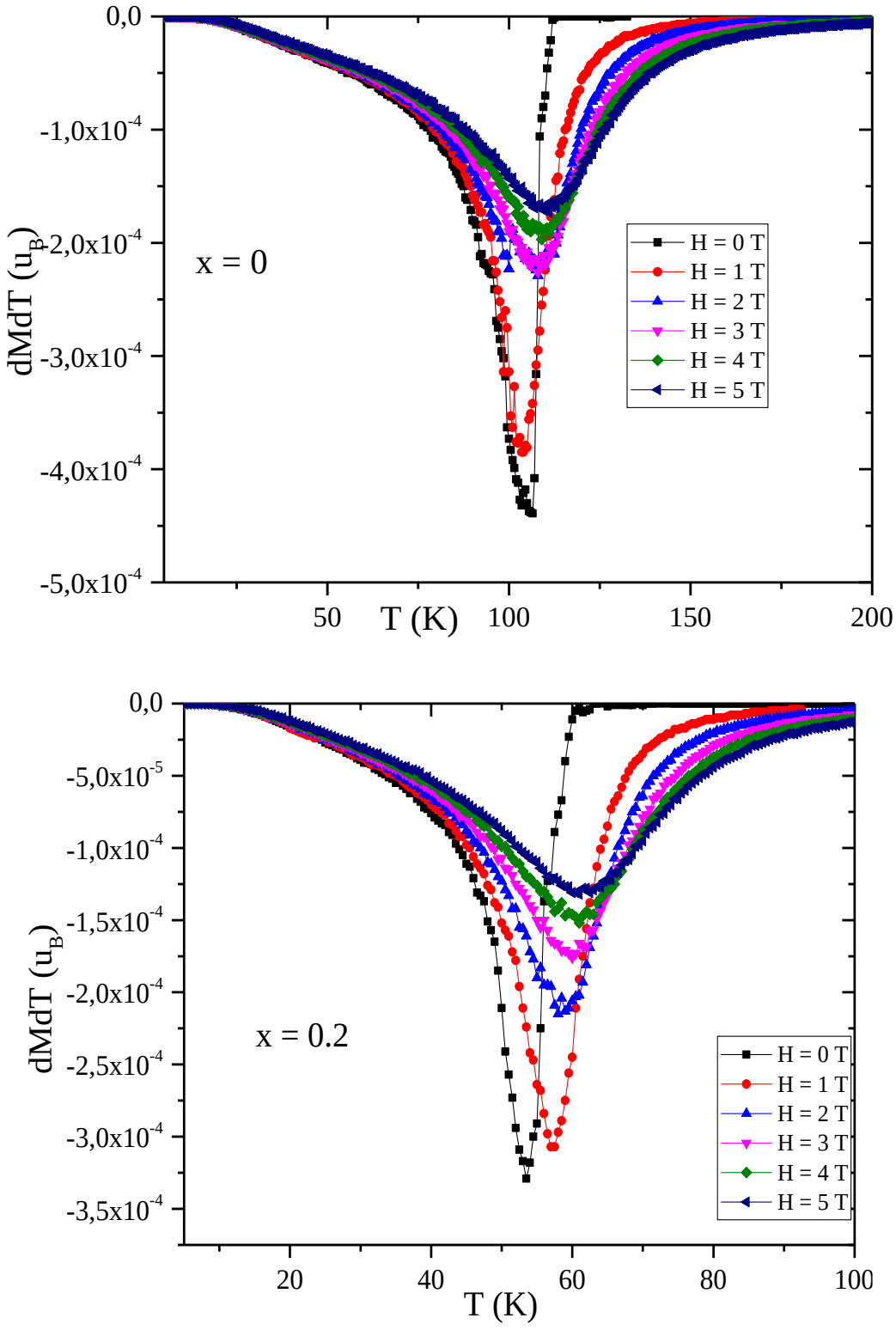


Figure X.1. 4.b: dM/dT en fonction de la température avec différents champs magnétiques externes H = 0T, 1T, 3T, 4T et 5 T pour $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0 et 0,2)

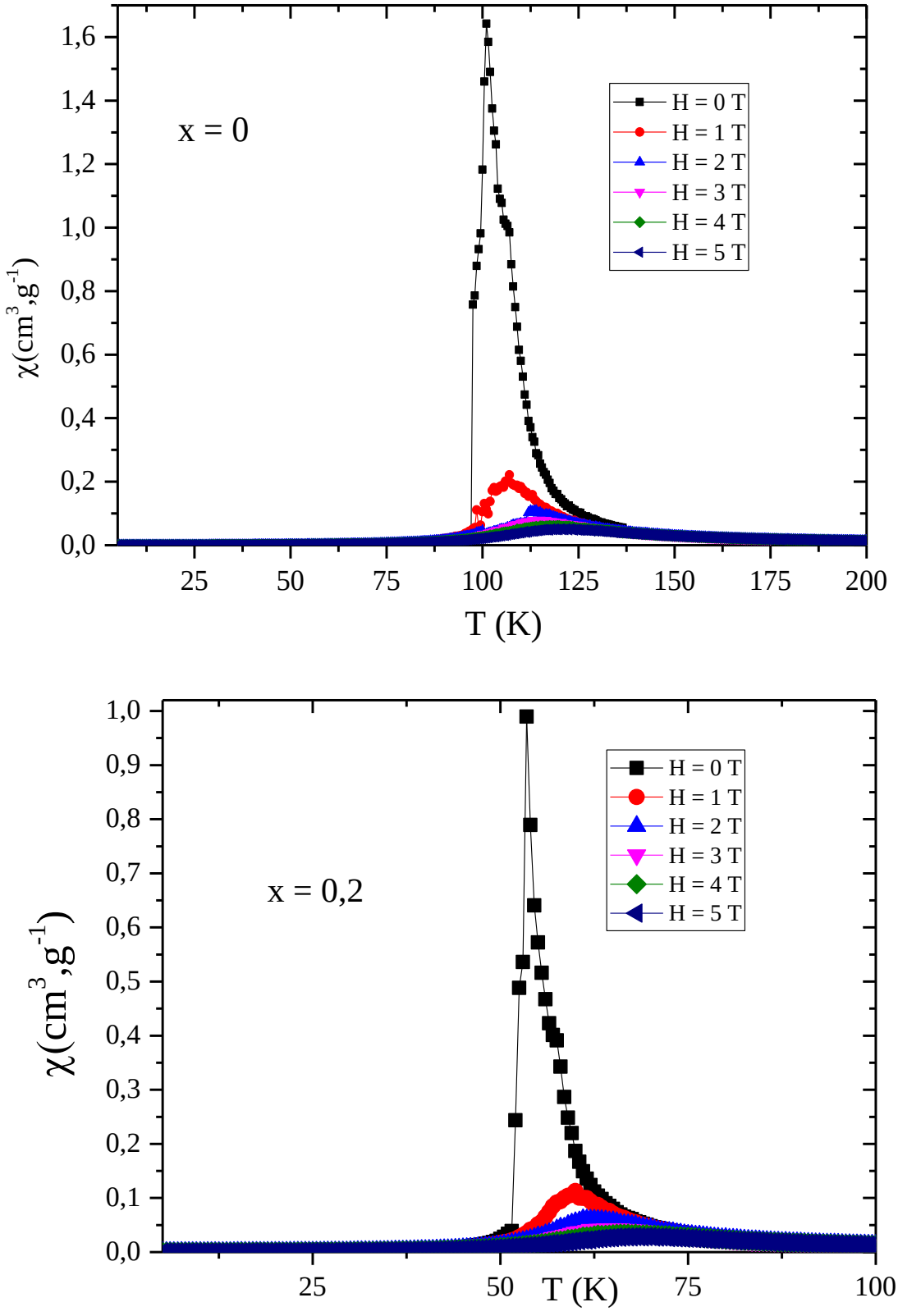


Figure X.1.5: Susceptibilité en fonction de température avec différents champs magnétiques externes H = 0T, 1T, 3T, 4T et 5 T pour $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0, 0.2)

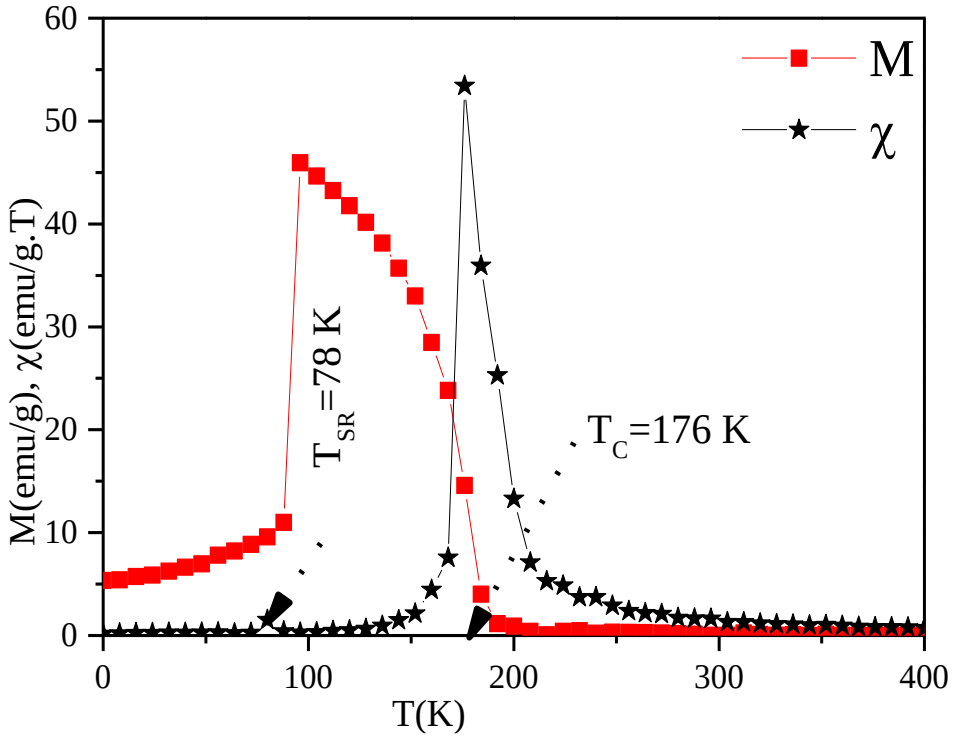


Figure X.1.6: L'aimantation et la susceptibilité à h = 0 T de la pérovskite $GdCrO_3$

Afin de déterminer la valeur T_N du matériau pérovskite $GdCrO_3$ en utilisant la simulation Monte Carlo, nous avons procédé au calcul de l'aimantation et de la susceptibilité à h = 0 T. Les courbes de la susceptibilité et de l'aimantation sont illustrés dans la figure X.1.6. On peut conclure de cette figure que la température de Néel est T_N=176 K. Cette valeur est en accord avec celle déterminée par l'expérience [94]. En supplément, la courbe d'aimantation montre une transition de phase classique du 2ème ordre à T_N (antiferromagnétique / paramagnétique). On remarque aussi que ce matériau présente des transitions de réorientation de spin importantes. La température obtenue pour la réorientation du spin est de T_{SR} = 78. La réorientation de spin à longue portée du sous-réseau Cr^{3+} peut être causée par le pic dans une région inférieure de transition de réorientation de spin.

X.2 La chaleur spécifique et la variation de la température adiabatique

La variation de la température adiabatique ΔT_{ad} et la chaleur spécifique C_P du matériau pérovskite $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ sont représentées dans la figure X.2 .1 pour h=1 T. Les maximums de la variation de la température adiabatique (figure X.2.1.a) et de chaleur spécifique (figure X.2.1.b) se situent à la température de transition T_C = 294 K. Cette valeur de Tc est confirmée par la courbe d'aimantation (figure X.1.1). Les valeurs obtenues de ΔT_{ad} et C_P sont comparables à celle donnée par les résultats expérimentaux de la Réf. [95].

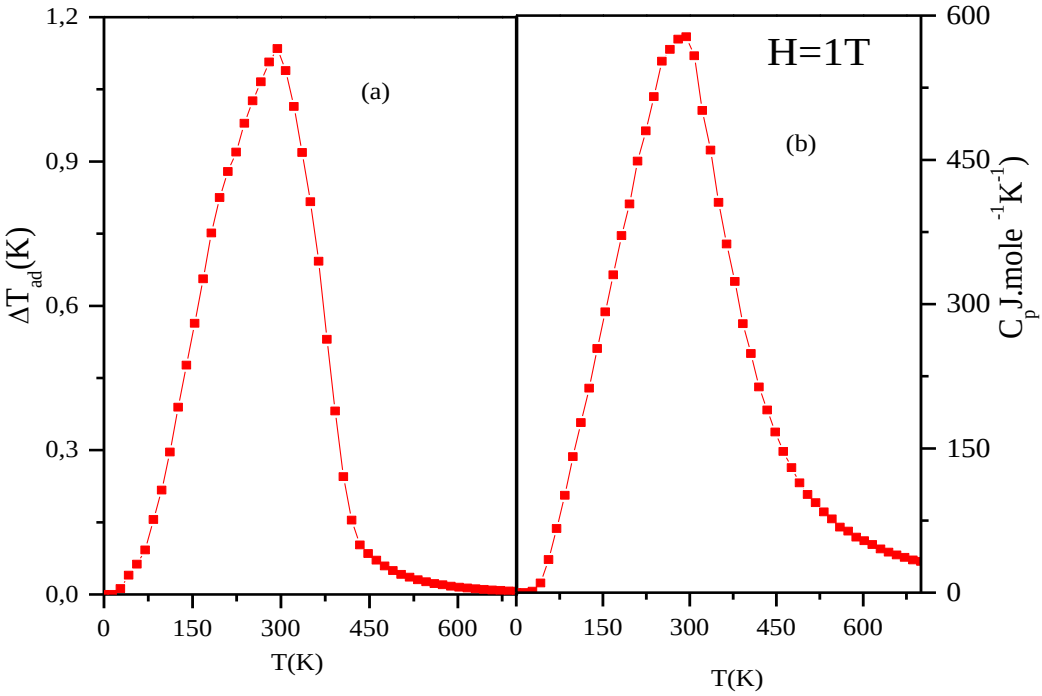


Figure X.2.1 : La variation de la température adiabatique ΔT_{ad} (a) et la chaleur spécifique C_P(b) pour H =1 T.

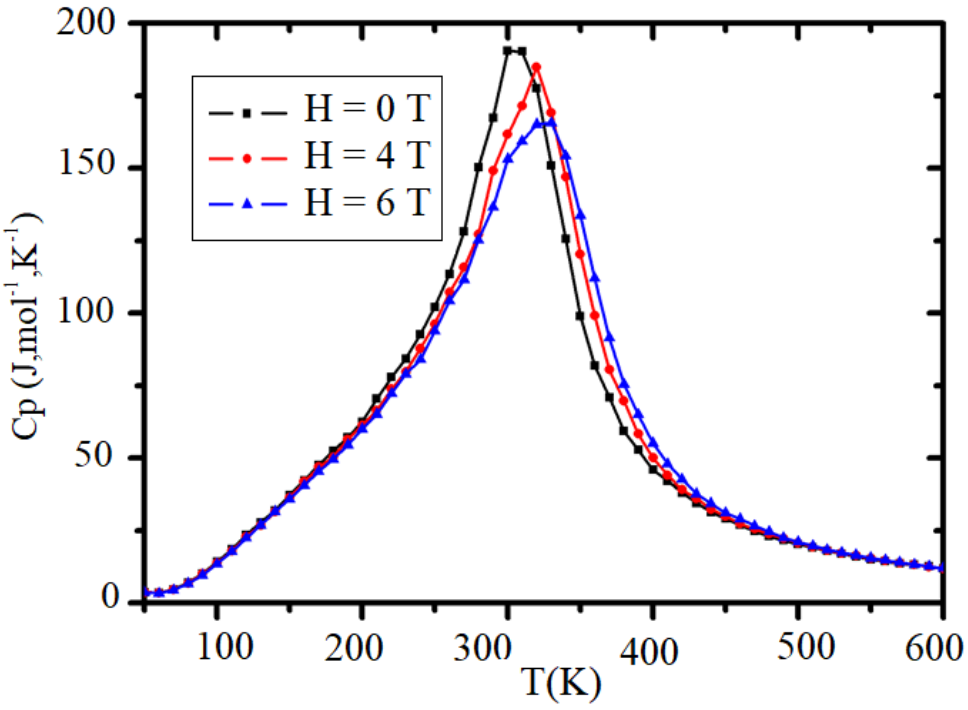


Figure X.2.2: Chaleur spécifique du $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ sous différents champs magnétiques

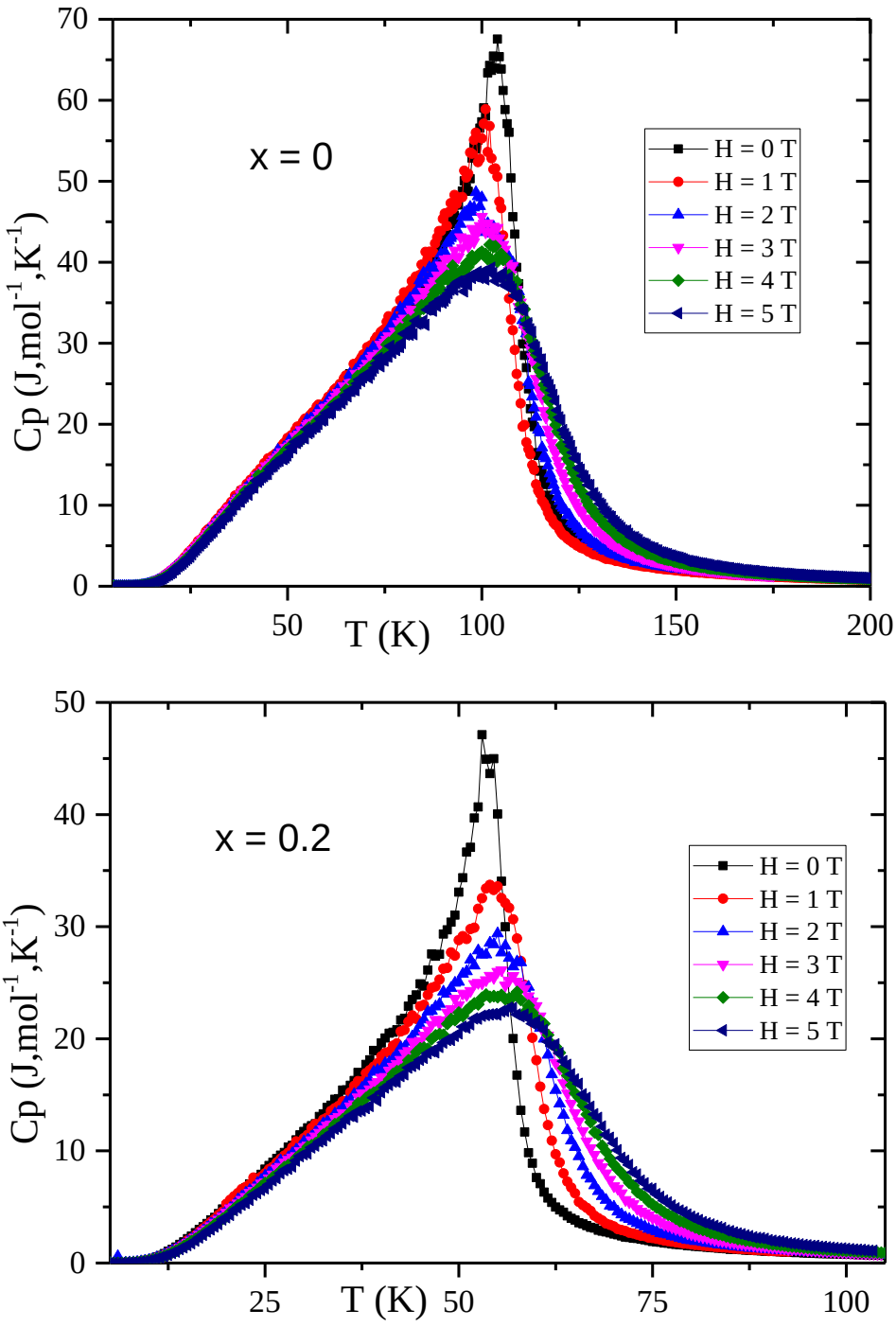


Figure X.2.3: Chaleur spécifique de $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0 et 0,2) sous différents champs magnétiques. H = 0T, 1T, 3T, 4T et 5T

Les figures X.2.2 et X.2.3 montrent la variation de la chaleur spécifique des matériaux pérovskites $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ et $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ avec (x = 0 et 0,2) en fonction de la température à différents champs magnétiques. Concernant la pérovskite $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, une augmentation du champ magnétique entraîne un déplacement monotone du maximum correspondant à la température de Curie vers des températures plus élevées.

Par ailleurs, le champ extérieur entraîne une diminution et une diffusion du maximum de la chaleur spécifique sur une plage de température plus étendue. Tandis que les matériaux pérovskites $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0 et 0,2) les courbes de la chaleur spécifique diminuent fortement avec l'augmentation du champ magnétique tout en conservant la valeur de la température critique T_c. La substitution Sr par une concentration de 0,2 conduit à la diminution du maximum de la chaleur spécifique.

X.3 L'entropie magnétique

Les figures X.3.1, X.3.2, X.3.3 et X.3.4 montrent respectivement la variation réciproque de l'entropie magnétique des composés $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$, $GdCrO_3$ et $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0 et 0,2) en fonction de la température sous différentes champs magnétiques appliqués.

Concernant le composé $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ un petit déplacement du maximum de l'entropie magnétique vers des températures plus élevées à peu près au même rythme que le déplacement de Tc et elle est étalé sur un intervalle de température plus large. On trouve que la valeur maximale de l'entropie magnétique augmente de manière monotone avec l'augmentation du champ magnétique appliqué et atteint une valeur de 9,23 J K^{-1} kg^{-1} autour de Tc pour un changement de champ magnétique de 0 T à 6 T.

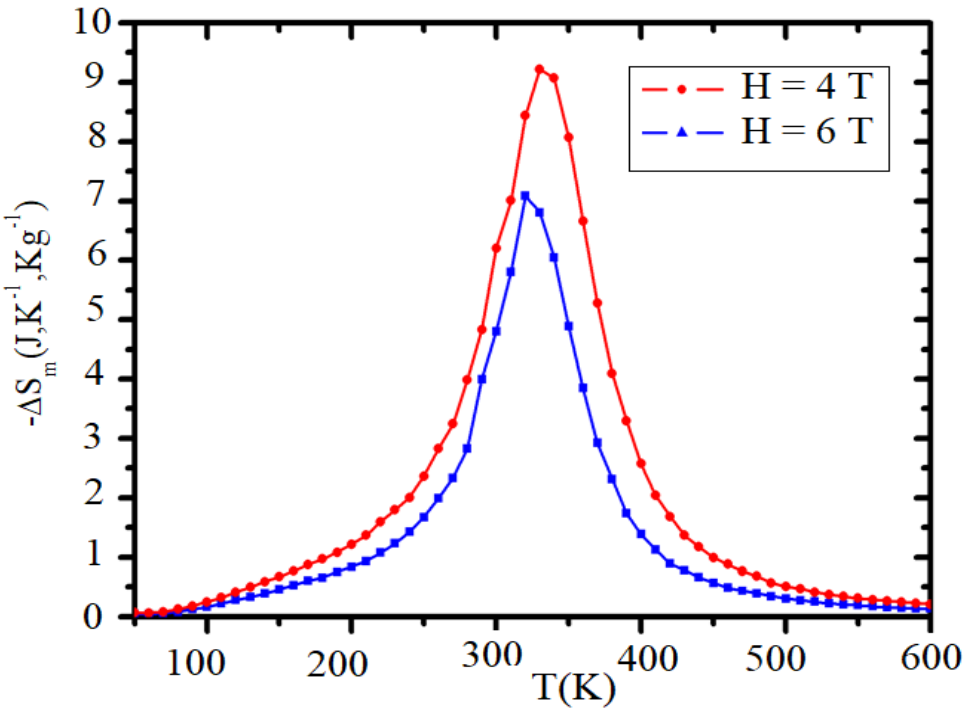


Figure X.3.1: L'entropie magnétique pour différents champs magnétiques externes de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$

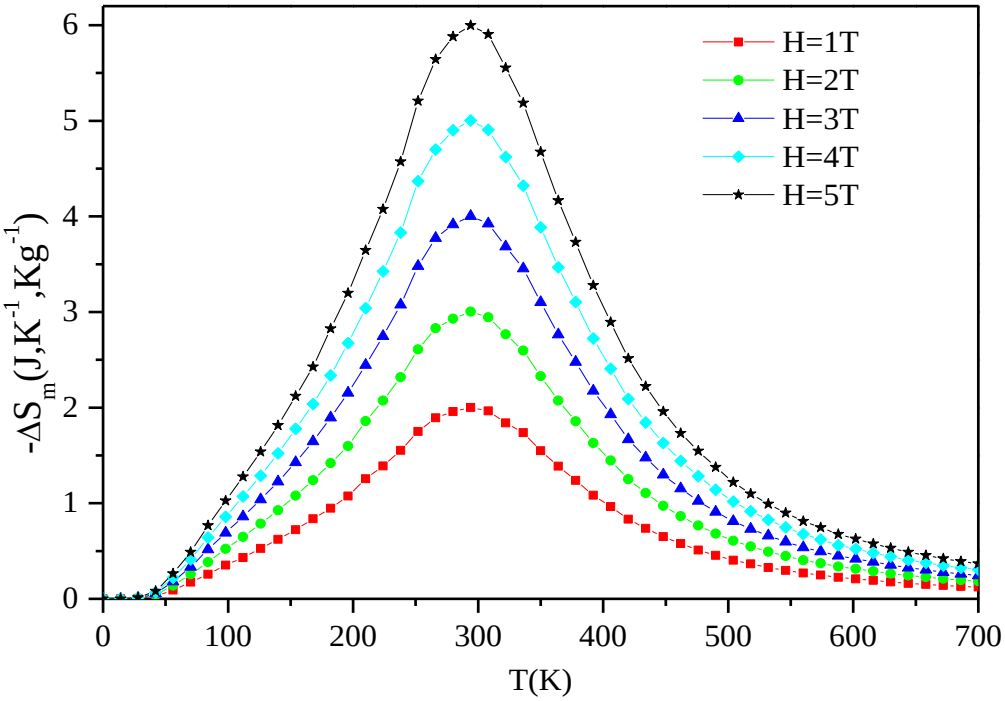


Figure X.3.2: L'entropie magnétique $-\Delta S_m$ de $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$.

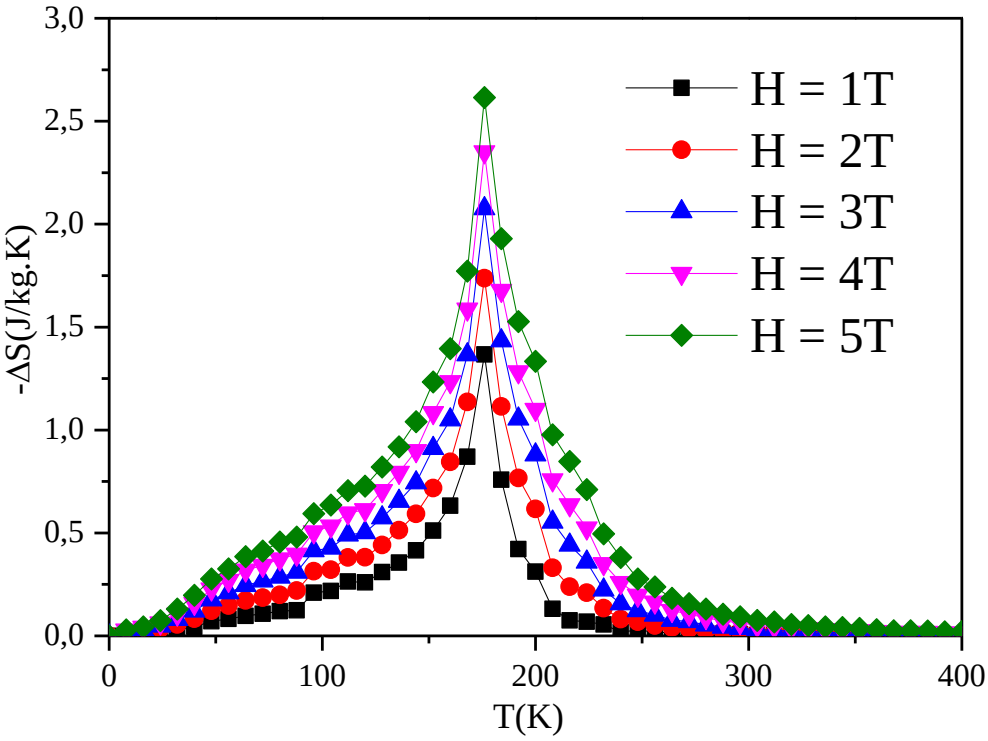


Figure X.3.3: L'entropie magnétique $-\Delta S$ du $GdCrO_3$.

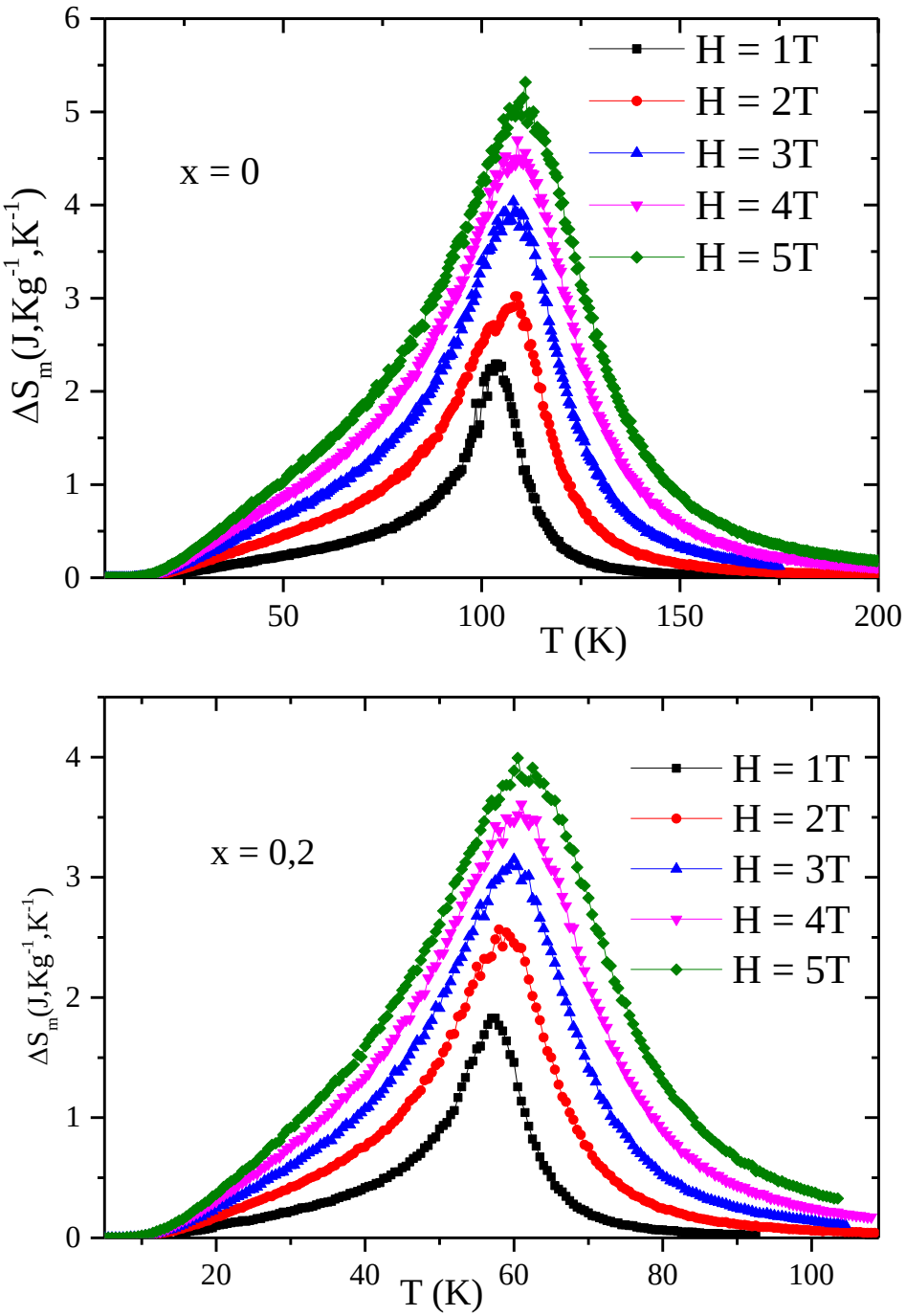


Figure X.3.4: L'entropie magnétique sous un champ magnétique pour $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0 et 0,2)

Quant aux composés $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ et $GdCrO_3$ la valeur du ΔS^{max} augmente avec l'augmentation des valeurs du champ magnétique externe H tandis que la température de Curie Tc reste stable. Le maximum d'entropie magnétique du composé $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ est de $-\Delta S^{max}$ =1.98 $J.K^{-1}.kg^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale de la réf [102] tableau 12. Tandis que le maximum d'entropie magnétique du composé $GdCrO_3$ est de $-\Delta S$ =2.64 $J.K^{-1}.kg^{-1}$ à h = 5 T.

Tableau X.3.1 : Synthèse de l'entropie magnétique obtenue par la méthode de Monte Carlo de $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ avec (x =0 et 0,2) comparée aux résultats expérimentaux**.**

Pérovskites	H (T)	Tc (K)	$\|\Delta S^{max}\|$(J/kg.K)	Références
$BaFeO_3$	5	102	5,5	[96]
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$	5	53	4	[96]
$BaFeO_3$	5	111	5,8	[36]
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$	5	55	4,9	[29]
$Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$	1	294	2	[99]
$Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$	1	295	2,3	[59]
$La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$	6	310	9,23	[97]
$La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$	4	310	7	[97]
$La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$	2	332	2	[15]
$La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$	1,5	340	1,5	[95]
$GdCrO_3$	5	176	2,64	[98]

À propos des matériaux pérovskites $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0 et 0,2) et comme nous l'avons mentionné précédemment le maximum de l'entropie magnétique augmente avec l'augmentation de la valeur du champ magnétique appliqué. Les courbes $-\Delta S_m$ (T) ont une allure croissante pour des températures inférieures à la température de Curie, puis atteignent des valeurs maximales pour T = Tc. La valeur maximale de $-\Delta S_m$ (T) pour x = 0 et x = 0,2 sont respectivement de 5,5 $J.K^{-1}.kg^{-1}$ et 4 $J.K^{-1}.kg^{-1}$ autour de Tc pour un changement de champ magnétique de 0 T à 5 T. La substitution Sr conduit à diminuer la valeur maximale de $-\Delta S_m$ (T). Cette valeur est en bon accord avec les résultats expérimentaux avec une petite différence dans la valeur maximale de l'entropie magnétique comme indiqué dans le tableau X.3.1. Pour évaluer l'applicabilité de notre composé comme réfrigérant magnétique, les valeurs d'entropie magnétique obtenues dans notre étude, par rapport à d'autres matériaux magnétiques sont résumés dans le tableau X.3.1.

X.4 La variation de la puissance relative de refroidissement RCP (Relative Cooling Power)

Les figures X.4.1 et X.4.2 montrent la variation de la puissance relative de refroidissement RCP pour les matériaux pérovskites $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ et $GdCrO_3$ en fonction de plusieurs champs magnétiques. Les valeurs RCP maximales augmentent avec l'augmentation du champ magnétique externe. Cependant, la température critique T_c reste constante. Ces valeurs RCP augmentent jusqu'à atteindre leur saturation pour chaque valeur de champ magnétique.

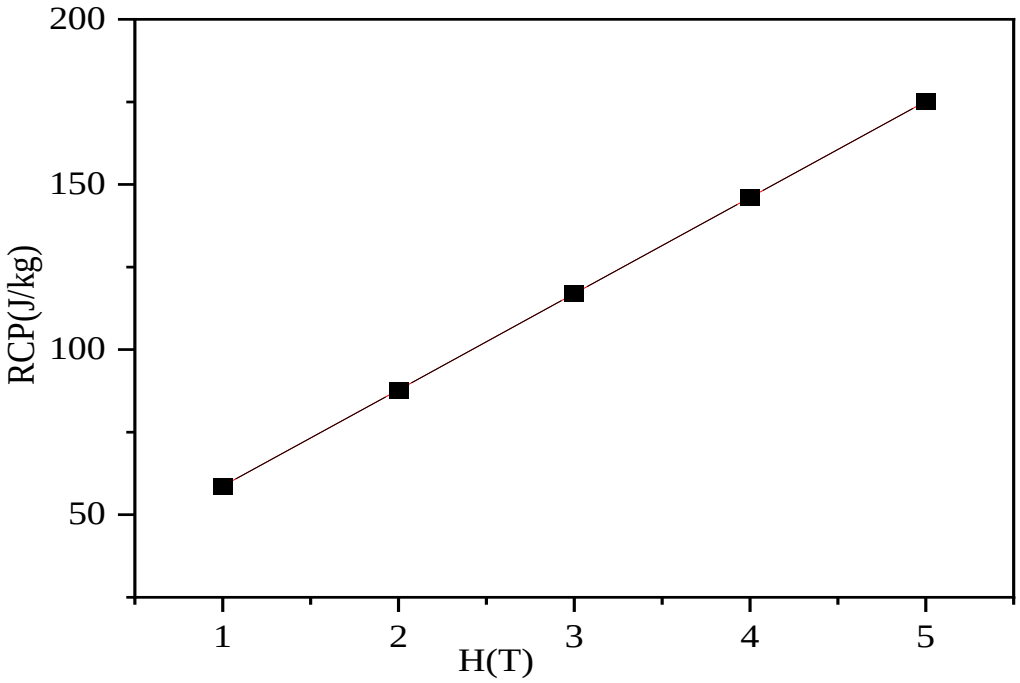


Figure X.4.1 : La dépendance au champ de la puissance relative de refroidissement RCP pour $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$.

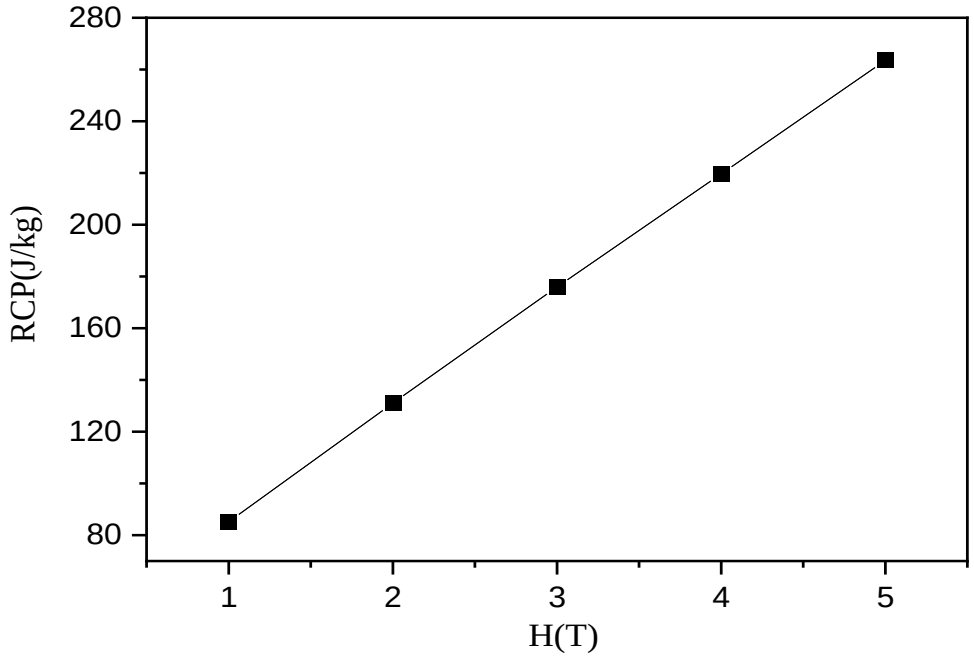


Figure X.4.2: La dépendance au champ de la puissance relative de refroidissement RCP pour $GdCrO_3$.

Nous avons présenté dans les figures X.4.3 et X.4.4 respectivement la dépendance thermique du pouvoir de refroidissement relatif RCP pour les pérovskites $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ et $GdCrO_3$ pour différents champs magnétiques. Les valeurs de RCP augmentent avec l'augmentation des valeurs du champ magnétique pour une valeur de température fixe jusqu'à atteindre leur saturation pour chaque valeur du champ magnétique.

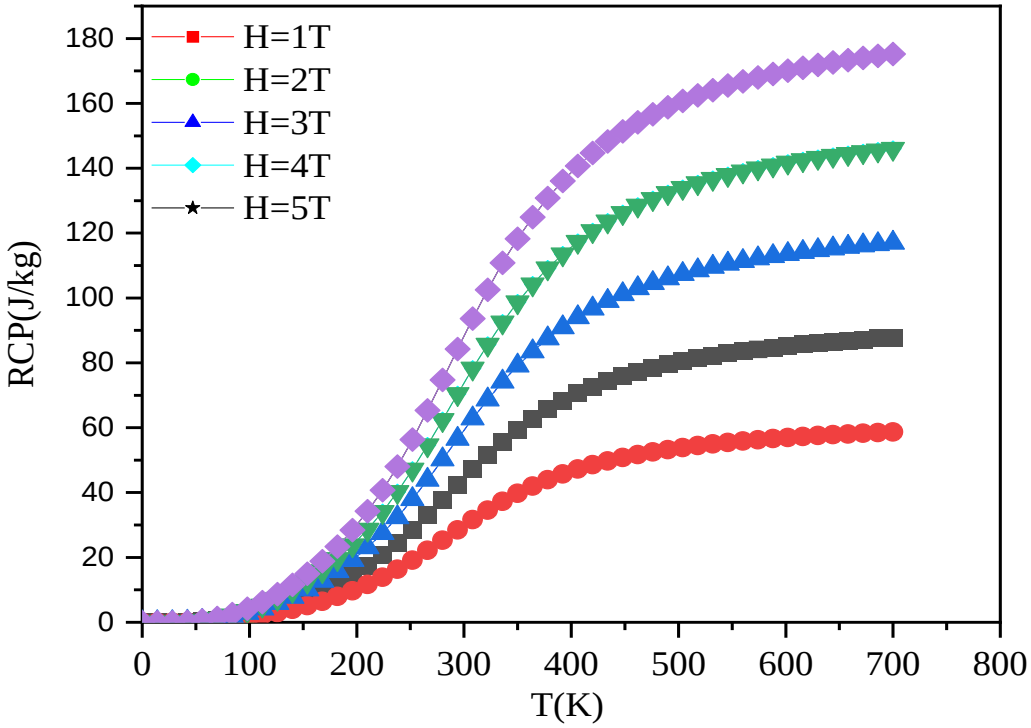


Figure X.4.3: Le pouvoir de refroidissement relatif RCP de $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$.

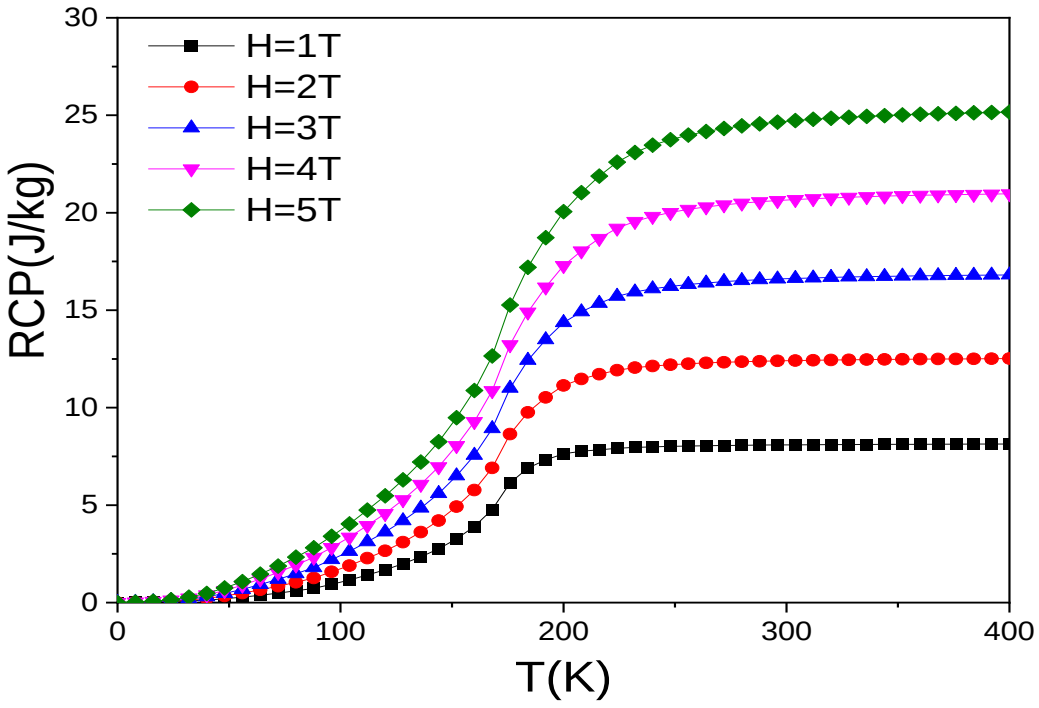


Figure X.4.4 : La dépendance thermique du pouvoir de refroidissement relatif RCP en fonction de plusieurs champs magnétiques pour $GdCrO_3$.

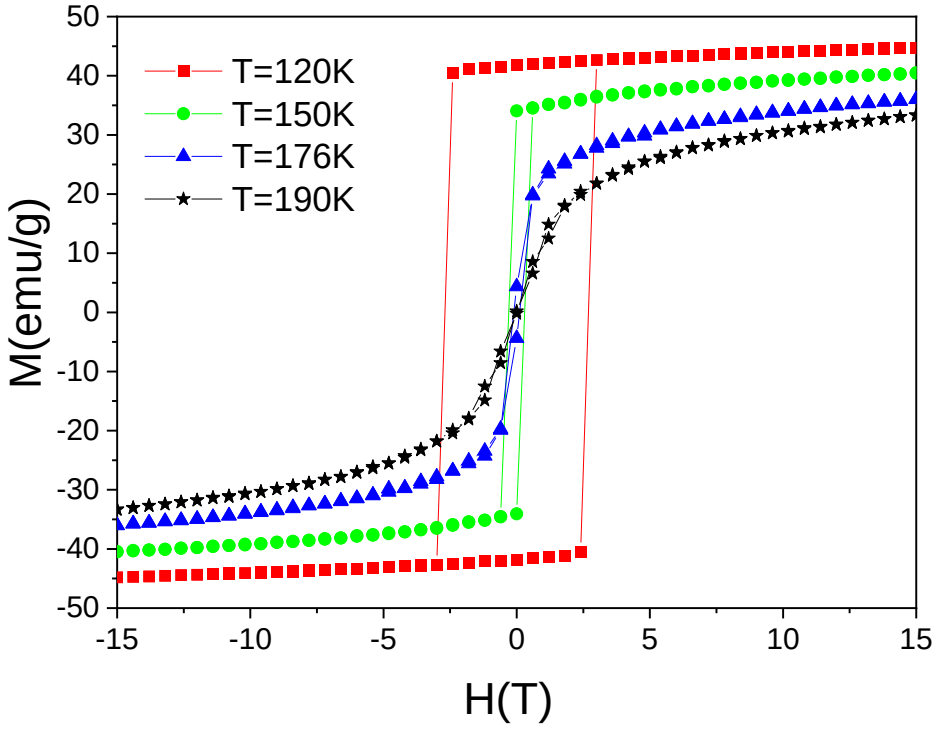


Figure X.4.5: Cycle d'hystérésis magnétique du $GdCrO_3$ pour différentes températures

Le cycle d'hystérésis magnétique en fonction de plusieurs températures est illustré dans la figure X.4.5. Le champ magnétique coercitif, h_c et l'aimantation rémanente, Mr diminuent avec l'augmentation de la température et ils deviennent nuls au-dessus de la température de transition. Le système présente le superparmagnétique à une température supérieure à la température de transition.

XI. Conclusion

Nos études visent à trouver de nouveaux matériaux combinant plusieurs propriétés à la fois. À cet égard, Nous avons porté notre attention sur les matériaux pérovskites du type ABO_3, en raison de leur facilité de modification en y ajoutant des impuretés. Nous avons examiné les propriétés électroniques, magnétiques, thermoélectriques, optiques, ferroélectriques, photovoltaïques, photocatalytiques et enfin les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des matériaux à base de la Barium-Strontium ferrite $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0, 0.2), de la manganite $T_{1-x}S_xMnO_3$ (x = 0.25, 0.35 et T = La, Pr), de l'orthochromate de gadolinium $GdCrO_3$, du ferrite de bismuth $BiFeO_3$ et du bromate de césium $CsBrO_3$. L'étude de ces différentes propriétés a été réalisée en utilisant une méthode connue sous le nom de méthode d'onde plane augmentée linéarisée (FP-LAPW), qui a été mise en place dans le package Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation GGA, l'approximation TB-mBJ et l'approximation GGA+U et la simulation de Monte-Carlo mise en œuvre par le code FORTRAN. Tout d'abord, nous avons appliqué l'approximation GGA, pour certaines pérovskites nous avons obtenu de bons résultats par rapport aux

résultats expérimentaux. Cependant, pour d'autres pérovskites, nous avons appliqué d'autres approximations, telles que l'approximation GGA+U et l'approximation TB-mBJ, en raison que l'approximation GGA rencontre des problèmes avec les matériaux pérovskites fortement corrélés. Néanmoins, l'utilisation de l'approximation GGA+U ou de l'approximation TB-mBJ dépend de la nature du matériau. Par exemple, il est courant d'utiliser l'approximation TB-mBJ pour les matériaux pérovskites non magnétiques. Alors que, dans certains matériaux pérovskites magnétiques fortement corrélés, cette approximation surestime parfois les résultats. Tandis que l'approximation GGA+U avec une sélection rigoureuse de la valeur U donne de bons résultats dans les matériaux fortement corrélés. Généralement, les résultats obtenus à partir de ces deux approximations sont très similaires à ceux obtenus expérimentalement.

En revanche, les matériaux pérovskites $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ et $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ cristallisent dans la structure orthorhombique et appartiennent au groupe d'espace Pnma. Les sites octaédriques sont occupés par les ions de manganèse, et les interactions entre ces ions sont responsables des comportements magnétiques observés. La polarisation de spin des deux matériaux est à l'origine de la demi-métallicité et du couplage ferromagnétique du spin Mn. Les propriétés magnétiques de ces pérovskites présentent une seule transition de l'état ferromagnétique FM à l'état paramagnétique PM. Les valeurs obtenues de Tc sont respectivement de 294 K et 310K pour $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ et $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus expérimentalement. Le calcul de l'entropie magnétique, la variation de la température adiabatique et pouvoir de refroidissement relatif RCP a révélé que ces pérovskites présentent un géant magnétocalorique à température ambiante. Nous avions pour but principal d'analyser théoriquement l'impact de la substitution du Sr par Ba dans $BaFeO_3$ sur les propriétés électroniques, magnétiques et l'effet magnétocalorique. L'analyse de la densité d'état totale et partielle ont montré que la pérovskite $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ a un comportement ferromagnétique et un caractère demi-métallique. La substitution de Sr dans Ba entraîne une réduction du moment magnétique et de la température de Curie. Il réduit également l'entropie magnétique maximale, la susceptibilité et la chaleur spécifique. La transition de phase PM-FM de second ordre dans le matériau $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ a été observée à environ 53 K, avec une entropie magnétique élevée de 4 J. K^{-1}. Kg^{-1} à H= 5T. Nos résultats pourraient montrer que $Ba_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ a des propriétés magnétiques souhaitables qui répondent aux besoins des dispositifs magnétiques/spintroniques.

L'étude des propriétés électroniques, telles que la structure de bande et la densité d'état totale et partielle, montre que la pérovskite $GdCrO_3$ est un semi-conducteur antiferromagnétique du type G à bande interdite direct. En outre, des recherches qualitatives ont été menées sur certaines constantes optiques, telles que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption et le spectre de réflectivité. Les conclusions obtenues sont prédictives et et servent de bonnes références pour de futures études

expérimentales. La réponse thermoélectrique est évaluée en calculant la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient Seebeck (S) en utilisant le code BoltzTraP. Les températures de Néel et de réorientation de spin la pérovskite $GdCrO_3$ ont été ont été étudiées.

Afin d'analyser les propriétés photovoltaïques, nous avons effectué une étude sur la pérovskite $BiFeO_3$ en couche mince. Les propriétés électroniques, ferroélectriques et optiques sont examinées et analysées. L'efficacité quantique (EQE), le courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert révélés par des études expérimentales récentes ont été confirmés par nos investigations théoriques. $BiFeO_3$ présente une transition de phase ferroélectrique à paraélectrique de second ordre au voisinage de la température de Curie Tc = 1103 K. Avec l'augmentation de la température de recuit, E_C et Pr diminuent progressivement tandis que leurs valeurs augmentent avec l'augmentation de la valeur de Ncouches jusqu'à ce qu'elles soient saturées. Ces résultats sont prometteurs pour une meilleure compréhension du mécanisme physique de l'effet photovoltaïque dans les oxydes ferroélectriques et ils contribuent à l'amélioration de l'efficacité de conversion de puissance des oxydes ferroélectriques.

L'étude du fer substitué dans $CsBrO_3$ vise à analyser les propriétés électroniques et photocatalytiques. Le $CsBrO_3$ est un semi-conducteur à large gap direct de 4,24 eV. La fonction diélectrique, l'absorption, la réflectivité et la conductivité optique sont calculées. Les pics les plus élevés dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique sont observés en raison des états O-p, Br-p et Br-d dans la bande de valence et des états Br-s, Br-p et O-p dans la bande de conduction. Le Fe substitué par Br entraîne une diminution de la valeur de la bande interdite et une amélioration considérablement de l’absorption visible. L'alignement des bords de la bande indique que CBM et VBM répondent aux exigences d'un photocatalyseur pour la division de l'eau.

Références

[1] Q. Hu, B. Yue, F. Yang, H. Shao, M. Bao, Y. Wang & J. Liu. Electrochemical and magnetic properties of perovskite type $RMnO_3$ (R= La, Nd, Sm, Eu) nanofibers. Journal of Alloys and Compounds, 872, 159727. (2021).

[2] A. Barman, S. Kar-Narayan & D. Mukherjee. Caloric effects in perovskite oxides. Advanced Materials Interfaces, 6(15), 1900291. (2019).

[3] R. V. Demin & L. I. Koroleva. Influence of a magnetic two-phase state on the magnetocaloric effect in the $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ manganites. Physics of the Solid State, 46(6), 1081-1083. (2004).

[4] A. Szewczyk, H. Szymczak, A. Wiśniewski, K. Piotrowski, R. Kartaszyński, B. Dabrowski & Z. Bukowski. Magnetocaloric effect in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ for x= 0.13 and 0.16. Applied Physics Letters, 77(7), 1026-1028. (2000).

[5] T. Geng & N. Zhang. Electronic structure of the perovskite oxides $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Physics Letters A, 351(4-5), 314-318. (2006).

[6] B. Arun, M. Athira, V. R. Akshay, B. Sudakshina, G. R. Mutta & M. Vasundhara. Investigation on the structural, magnetic and magnetocaloric properties of nanocrystalline Pr-deficient $Pr_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ manganites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 448, 322-331. (2018).

[7] T. D. Thanh, T. A. Ho, T. V. Manh, T. L. Phan & S. C. Yu. Large Magnetocaloric Effect Around Room Temperature in Double-Exchange Ferromagnets $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ With Short-Range Interactions. IEEE Transactions on Magnetics, 50(11), 1-4. (2014).

[8] T. A. Ho, T. D. Thanh, Y. Yu, D. M. Tartakovsky, T. O. Ho, P. D. Thang & S. C. Yu. Critical behavior and magnetocaloric effect of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. Journal of Applied Physics, 117(17), 17D122. (2015).

[9] Y. Yu, D. T. Pham & A. T. Le. Critical behavior and magnetocaloric effect of $Pr_{1x}Ca_xMnO_3$. Journal Applied Physics, 117(17D122). (2015).

[10] H. Terashita, J. J. Garbe & J. J. Neumeier. Compositional dependence of the magnetocaloric effect in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leqslant x \leqslant 0.52$). Physical Review B, 70(9), 094403. (2004).

[11] B. R. Dahal, K. Schroeder, M. M. Allyn, R. J. Tackett, Y. Huh & P. Kharel. Near-room-temperature magnetocaloric properties of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0.11, 0.17, and 0.19) nanoparticles. Materials Research Express, 5(10), 106103. (2018).

[12] A. R. Dinesen. Magnetocaloric and magnetoresistive properties of $La_{0.67}Ca_{0.33-x}Sr_xMnO_3$. Disertasi: Technical University of Denmark. (2004).

[13] K. P. Shinde, N. G. Deshpande, T. Eom, Y. P. Lee & S. H. Pawar (2010). Solution-combustion synthesis of $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ and the magnetocaloric properties. Materials Science and Engineering: B, 167(3), 202-205. (2010).

[14] J. Jiang, Q. M. Chen & X. Liu. First-principles study on the electronic structure and optical properties of $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_{3-\sigma}$ materials with oxygen vacancies defects. Current Applied Physics, 18(2), 200-208. (2018).

[15] M. Pekala, K. Pekala, V. Drozd, J. F. Fagnard & P. Vanderbemden. Magnetocaloric effect in $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ manganite. Journal of magnetism and magnetic materials, 322(21). (2010).

[16] S. Mollah. Thermal Hysteresis in Resistivity and Magnetization of PrCa(Sr)MnO. Modern Physics Letters B, 22(32), 3241-3248. (2008).

[17] A. K. Mishra, A. J. Darbandi, P. M. Leufke, R. Kruk & H. Hahn. Room temperature reversible tuning of magnetism of electrolyte-gated $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ nanoparticles. Journal of Applied Physics, 113(3), 033913. (2013).

[18] J. N. Kuhn & U. S. Ozkan (2008). Surface properties of Sr-and Co-doped $LaFeO_3$. Journal of Catalysis, 253(1), 200-211.

[19] K. Mori, T. Kamiyama, H. Kobayashi, K. Oikawa, T. Otomo & S. keda. Structural evidence for the charge disproportionation of Fe^{4+} in $BaFeO_{3-\delta}$. Journal of the Physical Society of Japan, 72(8), 2024-2028. (2003).

[20] A. Ruffo, M. C. Mozzati, B. Albini, P. Galinetto & M. Bini. Role of non-magnetic dopants (Ca, Mg) in $GdFeO_3$ perovskite nanoparticles obtained by different synthetic methods: structural, morphological and magnetic properties. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31(20), 18263-18277. (2020).

[21] S. M. Yakout, H. A. Mousa, H. T. Handal & W. Sharmoukh. Role of non-magnetic dopants on the room temperature ferromagnetism and optical properties of $BaSnO_3$ perovskite. Journal of Solid State Chemistry, 281, 121028. (2020).

[22] I. Elahi, W. Akbar, M. Zulfiqar & S. Nazir. Thermodynamic stability and creation of large half-metallic gap in $BaZrO_3$ via non-magnetic elements doping. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 164, 110616. (2022).

[23] C. Wang, Y. Liu, Y. Lu, P. Wu & W. Zhou. The electronic structure and room temperature ferromagnetism in non-magnetic element X (X= Al, Mg and Li) doped $SrSnO_3$ from hybrid functional calculations. Computational Materials Science, 145, 102-108. (2018).

[24] A. Sagdeo, K. Gautam, P. R. Sagdeo, M. N. Singh, S. M. Gupta, A. K. Nigam & A. Chakrabarti. Large dielectric permittivity and possible correlation between magnetic and dielectric properties in bulk $BaFeO_{3-\delta}$. Applied Physics Letters, 105(4), 042906. (2014).

[25] T. Matsui, H. Tanaka, N. Fujimura, T. Ito, H. Mabuchi & K. Morii. Structural, dielectric, and magnetic properties of epitaxially grown $BaFeO_3$ thin films on (100) $SrTiO_3$ single-crystal substrates. Applied physics letters, 81(15), 2764-2766. (2002).

[26] A. S. Kumar, P. D. Babu, P. Srinivas & A. K. Bhatnagar. Weakening of the Helical Antiferromagnetic Order in $BaFeO_{3-\delta}$ Nanoparticles Due to Sr-Doping. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 30(9), 2563-2568. (2017).

[27] C. Berger, E. Bucher, A. Windischbacher, A. D. Boese & W. Sitte. Strontium-free rare earth perovskite ferrites with fast oxygen exchange kinetics: Experiment and theory. Journal of Solid State Chemistry, 259, 57-66(2018).

[28] B. Bhushan, A. Basumallick, N. Y. Vasanthacharya, S. Kumar & D. Das. Sr induced modification of structural, optical and magnetic properties in $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x= 0, 0.01, 0.03, 0.05 and 0.07) multiferroic nanoparticles. Solid State Sciences, 12(7), 1063-1069. (2010).

[29] K.Yoshii, N. Hayashi, M. Mizumaki, & M. Takano. Magnetocaloric effect of Sr-substituted $BaFeO_3$ in the liquid nitrogen and natural gas temperature regions. AIP Advances, 7(4), 045117 (2017).

[30] A. T. Apostolov, I. N. Apostolova & J. M. Wesselinowa. Microscopic approach to the magnetoelectric coupling in R CrO_3. Mod. Phys. Lett. B. 29 1550251 (2015).

[31] L. H. Yin, J. Yang, P. Tong, X. Luo, C. B. Park, K. W. Shin & Y. P. Sun. Role of rare earth ions in the magnetic, magnetocaloric and magnetoelectric properties of $RCrO_3$ (R= Dy, Nd, Tb, Er) crystals. J. Mater. Chem. C. 4(47), 11198-11204. (2016).

[32] A. K. Zvezdin, Z. V. Gareeva & X. M. Chen. Multiferroic order parameters in rhombic antiferromagnets $RCrO_3$. J. Phys : Condens. Matter. 33(38), 385801. (2021).

[33] N. R. Camara, V. Ta Phuoc, I. Monot-Laffez and M. Zaghrioui. Polarized R aman scattering on single crystals of rare earth orthochromite $RCrO_3$ (R= La, Pr, Nd, and Sm). J. Raman Spectrosc. 48(12), 1839-1851. (2017).

[34] S. Hussain, A. J Khan, M. Arshad, M. S. Javed, A. Ahmad, S. S. A. Shah & G. Qiao. Charge storage in binder-free 2D-hexagonal $CoMoO_4$ nanosheets as a redox active material for pseudocapacitors. Ceramics International, 47(6), 8659-8667. (2021).

[35] S. Hussain, M. Hassan, M. S. Javed, A. Shaheen, S. S. A. Shah, M. T. Nazir, & G. Liu. Distinctive flower-like $CoNi_2S_4$ nanoneedle arrays (CNS–NAs) for superior supercapacitor electrode performances. Ceramics International, 46(16), 25942-25948. (2020).

[36] S. Hussain, N. Ullah, Y. Zhang, A. Shaheen, M. S. Javed, L. Lin & G. Qiao. One-step synthesis of unique catalyst Ni9S8@ C for excellent MOR performances. International Journal of Hydrogen Energy, 44(45), 24525-24533. (2019).

[37] S. Hussain, M. S. Javed, S. Asim, A. Shaheen, A. J. Khan, Y. Abbas & S. Yun. Novel gravel-like $NiMoO_4$ nanoparticles on carbon cloth for outstanding supercapacitor applications. Ceramics International, 46(5), 6406-6412. (2020).

[38] V. S. Bhadram, D. Swain, R. Dhanya, M. Polentarutti, A. Sundaresan & C. Narayana. Effect of pressure on octahedral distortions in $RCrO_3$ (R= Lu, Tb, Gd, Eu, Sm): the role of R-ion size and its implications. Mater. Res. Express. 1(2), 026111. (2014).

[39] K. Yoshii. Magnetic properties of perovskite $GdCrO_3$. J. Solid. State Chem. 159(1), 204-208. (2001).

[40] S. Kumar, I. Coondoo, M. Vasundhara, V.S. Puli, N. Panwar, Observation of magnetization reversal and magnetocaloric effect in manganese modified $EuCrO_3$ orthochromites, Physica B 519 (2017) 69–75

[41] H. Li, Y.Z. Liu, L. Xie, Y.Y. Guo, Z.J. Ma, Y.T. Li, X.M. He, L.Q. Liu, H.G. Zhang, The spin-reorientation magnetic transitions in Ga-doped $SmCrO_3$, Ceram. Int. 44 (15) (2018) 18913–18919

[42] J. Wu, S. Mao, Z. G. Ye, et al. Room-temperature ferromagnetic/ferroelectric $BiFeO_3$ synthesized by a self-catalyzed fast reaction process. J. Mater. Chem. 20(31), (2010). 6512-6516.

[43] C. C. Mardare, P. B. Tavares, A. I. Mardare, et al. Synthesis of $BiFeO_3$ ceramic targets and thin film deposition by laser ablation. In Materials science forum Vol. 514, (2006). pp. 328-332).

[44] D. Varshney, P. Sharma, S. Satapathy et al. Structural, magnetic and dielectric properties of Pr-modified $BiFeO_3$ multiferroic. J. Alloys. Compnds. 584, (2014),232-239.

[45] J. Qi, Y. Zhang, Y. Wang, et al. Effect of Cr doping on the phase structure, surface appearance and magnetic property of $BiFeO_3$ thin films prepared via sol–gel technology. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28(23), (2017) 17490-17498.

[46] S. Sharma & S. Chhoker. Efficient light harvesting using simple porphyrin-oxide perovskite system. Scientific Reports, 10(1), 1-11. (2020).

[47] K. Teegarden, G. Baldini. Optical absorption spectra of the alkali halides at 10 K. Phys. Rev. 155(3), 896. (1967).

[48] K. Maeda. Rhodium-doped barium titanate perovskite as a stable p-type semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution under visible light. ACS applied materials & interfaces, 6(3), 2167-2173. (2014).

[49] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba & C. Ambrosch-Draxl. Force calculation and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code WIEN. Computer physics communications, 94(1), 31-48. (1996).

[50] H. Y. S. Shalash. FP-LAPW Study of Phase Changesin An (A= Al, IN, and B) Under High Pressure (Doctoral dissertation). (2009).

[51] K. Schwarz. DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k. Journal of Solid State Chemistry, 176(2), 319-328. (2003).

[52] B. Traoré, G. Bouder, W. Lafargue-Dit-Hauret, X. Rocquefelte, C. Katan, F. Tran & M. Kepenekian. Efficient and accurate calculation of band gaps of halide perovskites with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential. Physical Review B, 99(3), 035139. (2019).

[53] B. Himmetoglu, A. Floris, S. De Gironcoli & M. Cococcioni. Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems. International Journal of Quantum Chemistry, 114(1), 14-49. (2014).

[54] D. Koller, F. Tran & P. Blaha. Improving the modified Becke-Johnson exchange potential. Physical Review B, 85(15), 155109 (2012).

[55] A. D. Becke & M. R. Roussel. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. Physical Review A, 39(8), 3761. (1989).

[56] E. J. Mittemeijer. The crystal imperfection; lattice defects. In Fundamentals of Materials Science (pp. 201-244). Springer, Berlin, Heidelberg. (2010).

[57] M. Razeghi. Defects. In Fundamentals of Solid State Engineering (pp. 1-21). Springer, Boston, MA. (2009).

[58] P. Kofstad. Defects and transport properties of metal oxides. Oxidation of metals, 44(1), 3-27. (1995).

[59] F. Guillou, U. Legait, A. Kedous-Lebouc & V. Hardy. Development of a new magnetocaloric material used in a magnetic refrigeration device. In EPJ Web of Conferences (Vol. 29, p. 00021). EDP Sciences. (2012).

[60] G. Rahman, S. Sarwar. Strain-and correlation-induced half-metallic ferromagnetism in orthorhombic BaFeO. physica status solidi (b), 253(2), 329-334. (2016).

[61] Z. W. Huang, Y. H. Zhao, H. Hou & P. D. Han. Electronic structural, elastic properties and thermodynamics of $Mg_{17}Al_{12}$, Mg_2Si and Al_2Y phases from first-principles calculations. Physica B: Condensed Matter, 407(7), 1075-1081(2012).

[62] M. Afsari, A. Boochani, M. Hantezadeh et al. Topological nature in cubic phase of perovskite $CsPbI_3$: by DFT. Solid State Commun. 259, 10-15. (2017).

[63] A. Ghosh, D. P. Trujillo, H. Choi, et al. Electronic and Magnetic Properties of Lanthanum and Strontium Doped Bismuth Ferrite: A First-Principles Study. Scientific Reports, 9(1), 194. (2019).

[64] F. Gao, Y. Yuan, K. F. Wang, X. Y. Chen, F. Chen, J. M. Liu & Z. F. Ren. Preparation and photoabsorption characterization of $BiFeO_3$ nanowires. Applied Physics Letters, 89(10). (2006).

[65] J. Zhang, P. Ma, T. Shi et al. Nd-Cr co-doped $BiFeO_3$ thin films for photovoltaic devices with enhanced photovoltaic performance. Thin Solid Films, 698, 137852. (2020).

[66] S. A. Khandy & D. C. Gupta. Investigation of the transport, structural and mechanical properties of half-metallic $REMnO_3$ (RE= Ce and Pr) ferromagnets. RSC advances, 6(100), 97641-97649. (2016).

[67] B. Udeshi, H. Boricha, B. Rajyaguru, K. , Gadani, K. N. Rathod, D. Dhruv & N. A. Shah. Electrical behavior and structure–property correlations in $La_{1-x}Pr_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) ceramics. Ceramics International, 45(1), 1098-1109. (2019).

[68] S. Picozzi, C. Ma, Z. Yang, R. Bertacco, M. Cantoni, A. Cattoni & F. Ciccacci. Oxygen vacancies and induced changes in the electronic and magnetic structures of $La_{0.66}Sr_{0.33}MnO_3$: A combined ab initio and photoemission study. Physical Review B, 75(9), 094418. (2007).

[69] Chakraborty, M., Pal, P., & Sekhar, B. R. (2008). Half metallicity in $Pr_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$: A first principle study. Solid state communications, 145(4), 197-200.

[70] I.V. Alabugin, S. Bresch, M. Manoharan, Hybridization trends for main group elements and expanding the Bent's rule beyond carbon: more than electronegativity, J. Phys. Chem. A 118 (20) (2014) 3663–3677.

[71] J. He, P. Zhou, N. Jiao, S.Y. Ma, K.W. Zhang, R.Z. Wang, L.Z. Sun, Magnetic exchange coupling and anisotropy of 3d transition metal nanowires on graphyne, Sci. Rep. 4 (2014) 4014.

[72] Z. Liao, N. Gauquelin, R.J. Green, S. Macke, J. Gonnissen, S. Thomas, P. Hansmann, Thickness dependent properties in oxide heterostructures driven by structurally induced metal–oxygen hybridization variations, Adv. Funct. Mater. 27 (17) (2017) 1606717.

[73] I Galanakis & P. Mavropoulos. Spin-polarization and electronic properties of half-metallic Heusler alloys calculated from first principles. Journal of Physics: Condensed Matter, 19(31), 315213. (2007).

[74] H. J. Feng & F. M. Liu. Electronic structure of $BaFeO_3$: an abinitio DFT study. arXiv preprint arXiv:0704.2985. (2007).

[75] H. Noura. GGA+ U–DFT+ U modeling structural, electronic and magnetic properties investigation on the ferromagnetic and anti-ferromagnetic $BaFeO_3$ characteristics: Insights from First-principle calculation. Superlattices and Microstructures, 76, 425-435. (2014).

[76] Z. Li, T. Iitaka & T. Tohyama. Pressure-induced ferromagnetism in cubic perovskite $SrFeO_3$ and $BaFeO_3$. Physical Review B, 86(9), 094422. (2012).

[77] R. A. Jishi & H. M. Alyahyaei. Effect of hybridization on structural and magnetic properties of iron-based superconductors. New Journal of Physics, 11(8), 083030(2009).

[78] A. Bakhshayeshi, M. M. Sarmazdeh, R. T. Mendi et al. First-Principles Prediction of Ele Z. J. Li ctronic, Magnetic, and Optical Properties of Co_2MnAs Full-Heusler Half-Metallic Compound. Journal of Electronic Materials, 46(4), 2196-2204 (2017).

[79] C. L. Chang, W. Wang, D. Lv, R. Z. Geng, J. C. Liu & H. Huang. Dielectric properties of an antiferroelectric/ferroelectric $BiFeO_3$/Co bilayer structure. Ceramics International, 46(14), 22907-22918. (2020).

[80] Q. Y. Rong, L. L. Wang, A. M. Hu et al. Magnetic properties in $BiFeO_3$ doped with non-metallic element: First-principles investigation. Physica Status Solidi (b), 253(2), (2016). 279-283.

[81] Z. J. Li, Z. L. Hou, W. L. Song, et al. Unusual continuous dual absorption peaks in Ca-doped $BiFeO_3$ nanostructures for broadened microwave absorption. Nanoscale, 8(19), 10415-10424. (2016).

[82] J. B. N. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, et al. Epitaxial $BiFeO_3$ multiferroic thin film heterostructures. Science, 299(5613),(2003). 1719-1722.

[83] J. Zhang, W. Xue, X. Y. Chen et al. Sm doped $BiFeO_3$ nanofibers for improved photovoltaic devices. Chin. J. Phys. (2020).

[84] S. Riaz, S. M. H. Shah, A. Akbar, et al. Effect of Bi/Fe Ratio on the Structural and Magnetic Properties of $BiFeO_3$ Thin Films by Sol-Gel. IEEE Transactions on Magnetics, 50(8), (2014). 1-4

[85] L.-H. Ong, K.-H. Chew. Ferroelectrics (Characterization and Modeling). Edited by: Mickaël Lallart. ISBN 978-953-307-455-9, 2011, pp.349-372. eBook (PDF) ISBN: 978-953-51-4455-7. DOI: 10.5772/946.

[86] L. J. Bartolotti. Absolute electronegativities as determined from Kohn-Sham theory. Electronegativity, 27-40. (1987).

[87] I. Cherair, N. Iles, L. Rabahi, A. Kellou, Effects of Fe substitution by Nb on physical properties of $BaFeO_3$: a DFT+ U study, Comput. Mater. Sci. 126 (2017) 491–502.

[88] I. Cherair, E. Bousquet, M.M. Schmitt, N. Iles, A. Kellou, Strain induced Jahn-Teller distortions in $BaFeO_3$: a first-principles study, . arXiv preprint arXiv:1710.10997. (2017).

[89] N. Hayashi, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Nishi, Y. Watanabe, T. Kawakami & M. Takano. (2011). $BaFeO_3$: a ferromagnetic iron oxide. Angewandte Chemie, 123(52), 12755-12758.

[90] M. Mizumaki, H. Fujii, K. Yoshii, N. Hayashi, T. Saito, Y. Shimakawa, T. Uozumi,M. Takano, Phys. Status Solidi C 12 (6) (2015) 818–821.

[91] Z. Wu, J. Yu & S. Yuan. Strain-tunable magnetic and electronic properties of monolayer CrI_3. Physical Chemistry Chemical Physics (2019).

[92] A. Ramasubramaniam & D. Naveh. Mn-doped monolayer MoS_2: An atomically thin dilute magnetic semiconductor. Phys. Rev. B 87, 195201 (2013).

[93] L.Q. Wu, W.H. Qi, X.S. Ge, D.H. Ji, Z.Z. Li, G.D. Tang, W. Zhong, Study of the dependence of the magnetic moment of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ on the Sr doping level x, Europhys. Lett. 120 (2) (2018) 27001.

[94] R. A. Da Silva, R. N. Saxena, A. W. Carbonari and G. A. Cabrera-Pasca. Investigation of hyperfine interactions in $GdCrO_3$ perovskite oxide using PAC spectroscopy. Hyperfine Interact. 197(1), 53-58. (2010).

[95] Z. B. Guo, W. Yang, Y.T. Shen, Y.W. Du. "Magnetic entropy change in $La_{0.75}Ca_{0.25-x}Sr_xMnO_3$ perovskites", J. Solid. State. Commun. 105 (1998)89-92.

[96] G. Kadim, R. Masrour & A. Jabar. Magnetocaloric effect, electronic and magnetic properties of $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ barium-strontium ferrites: Monte Carlo simulations and comparative study between TB-mBJ and GGA+ U. Materials Today Communications, 26, 102071. (2021).

[97] G. Kadim, R. Masrour, A. Jabar & E. K. Hlil. Room-temperature large magnetocaloric, electronic and magnetic properties in $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ manganite: Ab initio calculations and Monte Carlo simulations. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 573, 125936. (2021).

[98] G. Kadim, R. Masrour & A. Jabar. Magnetocaloric, electronic, magnetic, optical and thermoelectric properties in antiferromagnetic semiconductor $GdCrO_3$: Monte Carlo simulation and density functional theory. Journal of Crystal Growth, 581, 126509. (2022).

[99] G. Kadim, R. Masrour, A. Jabar & E. K. Hlil. First principal calculation and Monte Carlo simulations of the Magnetocaloric effect, Electronic and Magnetic properties in perovskite oxide $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 1160, No. 1, p. 012010). IOP Publishing. (2021, June).

[100] G. Kadim, R. Masrour & A. Jabar. Ferroelectric, quantum efficiency and photovoltaic properties in perovskite $BiFeO_3$ thin films: first principle calculations and Monte Carlo study. International Journal of Energy Research, 45(7), 9961-9969. (2021).

[101] Kadim, G., & Masrour, R. (2022). First-principles investigation of electronic and optical properties of Fe doped in CsBrO3 for enhanced photocatalytic hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 47(61), 25522-25530.

Conclusion Générale

Dernièrement, en raison de l'augmentation du nombre de données, de la puissance informatique et de l'évolution des algorithmes, les méthodes de modélisation des matériaux à l'échelle atomique ont connu une évolution majeure. De nos jours, il est possible de déterminer avec précision les propriétés de nombreux matériaux en utilisant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique. L'étude pratique de systèmes complexes implique quelques approximations, mais les résultats ne sont pas influencés par aucun paramètre expérimental modifiable. C'est la raison pour laquelle on appelle souvent ces méthodes des calculs ab initio. Depuis 1990, ces méthodes ont été largement utilisées dans l'étude des matériaux et ont conduit à une meilleure compréhension de l'origine microscopique de leurs caractéristiques.

D'autre part, les calculs ab initio à base de la DFT (Density Functional Theory) ont un large éventail d'application. Ils aident à prédire les propriétés des matériaux pérovskites solides telles que les cristaux, les semi-conducteurs et les métaux. En outre, l'approche DFT repose sur la densité électronique, qui décrit la distribution des électrons. Elle utilise une fonctionnelle d'énergie, qui est une fonction mathématique de la densité électronique, afin d'estimer l'énergie totale du système. En minimisant cette énergie, des informations peuvent être obtenues sur la structure géométrique, les propriétés spectrales (telles que les bandes d'énergie) et les propriétés thermodynamiques, magnétiques et optiques du matériau.

En revanche, notre étude dans ce rapport de la thèse était basée sur la technique ab initio à base de la théorie de la fonctionnelle de la densité combinée avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par les approximations GGA, TB-mBJ et GGA+U. Cette technique, sur laquelle nous nous sommes appuyés dans notre étude, dans un premier temps, nécessite un bon choix de l'énergie de coupure et un suffisant point k pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. Dans second temps nécessite une optimisation des paramètres de la maille. Dans ce contexte, le volume optimal de la cellule unitaire est utilisé pour compter les constantes de réseau, le module de compressibilité B, sa première dérivée B' et les énergies de l'état fondamental pour le nouveau composé étudié $CsBrO_3$.

Les propriétés électroniques telles que les structures de bande et les densités d'états électroniques sont l'une des propriétés physiques les plus importantes pouvant fournir toutes les

informations sur les matériaux. La détermination des spectres des densités d'états totales et partielles nous permette de mieux comprendre la structure de bande, connaître la nature et les états responsables des liaisons, connaître le type d'hybridation, déterminer le caractère prédominant pour chaque région. Ainsi nous permet de connaître les paramètres magnétiques tels que le moment magnétique de spin et les interactions d'échange Jij. Ces paramètres sont intégrés dans le programme Monte Carlo afin de déterminer les performances d'un système de réfrigération magnétique.

Dans une simulation de Monte Carlo pour la réfrigération magnétique, les configurations aléatoires générées servent à calculer les contributions énergétiques et les aimantations magnétiques des matériaux à différentes températures. La conception des dispositifs de réfrigération magnétique peut également être optimisée en ajustant des paramètres tels que la substitution des atomes non magnétiques dans des matériaux magnétiques sous un champ magnétique appliqué. De plus, cette simulation aide également à mieux comprendre les mécanismes thermodynamiques de base de la réfrigération magnétique et donne un aperçu du comportement des matériaux magnétiques dans des conditions spécifiques.

En revanche, les matériaux pérovskite du type ABO_3 possèdent des propriétés physiques très importantes, telles qu'une magnétorésistance colossale et un effet magnétocalorique géant, qui jouent un rôle important dans le domaine de la spintronique pour le stockage d'informations et la réfrigération magnétique. De plus, ils possèdent également les propriétés photocatalytiques utilisées dans la production d'hydrogène vert et les propriétés photovoltaïques et thermoélectriques utilisées dans les cellules photovoltaïques.

Six matériaux pérovskites ont été examinés dans ce rapport : la Barium-Strontium ferrite $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ avec (x = 0, 0.2), la manganite $T_{1-x}Sr_xMnO_3$ avec (x = 0.25, 0.35 et T = La, Pr), le gadolinium chromite $GdCrO_3$, le ferrite de bismuth $BiFeO_3$ et le bromate de césium $CsBr_{1-x}Fe_xO_3$ avec (x = 0, 0.66). Chacun de ces matériaux mentionnés précédemment est employé dans un domaine spécifique, que ce soit pour la réfrigération magnétique, les cellules photovoltaïques ou la production d'hydrogène vert.

Nous avons ensuite étudié la thermoélectricité, où un bon matériau thermoélectrique doit avoir un bon coefficient Seebeck, une bonne conductivité électrique pour éviter les pertes par effet Joule et une faible conductivité thermique pour maintenir une différence de température notable à travers le matériau. Dans ce contexte, nos études ont montré que le composé $GdCrO_3$ présente des propriétés thermoélectriques prometteuses. Il présente une forte conductivité électrique et une faible conductivité thermique, ce qui est caractéristique de bons matériaux thermoélectriques.

Notre étude montre que le bismuth ferrite $BiFeO_3$ est intéressant en tant que matériau photovoltaïque en raison de ses propriétés ferroélectriques et d'un large gap de bande interdit. Sa structure cristalline unique lui confère des propriétés intéressantes pour une utilisation potentielle dans les cellules solaires. En tant que matériau ferroélectrique, il peut présenter une polarisation spontanée, ce qui est bénéfique pour la conversion photovoltaïque. De plus, en raison de son large gap de bande interdit, il pourrait absorber une plus large gamme de longueur d'onde lumineuse.

La substitution de Fe par $CsBrO_3$ a conduit à la création d'un nouveau matériau aux propriétés modifiées adaptées à la production d'hydrogène. La méthode utilisée dans ce rapport pour produire de l'hydrogène vert est l'électrolyse de l'eau. Cette méthode permet d'envisager une décarbonation de ces usages actuels.

Liste des publications internationales

Articles publiés

1. **G. Kadim** & R. Masrour. Magnetocrystalline *anisotropy energy of $AYbO_3$ (A= Sr, Ba and Ca) perovskite oxides.* **Ceramics International, (2024)** *51*(1), 147-153. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.387
2. **G. Kadim** & R. Masrour. *Electronic structure and magnetic properties of Si doped $AlFe_2Ge$ full-Heusler*. **Physica Scripta, (2024).** DOI 10.1088/1402-4896/ad4527
3. **G. Kadim** & R. Masrour. *First-principles calculations of optoelectronic and thermoelectric properties of semiconducting germanium chalcogenide*. **Journal of the Korean Ceramic Society,** 1-7 **(2024).** https://doi.org/10.1007/s43207-024-00394-w
4. **G. Kadim** & R. Masrour. *Study of magnetic properties and magnetocrystalline anisotropy of $CoPb_3$ alloys for three models Ising, XY and Heisenberg by Ab initio calculations and Monte Carlo simulations.* **Solid State Communications**, 115376. **(2023).** https://doi.org/10.1016/j.ssc.2023.115376
5. **G. Kadim** & R. Masrour. *Density functional theory and Monte Carlo simulation insights into electronic structure and magnetic properties in HoSi and CeSi.* **Materials Today Communications**, 107176. **(2023).** https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107176
6. **G. Kadim** & R. Masrour. *Effect of Zn-doping CdTe on the internal and external quantum efficiency: ab initio calculations.* **Journal of the Korean Ceramic Society**, 1-9. **(2023).** https://doi.org/10.1007/s43207-023-00318-0
7. **G. Kadim, &** R. Masrour**.** *Thermoelectric, Magneto-Optic Properties and Magnetocaloric Effect of PbS Doped with Mn^{2+} Ions.* **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, 33, 3935–3947 **(2023).** https://doi.org/10.1007/s10904-023-02677-x
8. **G. Kadim** & R. Masrour. *First-principles investigation of electronic and optical properties of Fe doped in $CsBrO_3$ for enhanced photocatalytic hydrogen production***. International Journal of Hydrogen Energy** 47(61) 25522-25530. **(2022).** https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.008
9. **G. Kadim,** R. Masrour & A. Jabar. *Magnetocaloric, electronic, magnetic, optical andthermoelectric properties in antiferromagnetic semiconductor $GdCrO_3$: Monte Carlo simulation and density functional theory*. **Journal of Crystal Growth,** 581, 126509. **(2022).** https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126509

10. **G. Kadim**, R. Masrour & A. Jabar. *Ferroelectric, quantum efficiency and photovoltaic properties in perovskite $BiFeO_3$ thin films: First principle calculations and Monte Carlo study*. **International Journal of Energy Research**, 45(7), 9961-9969. **(2021).** https://doi.org/10.1002/er.6490
11. **G. Kadim,** R. Masrour & A. Jabar. *A comparative study between GGA, WC-GGA, TB-mBJ and GGA+ U approximations on magnetocaloric effect, electronic, optic and magnetic properties of $BaMnS_2$ compound: DFT calculations and Monte Carlo simulations.* **Physica Scripta,** 96(4), 045804. **(2021).** https://doi.org/10.1088/1402-4896/abe00d
12. **G. Kadim,** R. Marour, A. Jabar, E. K. Hlil. *Room-temperature large magnetocaloric, electronic and magnetic properties in $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ manganite: Ab initio calculations and Monte Carlo simulations*. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications,** 573, 125936 **(2021).** https://doi.org/10.1016/j.physa.2021.125936
13. **G. Kadim**, R. Masrour & A. Jabar. *Magnetocaloric effect, electronic and magnetic properties of $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ barium-strontium ferrites: Monte Carlo simulations and comparative study between TB-mBJ and GGA+U.* **Materials Today Communications,** 26, 102071. **(2021).** https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102071
14. **G. Kadim,** R. Masrour, A. Jabar & E. K. Hlil. *First principal calculation and Monte Carlo simulations of the Magnetocaloric effect, Electronic and Magnetic properties in perovskite oxide $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$.* In **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering** (Vol. 1160, No. 1, p. 012010). IOP Publishing. **(2021, June).** https://doi.org/10.1088/1757-899X/1160/1/012010
15. **G. Kadim,** R. Masrour & A. Jabar. *Large magnetocaloric effect, magnetic and electronic properties in Ho_3Pd_2 compound: Ab initio calculations and Monte Carlo simulations*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 499, 166263 **(2020).** https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166263
16. R. Masrour, **G. Kadim,** & M. Ellouze. *Magnetic, thermoelectric properties and magnetocaloric effect of $Pr_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ perovskite: experimental, DFT calculation and Monte Carlo simulations.* **Journal of the Korean Ceramic Society, 1-8**. **(2023).** https://doi.org/10.1007/s43207-023-00343-z
17. R. Masrour, **G. Kadim,** A. Jabar, E. K. Hlil & M. Ellouze. *Emerging opportunities for Sr_2FeReO_6 and Sr_2CrWO_6 double perovskites in potential magnetic refrigerants and spintronics in room temperature regime.* **Applied Physics A**, 128(11), 1023. **(2022).** https://doi.org/10.1007/s00339-022-06152-1

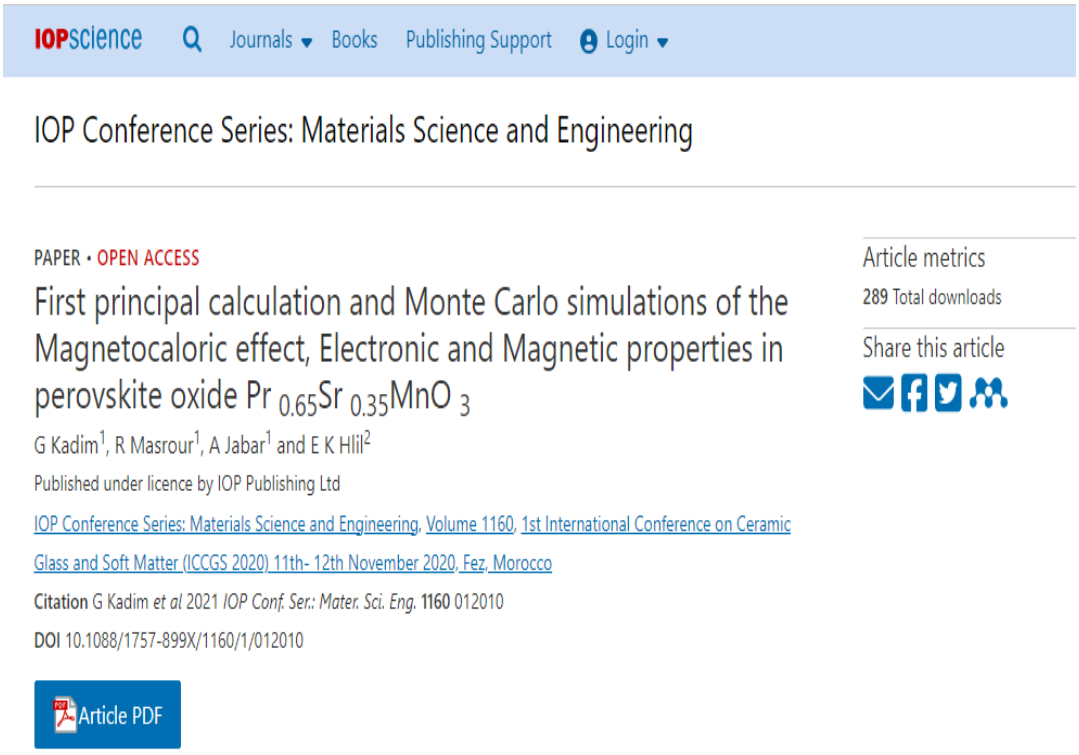
18. Gmar Essalah, **G. Kadim**, A. Jabar, R. Masrour, Mohamed Ellouze, Hajer Guermazi, Samir Guermazi: *Structural, optical, photoluminescence properties and Ab initio calculations of new Zn_2SiO_4/ZnO composite for white light emitting diodes.* **Ceramics International** 02/2020. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.031

19. A. Jabar, R. Masrour**, G. Kadim**, M. Hamedoun, A. Hourmatallah, N. Benzakour & J. Kharbach. *Intrinsic ferromagnetism in $CoBr_2$ nanolayers: a DFT+ U and Monte Carlo study*. **Communications in Theoretical Physics**, 73(11), 115702. **(2021).** https://doi.org/10.1088/1572-9494/ac1663

20. R. Masrour, A. Jabar, **G. Kadim** & M. Ellouze. Crystallographic, electronic and magnetic properties of $Sr_2FeW_{1-x}Mo_xO_6$ double perovskite oxides. **Inorganic Chemistry Communications**, 134, 109047. **(2021)**. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109047

21. M. Bessimou, R. Masrour, A. Jabar, **G. Kadim** & E. K. Hlil. *Density functional theory and Monte Carlo study of electronic, magnetic and magnetocaloric properties of Fe_3CoN and $FeCo_3N$ antiperovskites*. **Journal of Crystal Growth**, 581, 126497. **(2022).** https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126497

22. A. Akouibaa, R. Masrour, A. Jabar, **G. Kadim**, M. Benhamou & A. Derouiche. *Numerical investigation of electronic, dielectric and optical properties of CdO, SnO_2/CdO and $SnO_2/CdO/PVP$ nanocomposites*. **Optical and Quantum Electronics**, 53(12), 1-20. **(2021).** DOI: 10.1007/s11082-021-03305-z


IOPscience Journals Books Publishing Support Login

IOP Conference Series: Materials Science and Engineering

PAPER • OPEN ACCESS

First principal calculation and Monte Carlo simulations of the Magnetocaloric effect, Electronic and Magnetic properties in perovskite oxide $Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$

G Kadim[1], R Masrour[1], A Jabar[1] and E K Hlil[2]

Published under licence by IOP Publishing Ltd

IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 1160, 1st International Conference on Ceramic Glass and Soft Matter (ICCGS 2020) 11th- 12th November 2020, Fez, Morocco

Citation G Kadim *et al* 2021 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **1160** 012010

DOI 10.1088/1757-899X/1160/1/012010

Article PDF

Article metrics

289 Total downloads

Share this article

Physica A: Statistical Mechanics and its Applications
Volume 573, 1 July 2021, 125936



Room-temperature large magnetocaloric, electronic and magnetic properties in $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ manganite: Ab initio calculations and Monte Carlo simulations

G. Kadim [a], R. Masrour [a], A. Jabar [a], E.K. Hlil [b]

Show more

+ Add to Mendeley Share Cite

https://doi.org/10.1016/j.physa.2021.125936

Get rights and content

materialstoday COMMUNICATIONS
Volume 26, March 2021, 102071



Magnetocaloric effect, electronic and magnetic properties of $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ barium-strontium ferrites: Monte Carlo simulations and comparative study between TB-mBJ and GGA+U

G. Kadim, R. Masrour, A. Jabar

Show more

+ Add to Mendeley Share Cite

https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102071

Get rights and content

Journal of Crystal Growth
Volume 581, 1 March 2022, 126509

Magnetocaloric, electronic, magnetic, optical and thermoelectric properties in antiferromagnetic semiconductor $GdCrO_3$: Monte Carlo simulation and density functional theory

G. Kadim, R. Masrour, A. Jabar

Show more

+ Add to Mendeley Share Cite

https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126509 Get rights and content

Received: 24 November 2020 | Revised: 27 December 2020 | Accepted: 2 January 2021
DOI: 10.1002/er.6490

RESEARCH ARTICLE

INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH WILEY

Ferroelectric, quantum efficiency and photovoltaic properties in perovskite $BiFeO_3$ thin films: First principle calculations and Monte Carlo study

Ghizlane Kadim | **Rachid Masrour** | **Abderrahim Jabar**

Laboratory of Solid Physics, Faculty of Sciences, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Fez, Morocco

Correspondence
Rachid Masrour, Laboratory of Solid Physics, Faculty of Sciences, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Dhar El Mahraz, BP 1796, Fez, Morocco.
Email: rachidmasrour@hotmail.com

Summary

Monte Carlo simulations and the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in the framework of density functional theory (DFT) are applied to investigate the quantum efficiency, ferroelectric, and photovoltaic properties. We have used the generalized Perdew Burke Ernzerhof gradient approximation (PBE-GGA) as well as the Becke-Johnson modified exchange potential (TB-mBJ) to correct the gap's energy. The gap energy results of 2.5 eV obtained using mBJ are reasonable compared to the available experimental data (2.5 eV). The difference energy ΔE between the magnetic configurations E_{FM} and E_{AFM} of Fe was calculated. The $BiFeO_3$ possesses the insulating ground state and G-type antiferromagnetic ordering. The value of the magnetic moment was compared with the values obtained using experience and theory. The quantum efficiency (EQE), the short-circuit current and open circuit voltage are investigated using ab-initio calculations. The polarization, dielectric susceptibility and hysteresis loops are investigated using the Monte Carlo simulations for several thin films of $BiFeO_3$.

KEYWORDS
coercive electric field and the remnant polarization, density functional theory, Monte Carlo, photovoltaic properties, thin films $BiFeO_3$

International Journal of Hydrogen Energy
Volume 47, Issue 61, 19 July 2022, Pages 25522-25530

First-principles investigation of electronic and optical properties of Fe doped in $CsBrO_3$ for enhanced photocatalytic hydrogen production

G. Kadim, R. Masrour

Show more

+ Add to Mendeley Share Cite

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.008

Get rights and content

Communications à des congrès nationaux et internationaux

1. 1er école de formation **Nationale** doctorale intitulé **«** *les calculs ab initio et les simulations de Monte Carlo en physique du solide »* organisé ***le 05 au 09 décembre 2022 par le laboratoire de physique du solide au centre doctorales de l'université sidi Mohamed ben Abdallah de Fes***
2. *2ème Rencontre* ***Nationale*** *des jeunes chercheurs en Sciences Physiques et Chimiques qui a eu lieu à* ***l'Université EuroMed de Fès du 27 au 28 juillet 2021*** **communication par affiche "** *Low-temperature large magnetocaloric, electronic and magnetic properties in the antiferromagnetic CeSi compound : Mont-Carlo simulations and classical density functional theory (DFT) calculations* **"**
3. *2nd* ***International*** *Symposium on "MODELING OF CRYSTAL GROWTH PROCESSES AND DEVICES", during* ***5-8, July 2021 organized by SSN Research Centre, SSN Institutions, Kalavakkam, Chennai,603110*** **Communication oral «** *ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF RcRO3 (R = Ho, Gd) : A MONTE CARLO STUDY AND AB INITIO CALCULATIONS »*
4. *2nd* ***International*** *Symposium on "MODELING OF CRYSTAL GROWTH PROCESSES AND DEVICES", during* ***5-8, July 2021 organized by SSN Research Centre, SSN Institutions, Kalavakkam, Chennai,603110*** **Attendee Certificate**
5. *The 6th Edition of the* ***International*** *Congress of Thermal Sciences AMT'2020, which is organized online on* ***1st and 2nd December, 2020 and broadcasted from Khouribga-Morocco*** **Communication oral** *« Photovoltaic properties of $BiFeO_3$ perovskite »*
6. *8th* ***International*** *Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC'20), which is organized virtually via video conferencing application and broadcasted from* ***Tetouan-Morocco, from 25th to 28th, November 2020.*** **Attendee Certificate**
7. *The Fourth* ***international*** *conference on* "Research to Applications &Markets, "***Hammamet, Tunisia, October 21-23, 2019*** **Communication oral** *« Magnetic electronic properties and magnetocaloric effect of Ho_3Pd_2 material: Ab initio and monte Carlo simulation »*
8. *The* ***international*** *Young scientists Workshop* ***Hammamet, Tunisia, October 19-20, 2019*** **Communication oral** *« Magnetic electronic properties and magnetocaloric effect of Ho_3Pd_2 material: Ab initio and monte Carlo simulation »*
9. *1er Workshop* ***International*** *sur les Technique d'Analyses et de Caractérisation des Mteriaux ;* ***Tanger le 17-22 Juin 2019*** *Workshop « Formation en Microscopie à Force Atomique »*
10. *1er Workshop* ***International*** *sur les Technique d'Analyses et de Caractérisation des Mteriaux ;* ***Tanger le 17-22 Juin 2019*** **Poster** *« Room-temperature large magnetocaloric effect, structural*

and magnetic properties in $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ Manganite : Ab initio and monte carlo calculations »

11. ***International*** *conference on advances in energy technologies environmental (AETEEMS 2018)* ***EL Jadida December 13-14 2018*** **Poster** *« Magnetocaloric effect and magnetic properties An ab initio calculations and monte Carlo simulation*