



AVIS DE SOUTENANCE DE THESE

Le Doyen de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz –Fès – annonce que

Mme **Kadim Ghizlane**

Soutiendra : **le Samedi 18/01/2025 à 10H00**

Lieu : **FSDM – Centre Visioconférence**

Une thèse intitulée :

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

En vue d'obtenir le Doctorat

FD : Sciences des Matériaux et Procédés Industriels

Spécialité : Sciences des matériaux pour l'énergie et l'environnement

Devant le jury composé comme suit :

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



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 garantit la possibilité de modifier les propriétés 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 , $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$, $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ et $\text{CsBr}_{0,34}\text{Fe}_{0,66}\text{O}_3$.

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.



PEROVSKITE MATERIALS FOR MAGNETIC REFRIGERATION, PHOTOVOLTAIC CELLS AND GREEN HYDROGEN PRODUCTION

Abstract :

Scientific researchers have been putting in over decades of effort to develop technology based on perovskite oxide, a new type that could revolutionize the renewable energy sector. The reason for its heavy reliance on renewable energy is 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 it is 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.

The objective of my thesis work is to carry out 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 , $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$, $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ et $\text{CsBr}_{0.34}\text{Fe}_{0.66}\text{O}_3$.

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 in order 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), and 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 in order to determine the magnetic, 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.

Key Words :

Magnetic coupling constant, perovskite oxides, magnetic refrigeration, photovoltaics, photocatalytic, quantum efficiency, BoltzTrap, Wien2k.