

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

و البحث العلمي وزارة التعليم العالي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي

معسكر

Faculté des sciences exactes

Département de physique

## THESE de DOCTORAT

Spécialité : Physique

Option : Matériaux pour la thermoélectricité

Intitulée

*Nouveaux matériaux et leurs apports énergétiques dans le domaine de la thermoélectricité à travers l'outil de la théorie de la fonctionnelle de la densité*

Présentée par : Allouche Asma

Le : 03/07/2024

Devant le jury :

Président	MOUCHAAL Younes	MCA	Université de Mascara
Examineur	RIANE Houaria	Professeur	Université de Mascara
Examineur	DAHOU Fatima Zohra	Professeur	Université de Mascara
Examineur	KAIL Fatiha	Professeur	Université d'Oran 1
Encadreur	BEKHTI SIAD Amaria	Professeur	Université de Mascara
Co- Encadreur	KHENATA Rabah	Professeur	Université de Mascara

Année Universitaire : 2023-2024

## **Résumé**

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k pour déterminer les propriétés les propriétés structurales, électroniques, élastiques, mécaniques, optiques et thermoélectriques les composés halides perovskites doubles  $A_2LiBiX_6$  ( $A= K, Rb, Cs$ , et  $X= F, Cl, Br, I$ ) et  $K_2BSbX_6$  ( $B=Li, Na, Ag$ ).

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques élastiques, mécaniques, optiques et thermoélectriques des halides perovskites doubles  $A_2LiBiX_6$  ( $A= K, Rb, Cs$ , et  $X= F, Cl, Br, I$ ). Les propriétés électroniques nos résultats indiquent que tous ces composée étudiés possèdent des lacunes de bande indirecte Les propriétés optiques sont discutées en termes de constantes diélectriques, de coefficient d'absorption, d'indice de réfraction et de réflectivité. Les pics d'absorption les plus importants se produisent dans la région ultraviolette pour tous les composés. Ces propriétés ouvrent le domaine pour des applications dans l'optoélectronique. Les propriétés élastiques et mécaniques étudier montre la ductilité pour les matériaux  $A_2LiBiX_6$  ( $A= K, Rb, Cs$ , et  $X= F, Cl, Br, I$ ). Les propriétés thermoélectriques sont étudiées par la conductivité électrique, la conductivité thermique, le coefficient Seebeck et le figure de mérite ZT. Les calculs sont effectués en fonction de la température dans la gamme de 50 à 1200 K en utilisant le code BoltzTraP

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques, et thermoélectriques les composés halides perovskites doubles  $K_2BSbX_6$  ( $B=Li, Na, Ag$ ). Les propriétés électroniques nos résultats indiquent que tous ces composée étudiés possèdent un caractère semi-conducteur avec un gap indirect. . Les propriétés élastiques et mécaniques étudier montre la ductilité pour les matériaux  $K_2BSbX_6$  ( $B=Li, Na, Ag$ ). De plus, les propriétés thermoélectriques représentées par le coefficient de Seebeck, les conductivités électrique et thermique ont été calculés en utilisant les équations de transport de Boltzmann résolues par rapport aux valeurs propres de la DFT. En se basant sur les résultats obtenus, les paramètres rapportés suggèrent que ces composés sont des candidats appropriés pour des applications thermoélectriques.

**Mots Clés :** Halides perovskites doubles, Propriétés élastiques, optiques et thermoélectriques, DFT, figure de mérite ZT.

## ***Abstract***

In this work, we conducted a theoretical study using the linearized augmented plane wave method with full-potential (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k code to determine the structural, electronic, elastic, mechanical, optical, and thermoelectric properties of the double perovskite halides  $A_2LiBiX_6$  ( $A= K, Rb, Cs$ , and  $X= F, Cl, Br, I$ ) and  $K_2BSbX_6$  ( $B=Na, Li, Ag$ )

In the first part of this work, we investigated the structural, electronic, elastic, mechanical, optical, and thermoelectric properties of the double perovskite halides  $A_2LiBiX_6$  ( $A= K, Rb, Cs, K, X= F, Cl, Br, I$ ). Our electronic properties analysis indicates that all these studied compounds have indirect band gaps. Optical properties are discussed in terms of dielectric constants, absorption coefficients, refractive indices, and reflectivity. The most significant absorption peaks occur in the ultraviolet region for all compounds. These properties pave the way for applications in optoelectronics. The studied elastic and mechanical properties demonstrate the ductility of  $A_2LiBiX_6$  ( $A= K, Rb, Cs$ , and  $X= F, Cl, Br, I$ ). Thermoelectric properties are studied through electrical conductivity, thermal conductivity, Seebeck coefficient, and the figure of merit  $ZT$ . Calculations are performed with respect to temperature in the range of 50 to 1200 K using the BoltzTraP code.

In the second part, we studied the structural, electronic, mechanical, optical, and thermoelectric properties of double perovskite halide compounds  $K_2BSbX_6$  ( $B=Li, Na, Ag$ ). Our electronic properties results indicate that all these studied compounds possess a semiconductor character with an indirect band gap. The studied elastic and mechanical properties demonstrate the ductility of  $K_2BSbX_6$  ( $B=Li, Na, Ag$ ) Furthermore, the thermoelectric properties represented by the Seebeck coefficient, electrical, and thermal conductivities were calculated using the Boltzmann transport equations resolved with respect to the eigenvalues of DFT. Based on the reported results, the parameters suggest that these compounds are suitable candidates for thermoelectric applications.

***Keywords:*** Double Perovskites Halides, Elastic, Optical and Thermoelectric Properties, DFT, figure of merit  $ZT$

## المخلص

في هذا العمل، قمنا بإجراء دراسة نظرية باستخدام طريقة الموجة المستوية الخطية الكلية المحتملة (FP-LAPW) المبنية على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في كود WIEN2k لتحديد أهم الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، المرنة، الميكانيكية، الخصائص البصرية والحرارية لمركبات هاليد البيروفسكايت المزدوجة  $A_2LiBiX_6$  ( $A= K, Rb, Cs, et$   $X= F, Cl, Br, I$ ) و  $K_2BSbX_6$  ( $B=Li, Na, Ag$ )

في الجزء الأول من هذا العمل، قمنا بدراسة الخواص الهيكلية والمرنة الإلكترونية والميكانيكية والبصرية والحرارية لهاليد البيروفسكايت المزدوج  $A_2LiBiX_6$  ( $A= K, Rb, Cs, X= F, Cl, Br, I$ ). الخواص الإلكترونية تشير نتائجنا إلى أن جميع هذه المركبات المدروسة تمتلك شواغر نطاقية غير مباشرة، وتمت مناقشة الخواص الضوئية من حيث ثوابت العزل الكهربائي ومعامل الامتصاص ومعامل الانكسار والانعكاسية. تحدث أكبر قمم الامتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية لجميع المركبات. تفتح هذه الخصائص المجال للتطبيقات في مجال الإلكترونيات الضوئية. تُظهر الخواص المرنة والميكانيكية التي تمت دراستها ليونة لمواد  $A_2LiBiX_6$  ( $A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I$ ) تمت دراسة الخواص الحرارية عن طريق التوصيل الكهربائي، التوصيل الحراري، معامل سيببيك ورقم الجدارة ZT يتم إجراء الحسابات على أساس درجة الحرارة في نطاق 50 إلى 1200 كلفن باستخدام كود BOLTZTRAP

في الجزء الثاني، قمنا بدراسة الخواص التركيبية والإلكترونية والضوئية والحرارية لمركبات هاليد البيروفسكايت المزدوجة  $K_2BSbX_6$  ( $B=Li, Na, Ag$ ). تشير نتائج الخصائص الإلكترونية إلى أن جميع هذه المركبات المدروسة تمتلك صفة شبه موصلة مع وجود فجوة نطاقية غير مباشرة. تُظهر الخواص المرنة والميكانيكية التي تمت دراستها ليونة لمواد  $K_2BSbX_6$  ( $B=Li, Na, Ag$ ) علاوة على ذلك، تم حساب الخواص الحرارية التي يمثلها معامل سيببيك والموصلات الكهربائية والحرارية باستخدام معادلات نقل بولتزمان التي تم حلها فيما يتعلق بالقيم الذاتية لـ DFT استنادا إلى النتائج المبلغ عنها، تشير المعلمات إلى أن هذه المركبات مرشحة مناسبة للتطبيقات الحرارية.

**الكلمات المفتاحية:** هاليدات البيروفسكايت المزدوجة، الخصائص المرنة والبصرية والحرارية، DFT، شخصية الجدارة ZT

## **Remerciements**

*Je remercie en premier lieu mon grand **Dieu** le tout puissant qui m'a éclairé le bon sentier et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer l'achèvement de ce modeste travail.*

*Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire Quantique de la Matière et Modélisation Mathématique (**LPQ3M**) de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara, Faculté des Sciences Exactes, sous la direction de Monsieur **KHENATA Rabah** Professeur à l'Université de Mascara*

*Ce travail a été élaboré au sein du Laboratoire de Matériaux, Applications et Environnement (**LMAE**) de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara, Faculté des Sciences et de la Technologie, sous la direction de Monsieur **BELLIFA Abderrahim** Professeur à l'Université de Mascara*

*J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, Madame **BEKHTI SIAD Amaria** Professeur à l'Université de Mascara, pour avoir encadré et dirigé ma thèse. De plus, je le remercie profondément, pour son soutien permanent, pour sa grande disponibilité, pour ses qualités humaines et scientifiques, pour ses encouragements, pour sa rigueur, pour ses précieux conseils.*

*Je tiens également à exprimer mes remerciements à mon co-directeur de thèse, **KHENATA Rabah**, Professeur à l'université de Mascara, pour son attention constante envers mon travail de recherche.*

*Je tiens à remercier **Dr. MOUCHAAL Younes** pour avoir accepté de présider mon jury de thèse et pour sa participation scientifique ainsi que le temps qu'il a consacré à ma recherche.*

*Je remercie également tous les Membres du jury à savoir **Pr. RIANE Houaria** de l'université de Mascara, **Pr. DAHOU Fatima Zohra** de l'université de Mascara et **Pr. KAIL Fatiha** de l'université Oran 1 Ahmed Ben Bella ; Qu'ils veuillent trouver ici toute ma reconnaissance pour la peine qu'ils ont prise afin d'examiner et d'évaluer ce travail.*

*Enfin, un très grand Merci à mes parents, à ma famille, à toutes mes amies et à toutes les personnes qui m'ont apporté leur soutien pendant ces années d'études et je leur présente ici l'expression de ma profonde gratitude et ma reconnaissance éternelle.*



# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*À ma chère mère Fatiha, tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence et la source de la tendresse. La prière et la bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.*

*A mon cher père Benouamer, rien au monde ne vaut les efforts fournis jours et nuit pour mon éducation et mon bien être, ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

*A mes trois chers frères Ilyes, Mokhtar, Hadj.*

*A la femme de mon frère Soulef et a ces enfants Mouad , Iyed.*

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

**ASMA**

## *Table de matière*

Introduction générale .....	1
Références.....	4

---

### *Chapitre I : Généralités sur la thermoélectricité*

---

I.1 Introduction .....	5
I.2 Historique.....	5
I.3 Les modules thermoélectriques .....	6
I.4 Les effets thermoélectriques .....	7
I.4.1 Effet Seebeck.....	7
I.4.2 Effet Peltier.....	8
I.4.3 Effet Thomsom.....	9
I.5 Performances et interdépendance des grandeurs .....	10
I.5.1 Le facteur de mérite ZT.....	10
I.5.2 Le coefficient Seebeck S.....	12
I.5.3 La conductivité électrique $\sigma$ .....	13
I.5.4 La conductivité thermique k .....	13
I.5.4.1 La conductivité thermique électronique $k_e$ .....	14
I.5.4.2 La conductivité thermique du réseau $k_r$ .....	14
I.6 Optimisation des matériaux thermoélectriques.....	15
I.7 Les matériaux thermoélectriques.....	16
I.7.1 Les skutterudites.....	16

I.7.2 Les clathrates.....	17
I.7.3 Les phases de Zintl.....	18
I.7.4 Les chalcogénures.....	19
I.7.5 Les phases Heusler .....	20
I.7.6 Les pérovskites .....	21
I.8 Les applications de la thermoélectricité .....	22
I.8.1 Génération de courant .....	23
I.8.1.1 Source de chaleur naturelle .....	23
I.8.1.2 Source de chaleur radio-isotopique .....	25
I.8.1.3 Récupération de chaleur résiduelle des systèmes de transport.....	25
I.8.2 Refroidissement .....	26
I.9 Conclusion .....	27
Références du chapitre .....	28

---

*Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) et  
méthodes de calcul*

---

II.1 Introduction .....	33
II.2 Equation de Schrödinger .....	33
II.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer .....	35
II.2.2 Approximation de Hartree .....	35
II.2.3 L'approximation de Hartree-Fock .....	36
II.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	36

II.3.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	37
II.3.1.1	Théorème 1(La densité comme une variable de base).....	37
II.3.1.2	Théorème 2 (Le principe variationnel).....	37
II.3.2	Les équations de kohn-Sham .....	38
II.4	Résolution de l'échange et de corrélation.....	39
II.4.1	Approximation de la densité locale (LDA).....	39
II.4.2	L'approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	40
II.4.3	Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ-GGA .....	40
II.5	Méthode des Ondes Planes Augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	41
II.5.1	Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) .....	41
II.5.2	Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) .....	43
II.5.3	Développement en orbitales locales .....	44
II.5.3.1	La Méthode LAPW+LO .....	45
II.5.3.2	La méthode APW+lo .....	45
II.6	Le code WIEN2k .....	46
II.6.1	Initialisation .....	46
II.6.2	Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant) .....	47
II.6.3	Détermination des propriétés .....	47
II.7	La théorie de transport de Boltzmann.....	49
II.7.1	Equation semi-classique de transport de Boltzman.....	49
II.7.2	Les coefficients de transport .....	51
II.8	Le code BoltzTrap .....	53



(X= F, Cl, Br, I) .....	70
III.6.2.2 Les densités d'états pour les composés $\text{Rb}_2\text{LiBiX}_6$	
(X= F, Cl, Br, I) .....	71
III.6.2.3 Les densités d'états pour les composés $\text{Cs}_2\text{LiBiX}_6$	
(X= F, Cl, Br, I) .....	73
III.7 Propriétés élastiques.....	74
III.8 Propriétés mécaniques.....	76
III.8.1 Module de cisaillement.....	76
III.8.2 Module de Young.....	77
III.8.1 Comportement ductile/fragile des matériaux.....	77
III.8.1 Anisotropie des matériaux.....	78
III.9 Propriétés optiques.....	79
III.9.1 Propriétés optiques pour les composés $\text{K}_2\text{LiBiX}_6$	
(X= F, Cl, Br, I).....	80
III.9.1.1 La fonction diélectrique.....	80
III.9.1.2 Le coefficient d'absorption optique.....	81
III.9.1.3 L'indice de Réfraction.....	82
III.9.1.4 La réflectivité.....	83
III.9.1.5 La fonction de perte d'énergie.....	83
III.9.2 Propriétés optiques pour les composés $\text{Rb}_2\text{LiBiX}_6$	
(X= F, Cl, Br, I).....	84
III.9.2.1 La fonction diélectrique.....	84
III.9.2.2 Le coefficient d'absorption optique.....	86

III.9.2.3 L'indice de Réfraction.....	86
III.9.2.4 La réflectivité.....	86
III.9.2.5 La fonction de perte d'énergie.....	87
III.9.3 Propriétés optiques pour les composés Cs <sub>2</sub> LiBiX <sub>6</sub>	
(X= F, Cl, Br, I).....	88
III.9.3.1 La fonction diélectrique.....	88
III.9.3.2 Le coefficient d'absorption optique.....	89
III.9.3.3 L'indice de Réfraction.....	89
III.9.3.4 La réflectivité.....	89
III.9.3.5 La fonction de perte d'énergie.....	89
III.10 Propriétés thermoélectriques.....	91
III.10.1 Le coefficient Seebeck.....	92
III.10.2 Conductivité électrique.....	93
III.10.3 Conductivité thermique.....	95
III.10.4 Figure du mérite.....	97
III.11 Conclusion .....	99
Références du chapitre .....	100

---

*Chapitre IV : Etude des propriétés structurales, électroniques,  
mécaniques, optiques et thermoélectriques des halides pérovskites  
doubles K<sub>2</sub>BSbI<sub>6</sub> (B=Li, Na, Ag)*

---

IV.1 Introduction .....	102
IV.2 Détails des calculs .....	102
IV.3 Structure cristalline .....	103

IV.4 Propriétés structurales .....	104
IV.4.1 Facteur de tolérance.....	106
IV.4.2 L'énergie de formation .....	106
IV.5 Propriétés électroniques .....	107
IV.5.1 Structures de bandes .....	107
IV.5.2 La densité d'états .....	109
IV.6 Propriétés élastiques.....	111
IV.7 Propriétés mécaniques.....	112
IV.7.1 Module de cisaillement.....	112
IV.7.2 Module de Young.....	112
IV.7.3 Comportement ductile/fragile des matériaux.....	113
IV.7.4 Anisotropie des matériaux.....	114
IV.8 Propriétés optiques.....	114
IV.8.1 La fonction diélectrique.....	115
IV.8.2 Le coefficient d'absorption optique.....	116
IV.8.3 L'indice de Réfraction.....	117
IV.8.4 La réflectivité.....	118
IV.8.5 La fonction de perte d'énergie.....	119
IV.9 Propriétés thermoélectriques .....	120
IV.9.1 Le coefficient Seebeck.....	121
IV.9.2 Conductivité électrique.....	122
IV.9.3 Conductivité thermique.....	123
IV.9.4 Figure du mérite.....	123

IV.10 Conclusion .....	124
Références du chapitre .....	126
Conclusion générale .....	128

## Liste des figures :

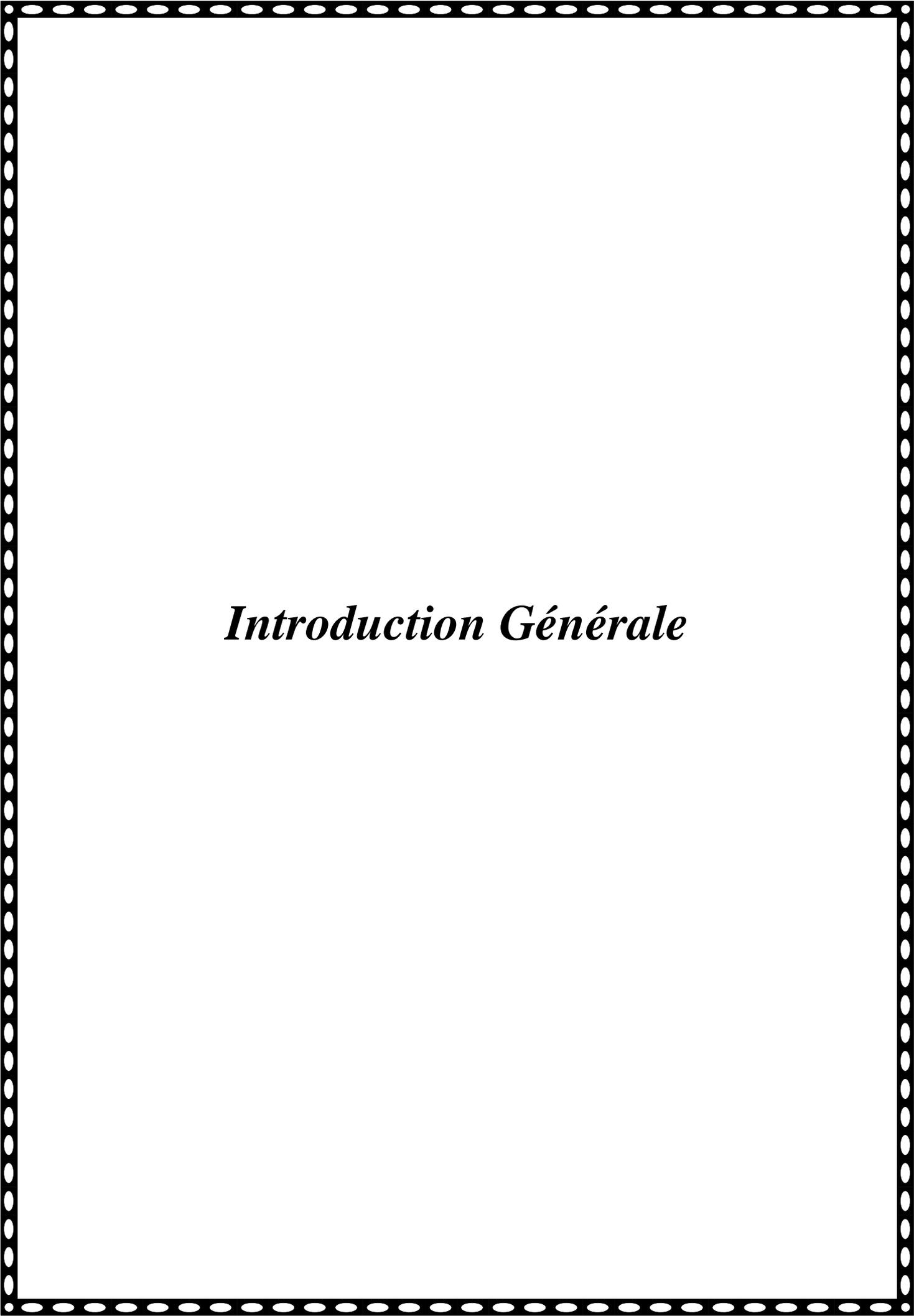
<b>Figure I.1 :</b> Représentation schématique d'un module thermoélectrique.....	6
<b>Figure I.2 :</b> Schéma descriptif de l'effet Seebeck.....	7
<b>Figure I.3 :</b> Schéma descriptif de l'effet Peltier.....	8
<b>Figure I.4 :</b> Schéma descriptif de l'effet Thomson.....	9
<b>Figure I.5 :</b> (a) Coefficient de performance d'un réfrigérateur thermoélectrique en fonction du rapport $T_f / T_c$ pour différentes valeurs de $Z_{np}T_m$ . (b) Rendement d'un générateur thermoélectrique en fonction du rapport $T_f/T_c$ pour différentes valeurs de $Z_{np}T_m$ .....	11
<b>Figure I.6 :</b> Evolution du coefficient Seebeck $S$ , de la conductivité électrique $\sigma$ , de la conductivité thermique $\kappa$ , et du facteur de mérite $ZT$ en fonction de la densité de porteurs $n$ ...	15
<b>Figure I.7 :</b> Structure cristalline des skutterudites.....	16
<b>Figure I.8 :</b> Structure cristallographique d'un clathrates de type I (a) et de type II (b).....	18
<b>Figure I.9 :</b> Structure cristalline des composés de type $A_{14}MP_{11}$ tel que $Yb_{14}MnSb_{11}$ . Les sphères rouges, bleue et verte représentent respectivement l'Yb, Sb et Mn.....	19
<b>Figure I.10 :</b> Structure cristalline (a) $Bi_2Te_3$ et (b) $AgPb_mSbTe_{m+2}$ .....	20
<b>Figure I.11 :</b> Structure cristalline des composés Heusler.....	21
<b>Figure I.12 :</b> Structure cristalline de composé pérovskite $ABX_3$ .....	22
<b>Figure I.13 :</b> Radio alimentée par module thermoélectrique utilisant la chaleur d'une lampe à pétrole .....	23
<b>Figure I.14 :</b> Biolite Camp stove .....	24
<b>Figure I.15 :</b> (a) Montre Thermique Seiko, (b) coupe transversale, (c) modules thermoélectriques, (d) schéma d'un module thermoélectrique (Source Seiko).....	24
<b>Figure I.16 :</b> Générateur thermoélectrique à radio-isotope pour des applications dans des nombreuses sondes spatiales de la NASA et le schéma de principe du générateur .....	25
<b>Figure I.17 :</b> Conception d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule (source BMW).....	26
<b>Figure I.18 :</b> Refroidissement à base de modules thermoélectriques : (a) glaciers, (b) siège automobile.....	27
<b>Figure II.1 :</b> Muffin-Tin" potential.....	42
<b>Figure II.2 :</b> L'organigramme des programmes du code wien2k.....	48

<b>Figure III.1 :</b> Structure cristalline d'halides perovskites doubles dans la phase cubique face centrée $A_2LiBiX_6$ ( $A= K, Rb, Cs$ , et $X= F, Cl, Br, I$ ).....	60
<b>Figure III.2 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites doubles $K_2LiBiX_6$ ( $X=F, Cl, Br$ et $I$ ).....	61
<b>Figure III.3 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites doubles $Rb_2LiBiX_6$ ( $X=F, Cl, Br$ et $I$ ).....	62
<b>Figure III.4 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites doubles $Cs_2LiBiX_6$ ( $X=F, Cl, Br$ et $I$ ).....	62
<b>Figure III.5 :</b> Structure de bandes et densité d'états totale (TDOS) des halides pérovskites doubles cubiques $K_2LiBiX_6$ ( $X=F, Cl, Br$ et $I$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBE.....	66
<b>Figure III.6 :</b> Structure de bandes et densité d'états totale (TDOS) des halides pérovskites doubles cubiques $Rb_2LiBiX_6$ ( $X=F, Cl, Br$ et $I$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBE.....	68
<b>Figure III.7 :</b> Structure de bandes et densité d'états totale (TDOS) des halides pérovskites doubles cubiques $Cs_2LiBiX_6$ ( $X=F, Cl, Br$ et $I$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBE.....	69
<b>Figure III.8 :</b> Densité d'états partielle (PDOS) des halides pérovskites doubles cubiques $K_2LiBiX_6$ ( $X=F, Cl, Br$ et $I$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBE.....	71
<b>Figure III.9 :</b> Densité d'états partielle (PDOS) des halides pérovskites doubles cubiques $Rb_2LiBiX_6$ ( $X=F, Cl, Br$ et $I$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBE.....	72
<b>Figure III.10 :</b> Densité d'états partielle (PDOS) des halides pérovskites doubles cubique $Cs_2LiBiX_6$ ( $X=F, Cl, Br$ et $I$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBE.....	74
<b>Figure III.11 :</b> Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour les halides pérovskites doubles $K_2LiBiX_6$ ( $X= F, Cl, Br, I$ ) calculées par GGA-PBE .....	81
<b>Figure III.12 :</b> Coefficients optiques de $K_2LiBiX_6$ ( $X = F, Cl, Br, I$ ) : a) coefficient d'absorption, b) indice de réfraction, c) coefficient de réflectivité et d) de perte d'énergie en utilisant la méthode GGA-PBE .....	84
<b>Figure III.13 :</b> Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour les halides pérovskites doubles $Rb_2LiBiX_6$ ( $X= F, Cl, Br, I$ ) calculées par GGA-PBE .....	85
<b>Figure III.14 :</b> Coefficients optiques de $Rb_2LiBiX_6$ ( $X = F, Cl, Br, I$ ) : a) coefficient d'absorption, b) indice de réfraction, c) coefficient de réflectivité et d) de perte d'énergie en utilisant la méthode GGA-PBE .....	87
<b>Figure III.15 :</b> Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour les halides pérovskites doubles $Cs_2LiBiX_6$ ( $X= F, Cl, Br, I$ ) calculées par GGA-PBE .....	88
<b>Figure III.16 :</b> Coefficients optiques de $Cs_2LiBiX_6$ ( $X = F, Cl, Br, I$ ) : a) coefficient d'absorption, b) indice de réfraction, c) coefficient de réflectivité et d) de perte d'énergie en utilisant la méthode GGA-PBE .....	90

<b>Figure III.17 :</b> Evolution du coefficient de Seebeck de $K_2LiBiX_6$ , $Rb_2LiBiX_6$ et $Cs_2LiBiX_6$ (X= F, Cl, Br, I) en fonction de la température.....	93
<b>Figure III.18 :</b> Evolution de la conductivité électrique de $K_2LiBiX_6$ , $Rb_2LiBiX_6$ et $Cs_2LiBiX_6$ (X= F, Cl, Br, I) en fonction de la température.....	95
<b>Figure III.19 :</b> Evolution de la conductivité thermique de $K_2LiBiX_6$ , $Rb_2LiBiX_6$ et $Cs_2LiBiX_6$ (X= F, Cl, Br, I) en fonction de la température.....	96
<b>Figure III.20 :</b> Evolution du facteur de mérite de $K_2LiBiX_6$ , $Rb_2LiBiX_6$ et $Cs_2LiBiX_6$ (X= F, Cl, Br, I) en fonction de la température .....	98
<b>Figure IV.1 :</b> Structure cristalline d'halides perovskites doubles dans la phase cubique face centrée $K_2BSbI_6$ (B= Li, Na et Ag).....	103
<b>Figure IV.2 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites doubles $K_2BSbI_6$ (B= Li, Na et Ag).....	105
<b>Figure IV.3 :</b> Structure de bandes et densité d'états totale (TDOS) des halides pérovskites doubles cubique $K_2BSbI_6$ (B= Li, Na et Ag) en utilisant l'approximation GGA-PBE.....	108
<b>Figure IV.4 :</b> Densité d'états partielle (PDOS) des halides pérovskites doubles cubique $K_2BSbI_6$ (B= Li, Na et Ag) en utilisant l'approximation GGA-PBE.....	110
<b>Figure IV.5 :</b> Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour des halides pérovskites doubles $K_2BSbI_6$ (B= Li, Na et Ag) calculées par l'approximation GGA-PBE.....	116
<b>Figure IV.6 :</b> Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des halides pérovskites $K_2BSbI_6$ (B= Li, Na et Ag) calculées par l'approximation GGA-PBE.....	117
<b>Figure IV.7 :</b> La variation de l'indice de réfraction des halides pérovskites doubles $K_2BSbI_6$ (B= Li, Na et Ag) calculées par l'approximation GGA-PBE.....	118
<b>Figure IV.8 :</b> Réflectivité des halides pérovskites doubles $K_2BSbI_6$ (B=Li, Na et Ag) calculées par l'approximation GGA-PBE.....	119
<b>Figure IV.9 :</b> La fonction perte d'énergie des halides pérovskites doubles $K_2BSbI_6$ (B=Li, Na et Ag) calculées par l'approximation GGA-PBE.....	120
<b>Figure IV.10 :</b> Evolution du coefficient de Seebeck les matériaux $K_2LiSbI_6$ , $K_2NaSbI_6$ et $K_2AgSbI_6$ en fonction de la température.....	121
<b>Figure IV.11 :</b> Evolution de la conductivité électrique les matériaux $K_2LiSbI_6$ , $K_2NaSbI_6$ et $K_2AgSbI_6$ en fonction de la température .....	122
<b>Figure IV.12 :</b> Evolution de la conductivité thermique les matériaux $K_2LiSbI_6$ , $K_2NaSbI_6$ et $K_2AgSbI_6$ en fonction de la température.....	123
<b>Figure IV.13 :</b> Evolution de la figure de mérite les matériaux $K_2LiSbI_6$ , $K_2NaSbI_6$ , et $K_2AgSbI_6$ en fonction de la température.....	124

## Liste des tableaux

<b>Tableau III.1</b> : Tableau périodique des composés halides pérovskites doubles $A_2BB'X_6$ .....	58
<b>Tableau III.2</b> : Les rayons atomiques des sphères muffin-tin ( $R_{MT}$ ) des composés $A_2LiBiX_6$ ( $A=K, Rb, Cs$ , et $X=F, Cl, Br, I$ ).....	59
<b>Tableau III.3</b> : paramètre de maille l'état d'équilibre(a), volume $(a.u)^3$ , module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'), pour les halides pérovskites doubles composés $A_2LiBiX_6$ ( $A= K, Rb, Cs$ , et $X= F, Cl, Br, I$ ).....	63
<b>Tableau III.4</b> : L'énergie de formation $E_f$ , facteur de tolérance $\tau_G$ calculé et la structure cristalline des composés $A_2LiBiX_6$ ( $A=Rb, Cs$ , et $X=F, Cl, Br, I$ ).....	65
<b>Tableau III.5</b> : Les constantes élastiques $C_{11}, C_{12}$ et $C_{44}$ , le module de compressibilité B, les valeurs sont en (GPa) pour les halides pérovskites doubles composés $A_2LiBiX_6$ ( $A= K, Rb, Cs$ , et $X= F, Cl, Br, I$ ).....	75
<b>Tableau III.6</b> : Module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson $\nu$ , pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ) en GPa, et rapport B/G pour les halides pérovskites doubles composés $A_2LiBiX_6$ ( $A=K, Rb, Cs, K$ , et $X=F, Cl, Br, I$ ).....	79
<b>Tableau III.7</b> : Fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ , indice de réfraction statique $n(0)$ , et coefficient de réflectivité statique R(0) pour des halides pérovskites doubles $A_2LiBiX_6$ ( $A= K, Rb, Cs$ , et $X= F, Cl, Br, I$ ) calculé par GGA-PBE.....	91
<b>Tableau IV.1</b> : Les rayons atomiques des sphères muffin-tin (RMT) des composés $K_2BSbX_6$ ( $B= Li, Na, Ag$ ).....	102
<b>Tableau IV.2</b> : Paramètre de maille à l'état d'équilibre(a), volume $(a.u)^3$ , module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'), pour des halides pérovskites doubles composés $K_2BSbI_6$ ( $B=Li, Na$ et $Ag$ ).....	105
<b>Tableau IV.3</b> : L'énergie de formation $E_f$ , facteur de tolérance $\tau_G$ calculé et la structure cristalline des composés $K_2BSbI_6$ ( $B=Li, Na$ et $Ag$ ).....	107
<b>Tableau IV.4</b> : Les constantes élastiques $C_{11}, C_{12}$ et $C_{44}$ , le module de compressibilité B, les valeurs sont en (GPa) pour les halides pérovskites doubles des composés $K_2BSbI_6$ ( $B= Li, Na$ , et $Ag$ ).....	111
<b>Tableau IV.5</b> : Module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson $\nu$ , pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ) en GPa, et rapport B/G pour les halides pérovskites doubles des composés $K_2BSbI_6$ ( $B= Li, Na$ et $Ag$ ).....	114
<b>Tableau IV.6</b> : fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ , indice de réfraction statique $n(0)$ , et coefficient de réflectivité statique R(0) pour les halides pérovskites doubles $K_2BSbI_6$ ( $B= Li, Na$ et $Ag$ ) calculées par l'approximation GGA-PBE.....	120



# *Introduction Générale*

## *Introduction Générale*

De nos jours, les sources d'énergie primaires proviennent des combustibles fossiles, dont les réserves s'épuisent à une grande vitesse prévisionnellement vers l'année 2030, l'augmentation de la demande mondiale en énergie est estimée à 40 %, la production d'énergie étant seule responsable des 2/3 des émissions totales de gaz à effet de serre. Couplée à une production d'énergie fortement dépendante des combustibles fossiles à hauteur de 80% [1], cette situation entraîne une augmentation de 50% des émissions de CO<sub>2</sub> et un réchauffement climatique potentiellement extrême de 6°C, une situation insoutenable même à court terme. Réduire la consommation de combustibles fossiles devient donc la préoccupation principale de la politique énergétique [2, 3]. Pour cette raison les préoccupations énergétiques mondiales ont ravivé l'intérêt pour les énergies renouvelables telles que (le photovoltaïque, l'éolienne, la thermoélectricité...etc).

La thermoélectricité dans le cadre des avancées en énergies renouvelables. La thermoélectricité offre la possibilité d'exploiter la chaleur gaspillée par divers systèmes. Par exemple, la réutilisation de la chaleur récupérée dans les pots d'échappement des voitures ou les cheminées industrielles pourrait faciliter la production d'électricité propre et rentable. Dans le domaine automobile, doubler l'efficacité des modules thermoélectriques pourrait alimenter suffisamment les véhicules, remplaçant ainsi le besoin d'un alternateur et prolongeant par conséquent leur durée de vie. Ainsi, la conversion thermoélectrique se positionne comme un pilier des temps modernes, exigeant l'utilisation de matériaux spécifiques possédant des propriétés thermoélectriques. Le développement de la recherche en thermoélectricité est traversé par trois périodes principales. La première (de 1821 aux années 1950) est marquée par les découvertes des trois principaux effets majeurs de la thermoélectricité (Seebeck, Peltier et Thomson).

Les générateurs thermoélectriques (TEG) offrent la possibilité d'utiliser l'énergie dissipée sous forme de chaleur. On estime cette quantité à 520 millions de tonnes équivalent pétrole (Mtep) [1] pour l'industrie lourde et le transport en Europe. Ainsi, les systèmes de récupération des pertes d'énergie au moyen de convertisseurs thermoélectriques peuvent constituer une source d'énergie verte dans le mix énergétique de demain. Les TEG sont des dispositifs compacts, fixes et autonomes qui transforment l'énergie thermique en énergie électrique. Ils se composent de l'assemblage de plusieurs paires de semi-conducteurs de type n et p, connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle.

Les matériaux thermoélectriques sont vus comme des postulants essentiels pour la génération d'énergie et peuvent servir de source alternative pour résoudre la crise énergétique croissante. De bons matériaux à la fabrication de dispositifs thermoélectriques sont des semi-conducteurs ou un semi-métal efficace à certaines gammes de températures. Le développement des matériaux TE a débuté avec des semi-conducteurs simples tels que SiGe, InSb ou encore PbTe [4, 5] avant d'aboutir à des matériaux plus complexes tels que les alliages demi-Heusler [6], les skuttérudites [7-9] et les phases de Zintl [10]. Les provskites sont parmi les meilleurs matériaux utilisés dans la construction des générateurs thermoélectriques en raison de leur très faible conductivité thermique, de leur grande mobilité des porteurs de charge et de leur coefficient Seebeck élevé, ainsi que de leur faible toxicité, de leur facilité de synthèse [11].

Les méthodes de modélisation et simulation sont des méthodes privilégiées pour étudier les matériaux à l'échelle atomique, en raison de la progression rapide de l'informatique, elles facilitent ainsi une compréhension fondamentale de la structure électronique et la prédiction de nouveaux matériaux ou alliages dont les propriétés sont importants.

Les méthodes de premiers principes dites «**ab-initio**», sont parmi les méthodes de modélisation et simulation, fondées sur la théorie quantique fondamentale, qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques, thermoélectriques... des matériaux. Elles se positionnent également comme une méthode privilégiée dans l'analyse de certains phénomènes difficiles voire impossibles à déterminer expérimentalement. Parfois, elles ont réussi à remplacer des expériences extrêmement onéreuses, voire inatteignables en laboratoire. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [12], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP- LAPW (full potential Linearized augmented plane wave) est l'une des plus puissantes, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans cette thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques et thermoélectriques des halides pérovskites doubles  $A_2LiBiX_6$  ( $A = K,$

Rb, Cs , et X= F, Cl, Br, I) et l'étude des composés  $K_2BSbX_6$  (B= Li, Na et Ag) en utilisant les méthodes du premier principe il a été réalisé par la méthode des ondes planes linéairement augmentées sous un potentiel complet (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave « FP-LAPW »), implémentée dans le code de calcul Wien2k. Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Enzerhof (GGA-PBE).

Ce manuscrit de thèse est organisé en quatre chapitres comme suit :

- **Le premier chapitre** présente les différents effets thermoélectriques ; les matériaux thermoélectriques ainsi que les applications thermoélectrique.
- **Le deuxième chapitre** résume les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec ses principes théoriques. Et nous traitons les différentes méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de transport de Boltzmann utilisée pour le calcul des propriétés étudiées.
- **Le troisième chapitre** est consacré pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques et thermoélectrique des halides pérovskites doubles  $A_2LiBiX_6$  (A= K, Rb, Cs , et X= F, Cl, Br, I).
- **Dans le quatrième chapitre** nous étudions les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques et thermoélectriques des halides pérovskites doubles  $K_2BSbX_6$  (B= Li, Na et Ag).

Enfin, cette étude se termine par une conclusion générale qui résume les principales conclusions et bases établies.

## Références

- [1] B. Zoulikha, Optimisation des performances thermoélectriques des composées Skutterudites. 2021. Thèse de doctorat, Université Mustapha Stambouli, Mascara.
- [2] Y. Xiao et L.D. Zhao. Seeking new, highly effective thermoelectrics. *Science*, 2020, vol. 367, no 6483, p. 1196-1197.
- [3] X. Shi et L. Chen. Thermoelectric materials step up. *Nature materials*, 2016, vol. 15, no 7, p. 691-692.
- [4] C. Wood. Materials for thermoelectric energy conversion. *Reports on progress in physics*, 1988, vol. 51, no 4, p. 459.
- [5] H. J. Goldsmid et R. W. Douglas. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *British Journal of Applied Physics*, 1954, vol. 5, no 11, p. 386.
- [6] F. G. Aliev et al. Narrow band in the intermetallic compounds  $MNiSn$  ( $M=Ti, Zr, Hf$ ). *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1990, vol. 80, p. 353-357.
- [7] G. A. Slack et V. G. Tsoukala. Some properties of semiconducting  $IrSb_3$ . *Journal of Applied Physics*, 1994, vol. 76, no 3, p. 1665-1671.
- [8] B. C. Sales et al. Filled Skutterudite Antimonides : A New Class of Thermoelectric Materials. *Science*, 1996, vol. 272, no 5266, p. 1325-1328.
- [9] M. Rull-Bravo et al. Skutterudites as thermoelectric materials: revisited. *Rsc Advances*, 2015, vol. 5, no 52, p. 41653-41667.
- [10] C. Chen et al. Zintl-phase  $Eu_2ZnSb_2$  : A promising thermoelectric material with ultralow thermal conductivity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, vol. 116, no 8, p. 2831-2836.
- [11] P. A. Finn et al. Thermoelectric Materials: Current status and Future Challenges. *Frontiers in electronic materials*, 2021, vol. 1, p. 677845.
- [12] P. Hohenberg et W. J. P. R Kohn. Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 1964, vol. 136, no 1964, p. B864.

# *Chapitre I*

## *Généralités sur la thermoélectricité*

## I.1 Introduction

Les matériaux thermoélectriques ont attiré une grande attention depuis de nombreux siècles. L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Les matériaux thermoélectriques permettent de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (application de réfrigération). Le besoin mondial en sources d'énergie alternatives a ravivé l'intérêt pour les applications commerciales et le développement de matériaux thermoélectriques peu coûteux et respectueux de l'environnement.

Ce chapitre donnera d'abord une généralité sur la thermoélectricité en termes historiques et les effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier, Thomson). Nous avons cité les différentes performances et interdépendance des grandeurs pouvant intervenir dans l'optimisation des matériaux thermoélectriques (facteur de mérite, Le coefficient Seebeck, conductivité électrique et thermique), ainsi Une classification des matériaux thermoélectrique et les applications thermoélectriques.

## I.2 Historique

La thermoélectricité a connu deux grandes durées de développement. La première de 1821 à 1851 et la seconde de la fin des années 1930 au début des années 1960.

- ❖ **1821** : Le physicien allemand Thomas Johann Seebeck découvre le premier effet thermoélectrique [1]. qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes liés par des jonctions à leurs extrémités et soumis à un gradient thermique [1].
- ❖ **1834** : Le deuxième effet thermoélectrique a été découvert par le physicien français Jean Peltier [2]. En fait le phénomène inverse de l'effet Seebeck.
- ❖ **1851** : Le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) relie les effets Seebeck et Peltier [3] et a décrit leur corrélation
- ❖ **1911** : Le scientifique Allemand Edmund Altenkirch a montré que les bons matériaux thermoélectriques [4] doivent avoir un fort coefficient Seebeck, une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique
- ❖ **1954** : Le professeur Julian Goldsmid a été le premier à identifier le Tellure de Bismuth comme matériau pour la réfrigération thermoélectrique et a prouvé que Des refroidisseurs thermoélectriques pouvaient atteindre zéro degré Celsius [5].

- ❖ **1957** : le chercheur russe Abram Ioffe découvre que les semi-conducteurs dopés trouvent les meilleurs candidats pour être des matériaux thermoélectriques [6].
- ❖ **1995** : le chercheur Glenn Slack [7] a introduit de nouveaux critères pour choisir un bon matériau thermoélectrique et a développé le concept « Phonon Glass Electron Crystal » [7]. Ce matériau doit posséder les propriétés thermiques d'un verre et les propriétés électriques d'un cristal.

### I.3 Les modules thermoélectriques

Un module thermoélectrique est un dispositif qui consomme une quantité d'énergie thermique pour produire de l'électricité. Il est formé de semi-conducteurs comprenant des éléments de type n (contenant des électrons libres) et de type p (contenant des trous libres), disposés en parallèle sur le plan thermique et en série sur le plan électrique (Figure I.1). La partie supérieure du module, qui a une tendance au refroidissement, peut absorber de la chaleur provenant d'une source chaude, à une température  $T$  donnée. La face inférieure, présentant une tendance à s'échauffer, peut émettre de la chaleur à la température  $T_c$  de la source froide. La jonction entre les éléments de type n et p du côté de la source chaude est réalisée par le biais d'une plaque conductrice, habituellement en cuivre [8].

La plupart des modules thermoélectriques ont une structure tridimensionnelle (3D). Cette conception offre une efficacité accrue dans le maintien ou l'exploitation d'un gradient de température par rapport à une configuration bidimensionnelle (2D) où les jonctions en série des thermocouples seraient alignées le long du support [9].

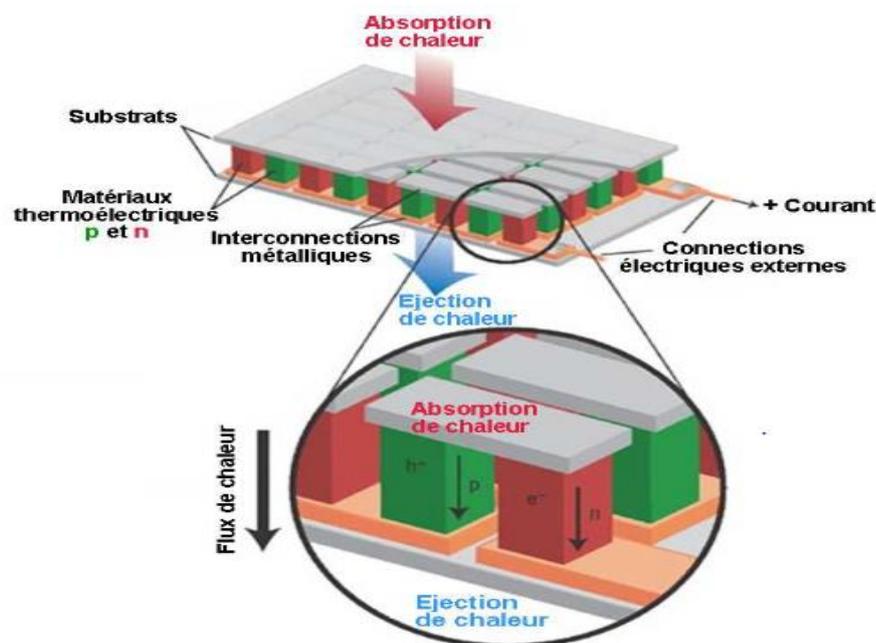


Figure I.1 : Représentation schématique d'un module thermoélectrique [10].

## I.4 Les effets thermoélectriques

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique qui consiste en la conversion directe d'une énergie thermique en électricité, et inversement convertir une tension électrique en énergie thermique. Il existe trois effets thermoélectriques :

### I.4.1 Effet Seebeck

Le premier des effets à être découvert est l'effet Seebeck, c'est deux matériaux conducteurs A et B de nature différente reliés entre eux par deux jonctions électriquement en série sont soumises à un gradient de température ( $\Delta T = T_2 - T_1 > 0$ ) en parallèle. C'est-à-dire où le flux de chaleur est également reparti entre les deux matériaux A et B. Une différence de potentiel électrique ( $\Delta V = V_2 - V_1$ ) apparaît entre les deux jonctions froide et chaude dans ce montage électrique qu'on nomme thermocouple (Figure I.2). La relation entre la différence de potentiel électrique mesurée et la différence de température appliquée est définie par l'équation suivante :

$$S = \alpha_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad \text{I.1}$$

Avec  $\alpha_{AB}$  et  $S$  les coefficients Seebeck (ou pouvoirs thermoélectriques absolus) .

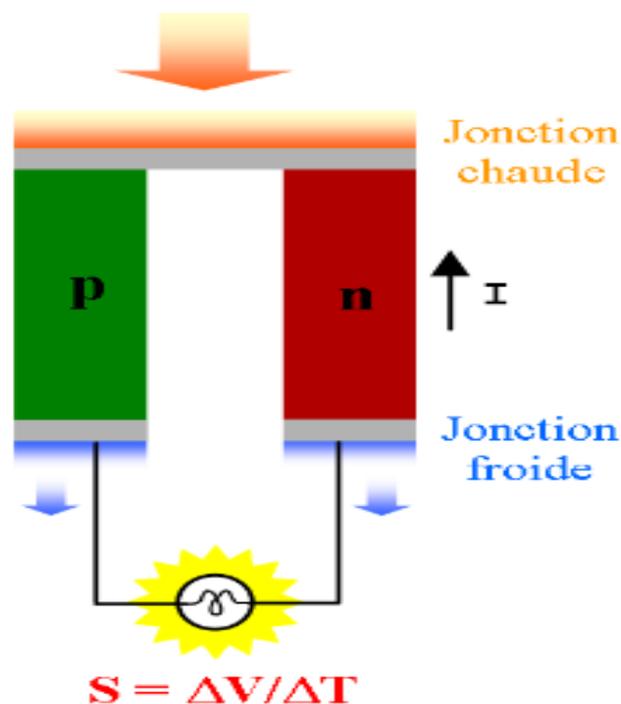


Figure I.2 : Schéma descriptif de l'effet Seebeck [11].

Le coefficient Seebeck a la particularité d'être positif ou négatif selon la nature des porteurs de charge majoritaires du matériau. Si  $S < 0$ , cela indique que les porteurs majoritaires sont des

électrons, et le matériau est classé de type n. En revanche, si  $S > 0$ , les porteurs majoritaires sont des trous, et le matériau est classé de type p.

Cet effet est à la source des applications de mesures de températures par thermocouples et de générations d'électricité.

### I.4.2 Effet Peltier

L'effet Peltier est un phénomène physique de transfert de chaleur en présence d'un courant électrique, qui fut identifié en 1834 par le physicien français Jean-Charles Athanase Peltier. Le principe implique à imposer un courant électrique  $I$  à des matériaux thermoélectriques A et B, qui sont reliés par deux jonctions. Cela provoque la génération de chaleur  $Q$  à une jonction et l'absorption de chaleur à l'autre jonction. Le coefficient Peltier  $\pi_{AB}$ , est défini comme le rapport entre la chaleur émise sur le courant, comme exprimé dans l'équation (I.2) :

$$\pi_{AB} = \frac{Q}{I} \quad \text{I.2}$$

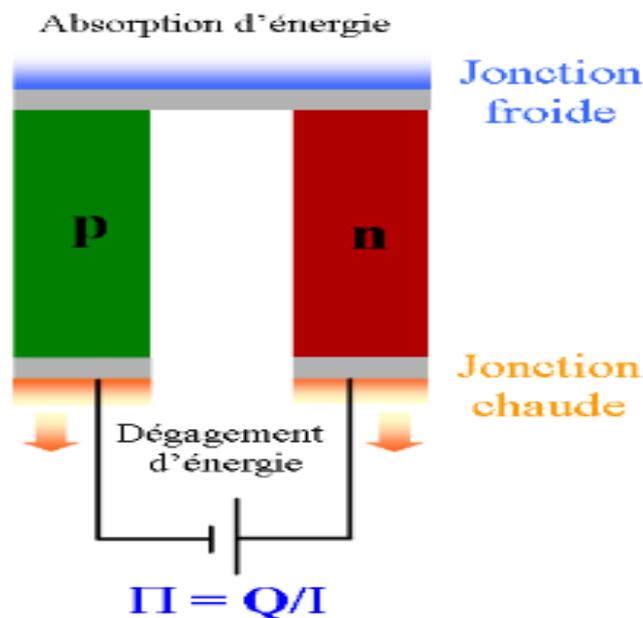


Figure I.3 : Schéma descriptif de l'effet Peltier [11]

L'effet Peltier est lié au transport d'entropie par les porteurs de charge (électrons ou trous) à l'intérieur du matériau. En conséquence, lorsqu'il y a libération de chaleur à une jonction A et absorption à l'autre jonction B, cela est dû au fait que les porteurs de charge gagnent de l'entropie lorsqu'ils passent d'un matériau à un autre via la jonction A (absorption de chaleur), tandis qu'ils

en perdent via la jonction B (libération de chaleur). Cet effet est utilisé pour le refroidissement dans certaines applications [12].

### I.4.3 L'effet Thomson

Le troisième effet thermoélectrique est l'effet Thomson découvert en 1851 par William Thomson (Lord Kelvin) [3]. Cet effet décrit la relation existante entre le courant électrique et le flux de chaleur dans le même matériau thermoélectrique. Cette correspondance est mise en évidence lorsqu'une densité de courant électrique  $J$  passe par un conducteur soumis à un gradient de température  $dT_{(x)}/dx$ [3]. Il se crée le long des parois de ce dernier des échanges de chaleur ( $Q$ ) avec le milieu ambiant. L'échange de chaleur à chaque tranche du matériau s'exprime ainsi:

$$Q = \tau \cdot J \cdot \frac{dT_{(x)}}{dx} \tag{I.3}$$

Où  $x$  est la coordonnée spatiale et  $\tau$  est le coefficient Thomson du matériau en  $V \cdot K^{-1}$ . Comme décrit dans la Figure I.4. Le matériau absorbe de la chaleur lorsque le courant électrique et le gradient de température sont dans l'inverse sens et avec un coefficient de Thomson négatif ( $\tau < 0$ ) et un dégagement de chaleur quand le courant électrique et le gradient de température sont dans le même sens et avec un coefficient de Thomson positive ( $\tau > 0$ )

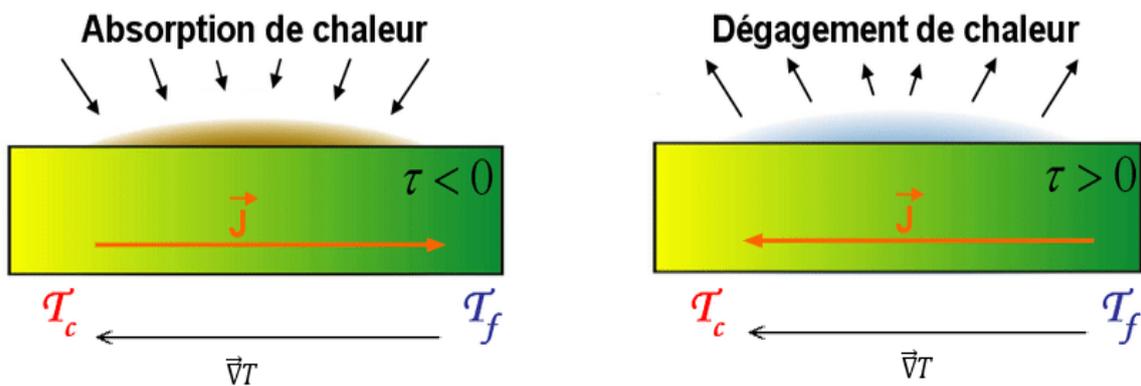


Figure I.4 : Schéma descriptif de l'effet Thomson [13].

Lord Kelvin a montré qu'il existe un lien entre les effets Seebeck, Peltier et Thomson et a établi les relations suivantes entre  $S_{AB}$ ,  $\Pi_{AB}$ , et  $\tau$  [14] :

$$\Pi_{AB} = S_{AB} \cdot T \tag{I.4}$$

$$\tau_A - \tau_B = T \cdot \frac{dS_{AB}}{dT} \tag{I.5}$$

## I.5 Performances et interdépendance des grandeurs

### I.5.1 le facteur de mérite ZT

Les effets thermoélectriques ont été exposés dans la partie précédente, il est possible d'identifier l'impact de certaines propriétés. Selon l'équation 3, à une différence de température donnée, la différence de potentiel sera d'autant plus significative que le coefficient Seebeck l'est également. De supplément, la possibilité d'établir un fort gradient de température à l'intérieur du matériau n'est possible que si la conductivité thermique est faible. Finalement, il est également intéressant de disposer d'une bonne conductivité électrique pour accroître le courant engendré par la différence de température. C'est en se fondant sur ces trois caractéristiques de transport qu'au milieu du XXème siècle, le physicien russe A. Ioffe a introduit le concept de "paramètre de qualité thermoélectrique", aujourd'hui connu sous le nom de "facteur de mérite thermoélectrique" ZT, une grandeur adimensionnelle définie par la relation suivante [15,16] :

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{k} T \quad \text{I. 6}$$

Avec  $\sigma$  la conductivité électrique, S le coefficient Seebeck, k la conductivité thermique, T la température absolue et  $\sigma S^2$  est appelée le facteur de puissance.

La performance d'un dispositif thermoélectrique est définie de la même manière que celle des machines diathermes. Il est possible de définir un coefficient de performance (C.O.P.) et un rendement  $\eta$  lorsque le thermocouple est configuré pour la réfrigération et la génération, respectivement. Le C.O.P. est défini par le rapport entre la quantité de chaleur absorbée du côté froid et la quantité de travail fournie par la source électrique externe, tandis que le rendement est égal au rapport entre l'énergie électrique qui peut être généré dans la charge externe et la quantité de chaleur qui doit être fournie du côté chaud, d'obtenir l'expression du rendement  $\eta$  et du C.O.P [17]

$$\eta = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + Z_{pn} T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{pn} T_m} + \frac{T_f}{T_c}} \quad \text{I. 7}$$

$$\text{C. O. P} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + Z_{pn} T_m} + \frac{T_f}{T_c}}{\sqrt{1 + Z_{pn} T_m} - 1} \quad \text{I. 8}$$

Où  $T_f$  est la température de la source froide,  $T_c$  est la température de la source chaude,  $T_m$  la moyenne des deux températures précédentes défini par :

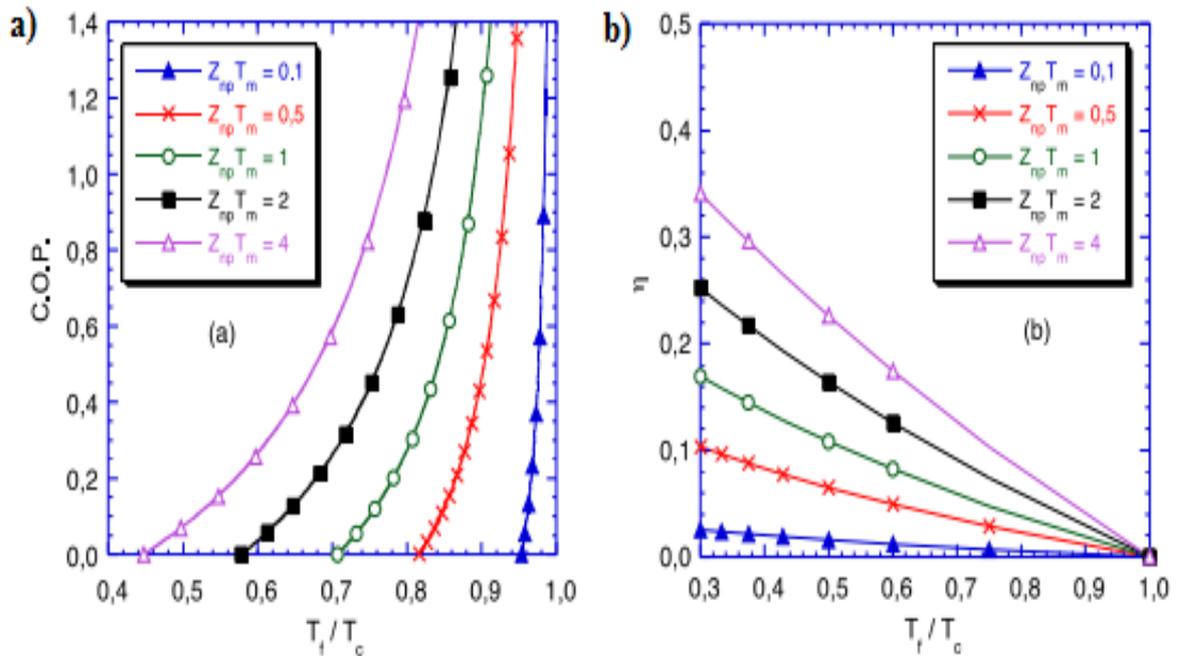
$$T_m = \frac{T_c + T_f}{2} \quad \text{I. 9}$$

Et  $Z_{np}$  représente le coefficient de performance de la paire (n, p) exprimé en  $K^{-1}$ . Ce facteur dépend uniquement des propriétés de transport des matériaux constituant les deux branches n et p.

$$Z_{pn} = \frac{(S_n + S_p)^2}{[\sqrt{\rho_n k_n} + \sqrt{\rho_p k_p}]^2} \quad \text{I. 10}$$

Avec  $\rho$  et  $k$  représentent respectivement la résistivité électrique et la conductivité thermique.

Tel que pour toute machine diatherme, les formulations d'un coefficient de performance C.O.P et du rendement  $\eta$  démontrent que les performances des modules thermoélectriques sont restreintes par celles d'une machine idéale de Carnot (pour un  $ZT$  à la limite infinie) [18]. Il est aussi notable que ces deux coefficients dépendent des caractéristiques des matériaux que par le biais du paramètre  $Z_{np}$ . C'est le produit  $Z_{np}T_m$ , désigné sous le nom de coefficient de mérite sans dimension du couple, qui établit la performance d'un dispositif thermoélectrique.



**Figure 1.5 :** (a) Coefficient de performance d'un réfrigérateur thermoélectrique en fonction du rapport  $T_f/T_c$  pour différentes valeurs de  $Z_{np}T_m$ . (b) Rendement d'un générateur thermoélectrique en fonction du rapport  $T_f/T_c$  pour différentes valeurs de  $Z_{np}T_m$  [19].

La Figure I.5 représente l'impact du facteur  $Z_{np}T_m$  sur (a) le C.O.P et (b) le rendement  $\eta$  en fonction du rapport  $T_f/T_c$ . On remarque que, dans les deux cas, un  $Z_{np}T_m$  élevé signifiera des performances supérieures : en ce qui concerne la réfrigération, un  $Z_{np}T_m$  élevé permettra d'obtenir un C.O.P plus élevé à  $T_f/T_c$  constant, alors que dans le cas de la génération, c'est le rendement qui sera plus haut toujours à  $T_f/T_c$  constant. À l'inverse, dans les deux cas, un  $Z_{np}T_m$  plus élevé peut aussi permettre de maintenir les mêmes performances avec une différence de température engendrée plus importante pour la réfrigération, mais avec une différence de température disponible plus faible pour la génération.

### I.5.2 Le coefficient Seebeck S

Le coefficient Seebeck (S) est défini comme le rapport entre la tension générée à l'application d'un gradient thermique dans un matériau par rapport à ce même gradient thermique. En général, ce coefficient s'exprime en  $\mu\text{V/K}$  pour des matériaux semi-conducteurs et est défini par l'équation suivante pour des semi-conducteurs dégénérés selon le modèle de Boltzmann [10] :

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{I. 11}$$

Où  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $e$  la charge élémentaire,  $h$  la constante de Planck,  $T$  la température,  $m^*$  la masse effective de la charge, et  $n$  la concentration de porteurs.

Il découle de l'équation précédente, pour une température et un type de charge donnés, le coefficient est en relation inversement proportionnelle à la concentration de porteurs.

$$S \propto \frac{m^*}{n^{\frac{2}{3}}} \quad \text{I. 12}$$

Pour cette cause, afin de maximiser le coefficient Seebeck, il est nécessaire de réduire la concentration de porteurs de charges dans le matériau. C'est la raison pour laquelle les semi-conducteurs présentent des coefficients plus élevés que les métaux ( $n_{\text{semi-conducteurs}} < n_{\text{métaux}}$ ). On peut également augmenter la masse effective pour élever le coefficient Seebeck.

### I.5.3 La conductivité électrique $\sigma$

La conductivité électrique mesure la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique et est l'inverse de la résistivité électrique  $\rho$ . Cette grandeur s'exprime en S/m et est déterminée par l'équation suivant [20] :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \sigma e \mu \quad \text{I. 13}$$

Où  $\mu$  la mobilité des porteurs de charge,  $e$  la charge de l'électron

La mobilité  $\mu$  est donné en  $\text{m}^2/\text{V.s}$  et dépend de la charge élémentaire, de la masse effective  $m^*$  et du temps moyen  $\tau$  entre deux collisions de charges selon la relation suivant :

$$\mu = \frac{\tau e}{m^*} \quad \text{I. 14}$$

La concentration des porteurs est donné par :

$$n = N_0 \exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right) \quad \text{I. 15}$$

Où  $N_0$  est le nombre d'états possibles par unité de volume et  $E_G$  est la largeur de la bande interdite du semi-conducteur

Il existe deux principales approches pour améliorer la conductivité électrique, La première consiste à augmenter la concentration de porteurs de charge (par exemple en diminuant la largeur de la bande interdite) La seconde approche en augmentant la mobilité. Cependant, ces deux approches sont contradictoires avec l'amélioration du coefficient Seebeck.

### I.5.4 La conductivité thermique $k$

La conductivité thermique est la capacité d'un matériau à transférer de la chaleur en réponse à un gradient thermique. Ce transfert de chaleur est permis grâce à deux contributions : la conductivité thermique électronique, qui est obtenue par déplacement de charges, et la conductivité thermique du réseau, qui est obtenue par des vibrations du réseau également appelées phonons. La conductivité thermique  $k$  est la somme de ces deux contributions [20] :

$$k = k_e + k_r \quad \text{I. 16}$$

Avec  $k_e$  et  $k_r$  les conductivités thermiques électronique et de réseau, respectivement.

### I.5.4.1 La conductivité thermique électronique $k_e$

Lorsque les porteurs traversent le matériau et portent de l'énergie électrique, ils transportent aussi la chaleur. La conductivité thermique due aux porteurs peut être une caractéristique importante, en singulier pour les semi-conducteurs fortement dopés. La conductivité thermique électronique est reliée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz [21] selon la relation suivante :

$$k_e = L_0 \sigma T = \sigma e \mu L_0 T \quad \text{I. 17}$$

Où  $L_0$  est une constante appelée nombre de Lorenz exprimé en  $V^2.K^{-2}$ . Pour un gaz d'électrons libres, ce nombre est égal à [22] :

$$L_0 = \frac{1}{3} \left( \frac{\pi k_B}{e} \right)^2 = 2,45 \times 10^{-8} (V/K)^2 \quad \text{I. 18}$$

La dernière équation met en évidence la dépendance de la conductivité thermique électronique à la concentration de porteurs de charge. Il est important de noter que cette conductivité thermique et la conductivité électrique augmentent ou diminuent toutes deux en fonction des variations de la concentration de porteurs. Cependant, ces deux grandeurs agissent de manière opposée sur le facteur de mérite thermoélectrique ( $ZT$ )

### I.5.4.2 La conductivité thermique du réseau $k_r$

Pour sa part, la conductivité thermique due aux réseaux (phonons)  $k_r$  est donnée par l'expression :

$$k_r = \frac{C v_s l_{ph}}{3} \quad \text{I. 19}$$

Avec  $C$  est la chaleur spécifique des phonons par unité de volume,  $v_s$  est la vitesse moyenne des phonons et  $l_{ph}$  est le libre parcours moyen des phonons.

Cette composante de la conductivité thermique ne dépend pas de la concentration de porteurs de charge, mais elle est influencée par plusieurs facteurs tels que la structure cristalline et les paramètres du réseau [23]. Par conséquent, elle peut être modifiée sans affecter le facteur de puissance. Il est important de noter que la plus grande partie de la chaleur est transportée par les phonons acoustiques, qui jouent un rôle essentiel dans le transfert de chaleur à l'échelle microscopique du matériau.

## I.6 Optimisation des matériaux thermoélectriques

La sélection des meilleurs matériaux thermoélectriques (TE) passe par la recherche de matériaux ayant le facteur de mérite  $ZT$  élevé, et ce, dans un intervalle de température le plus large possible et présentant des valeurs de  $ZT$  supérieures ou égales à 1. Mais également les matériaux thermoélectriques (TE) doivent avoir un coefficient Seebeck élevé pour obtenir la tension requise, une conductivité électrique importante pour minimiser le bruit thermique, et une faible conductivité thermique pour réduire les pertes chaleur des jonctions du thermocouple [24]. Effectivement, les trois propriétés de transport impliquées dans la définition du  $ZT$  ne sont pas autonomes les unes des autres mais dépendent en réalité de la concentration de porteurs de charge  $n$ , comme illustré sur la Figure I.6 où sont schématiquement représentées les variations de  $ZT$ ,  $S$ ,  $\sigma$  et  $\kappa$  en fonction de la concentration des porteurs  $n$  à température 300 K. On remarque sur cette figure bien que l'augmentation de la concentration de porteurs permette d'obtenir une conductivité électrique élevée, cela s'accompagnera également d'une diminution du coefficient Seebeck et d'une augmentation de la conductivité thermique. D'autre part, on peut observer que les facteurs de mérite les plus intéressants sont obtenus dans la région de concentration de porteurs comprise entre  $10^{19}$  et  $10^{20}$  porteurs/cm<sup>3</sup>. Cette région concerne les semi-conducteurs fortement dopés [9].

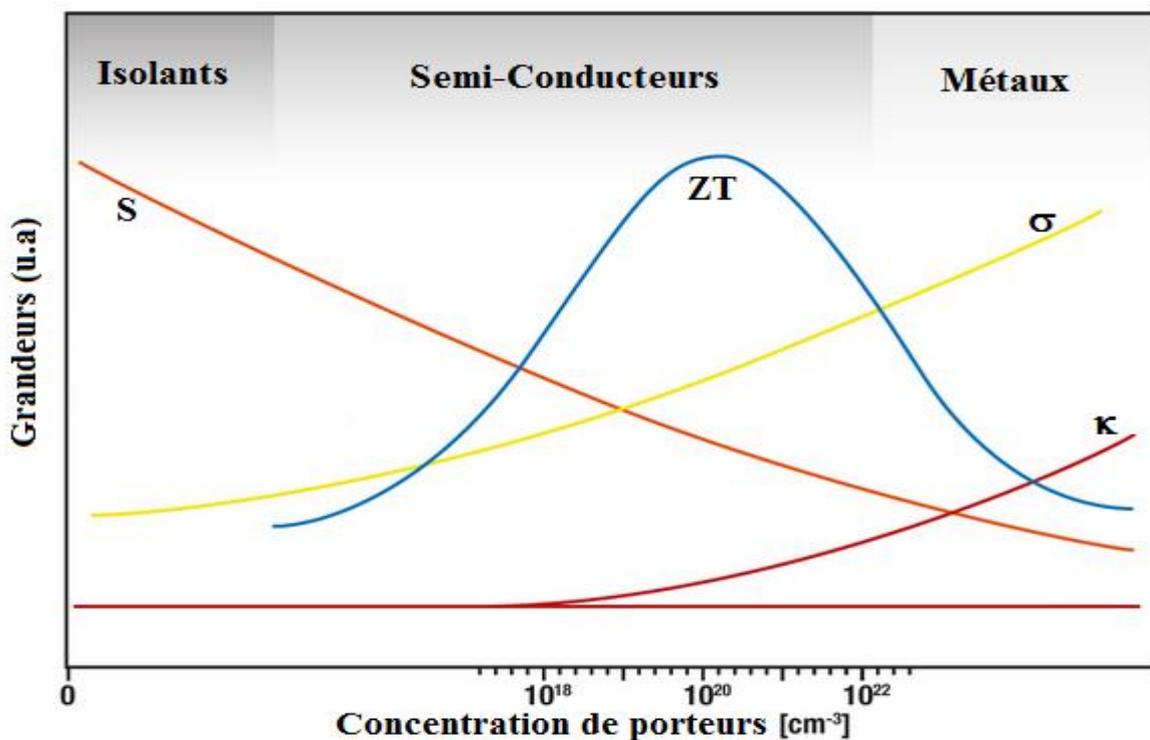


Figure I.6 : Evolution du coefficient Seebeck  $S$ , de la conductivité électrique  $\sigma$ , de la conductivité thermique  $\kappa$ , et du facteur de mérite  $ZT$  en fonction de la densité de porteurs  $n$  [25]

## I.7 Les matériaux thermoélectriques

Comme indiqué par Slack [7], un bon matériau thermoélectrique doit avoir un comportement suivant le concept de PGEC (Phonon-Glass and Electron-Crystal), c'est à dire avoir la conductivité thermique d'un verre et la conductivité électrique d'un bon conducteur. Pour atteindre ce comportement, les matériaux TE semi-conducteurs doivent : établir des structures cristallines complexes, avoir des atomes faiblement liés au réseau, avoir un réseau formé d'éléments lourds et avoir des lacunes ou des vacillations de masse considérables au sein du réseau [26]. Dans ce sens plusieurs familles de matériaux TE sont déterminées et étudiées.

### I.7.1 Les skutterudites

En 1928, le professeur Oftedal [27] a identifié que Les skutterudites sont l'un des types de composés révélés prometteurs pour la thermoélectricité [28]. Le nom "skutterudites" trouve son origine dans la région de 'Skutterud' en Norvège où le composé  $\text{CoAs}_3$  utilisé comme source de cobalt est abondant [28]. Les skutterudites rassemblent des composés binaires la formule chimique  $\text{MX}_3$  où M est un atome de métal de transition du groupe VIII ou IX comme le cobalt (Co), le rhodium (Rh) ou l'iridium (Ir)...etc) et X un atome de type pnitogène comme phosphore (P), arsenic (As) et antimoine (Sb). Ces matières peuvent aussi se rencontrer sous la forme  $\text{MX}_6$  ou  $\text{M}_4\text{X}_{12}$  avec une structure cubique renfermant deux manques par maille (Figure I.7). En 1977, Jeitschko et Braun [29] ont exposé qu'il est possible l'insertion d'une terre rare dans le site 2a de la skutterudite binaire (entre les octaèdres  $\text{MX}_6$ ) afin de créer une skutterudite ternaire de nature « skutterudite remplie ». La formule générale illustrant les skutterudites remplis est  $\text{R}_y\text{M}_4\text{X}_{12}$  ( $y \sim 1$ ), où R représente l'élément incorporé, lequel est un ion électropositif ( $\text{R}^+$ ) donneur d'électrons.

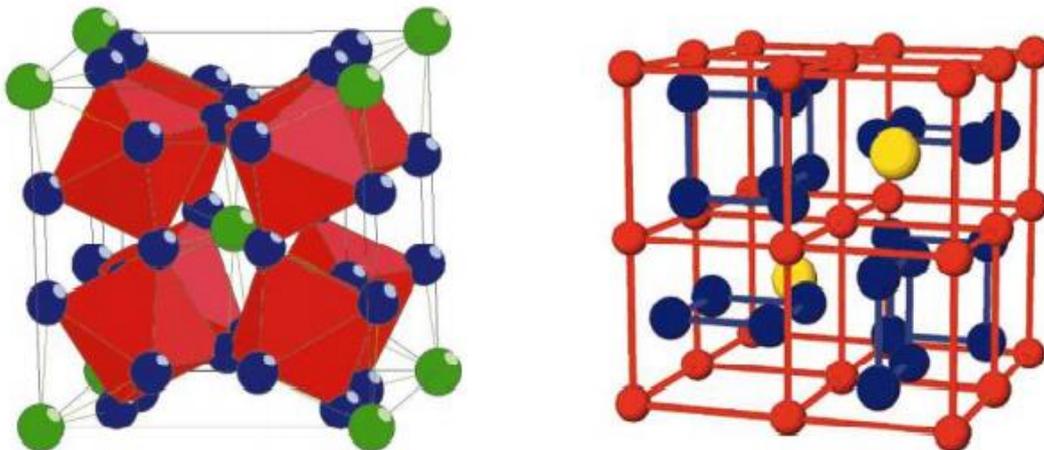


Figure I.7 : Structure cristalline des skutterudites [28]

De plus, La conductivité thermique due au réseau d'une skutterudite non remplie comme  $\text{CoSb}_3$  est assez élevée, atteignant environ  $10 \text{ W/m.K}$  à température ambiante [28], causant ainsi une détérioration importante de ses performances thermoélectriques. Dans l'objectif de minimiser au maximum cette composante, de nombreuses études ont été conduites sur des skutterudites binaires de type n, remplies ou partiellement remplies par des terres rares. L'utilisation d'éléments terres rares comme La, Ce ou Sm résulte en une diminution significative de conductivité thermique réseau : dans le cas des ions  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{3+}$  la diminution constatée est d'environ de 60 % pour un remplissage complet [30]. L'association d'excellentes propriétés électroniques et de conductivités thermiques de réseau très faibles confère aux skutterudites remplies un statut de matériaux thermoélectriques exceptionnels pour les applications de production d'énergie. Cette famille permet d'obtenir des facteurs de mérite (ZT) supérieurs à 1 à des températures d'environ  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### I.7.2 Les clathrates

Les clathrates sont des composés caractérisés par une « structure cage ». Les deux principales structures des clathrates sont les types I et type II, s'écrivent donc sous les formes respectives  $\text{A}_8\text{B}_{46}$  (ou  $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{B}'_{30}$ ) et  $\text{A}_{24}\text{B}_{136}$ , où A représenté les atomes de remplissage (principalement des alcalins et des alcalinos-terreux) et B et B' sont les éléments formant le réseau hôte (Typiquement des atomes comme silicium (Si), Germanium (Ge), Gallium (Ga), ou Aluminium (Al)). Les différences entre les types I et II résident du nombre et la taille de leurs cavités. L'effet de remplissage de ces cages est de réduire la conductivité thermique à des valeurs aussi faibles comme des verres ou de la silice dans le cas des types I [31]. Les composés de la structure de type I en tant que les seuls matériaux affichant des valeurs de facteur de mérite  $\text{ZT} \geq 1$  [32, 33]. Comme le composé  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  est en cours de développement pour des applications hautes températures avec des ZT de l'ordre de 1.3 à 900 K et 1.63 à 1100 K [34]. En ce qui concerne les clathrates de type II, leur structure autorise un remplissage partiel des cavités. En conséquence, il est possible de moduler leurs propriétés électriques en fonction du niveau de dopage [17]. Le taux de dopage variable permet les études sur la relation entre les atomes « invités » dans les cavités et leur effet sur les propriétés thermoélectriques.

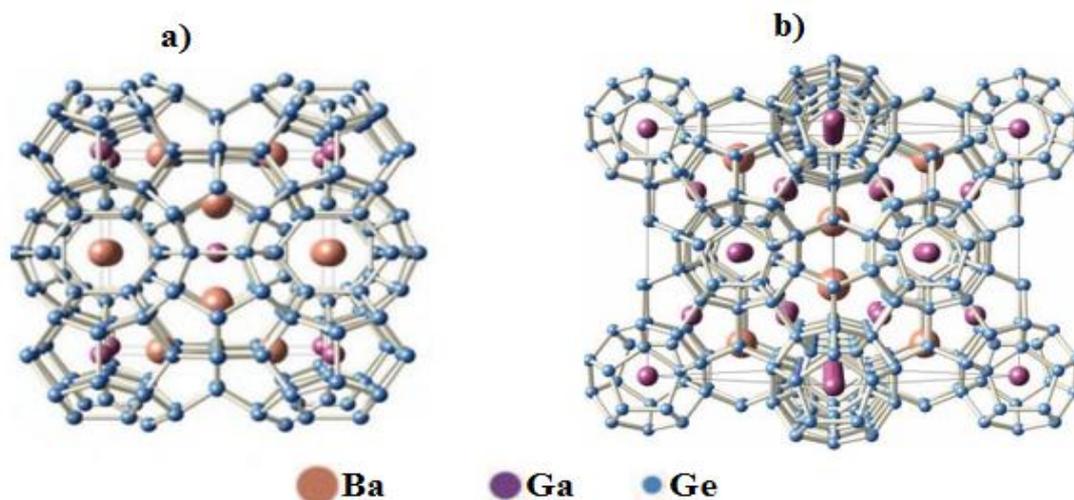
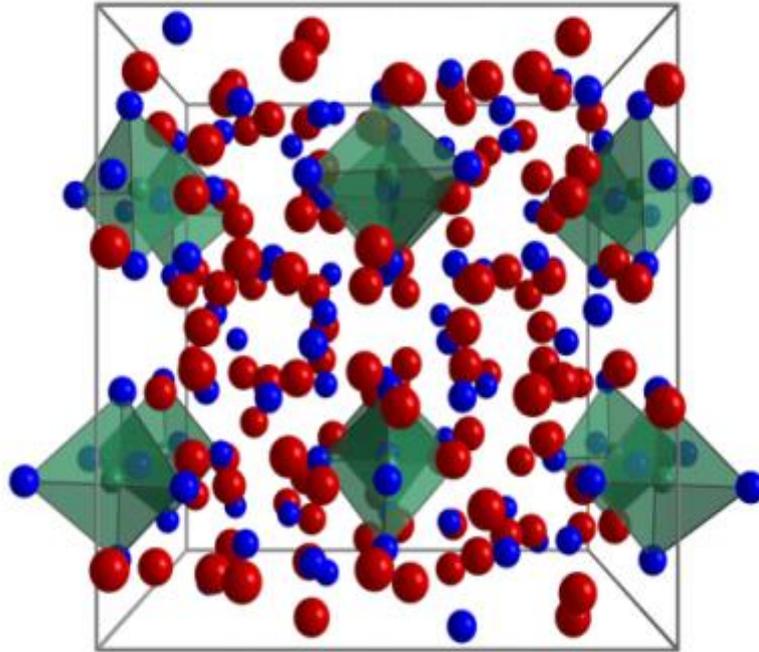


Figure I.8 : Structure cristallographique d'un clathrate de type I (a) et de type II (b) [35]

### I.7.3 Les phases de Zintl

Les phases de Zintl sont des composés qui se trouvent à la frontière entre les intermétalliques et les composés ioniques, et qui possèdent donc des liaisons atomiques à caractère iono-covalent. La formule générale d'une phase Zintl peut être exprimée sous la forme  $A_aB_bX_x$ , où A représente un métal actif à caractère électropositif (principalement des métaux alcalins et alcalino-terreux), X représente un métal noble électronégatif appartenant aux groupes 13, 14 ou 15, et B est un métal de transition ternaire tel que Zn, Cd ou Mn. En conséquence, différents groupes de phases Zintl peuvent être nommés en fonction de leur stoechiométrie, par exemple, les composés : 1-2-2 type  $AB_2X_2$ , 14-1-11 type  $A_{14}BX_{11}$ , et 5-2-6 type  $A_5B_2X_6$ . Cette catégorie d'intermétalliques a été découverte dans les années 1930 et a été fortement étudiée depuis lors, les premiers rapports concernant leurs bonnes propriétés thermoélectriques n'ont été publiés qu'en 2005 [36]. Malgré les structures cristallines complexes de ces matériaux, une propriété fondamentale pour l'atteinte à des valeurs élevées de ZT, Parmi toutes les phases intermétalliques de type Zintl répertoriées, le composé  $Yb_{14}MnSb_{11}$  suscitent un intérêt particulier. En effet, actuellement, ce composé représente l'un des matériaux les plus séduisants dans le domaine thermoélectrique. La phase de Zintl  $Yb_{14}MnSb_{11}$  cristallise dans le groupe d'espace tétragonal  $I41/acd$  comprenant 208 atomes [37]. Ce composé présente une faible conductivité thermique de 0.7 et 0.9  $W.m^{-1}.K^{-1}$  des températures entre 300 et 1200 K [38], une mesure qui se situe dans la fourchette du coefficient de transfert thermique des matériaux vitreux [39]. Associée aux valeurs favorables de ses propriétés électriques à des températures supérieures à température 900 K, cela conduit à une valeur accrue du facteur de

mérite  $ZT$ , s'élevant à 1.02 à température 1200 K [38] pour ce matériau. De plus, ce matériau demeure solide jusqu'à 1300 K, ce qui en fait un candidat prometteur pour les applications thermoélectriques à hautes températures.



*Figure I.9 : Structure cristalline des composés de type  $A_{14}MP_{11}$  tel que  $Yb_{14}MnSb_{11}$ . . Les sphères rouges, bleue et verte représentent respectivement l'Yb, Sb et Mn [40].*

#### I.7.4 Les chalcogénures

Le terme « Chalcogène » a été présenté autour de 1930 par Warner Fisher, lorsqu'il travaillait au sein du groupe de "Wilhelm Biltz" à l'Université de Hanovre. Les matériaux chalcogénures sont des composés non-oxydes contenant au moins un élément chalcogène, La famille de chalcogènes compte à ce jour six éléments figurant dans la colonne 16 du tableau périodique, est constituée de trois éléments non-métaux (l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se)), de deux métalloïdes (le tellure (Te)), le polonium (Po)) et d'un métal (ununhexium (Uuh)).

De nombreux matériaux des chalcogénures démontrent des comportements semi-conducteurs ainsi que des points de fusion extrêmement élevés, des propriétés qui suggèrent un potentiel prometteur en termes de comportement thermoélectrique. Les composés  $Bi_2Te_3$  et ses solutions solides  $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$  et  $Bi_2Te_{3-x}Se_x$  [41] sont des composés célèbres et bien connus pour leurs bonnes performances thermoélectriques. Les meilleurs dispositifs thermoélectriques

commercialisés actuellement sont en  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et ont un facteur de mérite ZT de 1,41 à température ambiante [42].

De plus, En 2004, les composés LAST (Lead antimony silver telluride), qui ont la formule chimique :  $(\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2})$  et la structure cubique de type NaCl [43] (Figure I.10.b) ; en variant la valeur de la fraction m, plusieurs compositions différentes dotées de très bonnes efficacités peuvent être obtenues en modifiant m dans la formule générale. Avec  $m=10$  et 18 et un dopage approprié, il est possible de créer des semi-conducteurs de type n qui exhibent un coefficient de performance thermoélectrique élevé [43], avec une valeur maximale de ZT d'environ 2.2 à une température de 800 K [43]. Cela le positionne comme un composé prometteur thermoélectrique plus performant adapté pour des applications à des températures élevées.

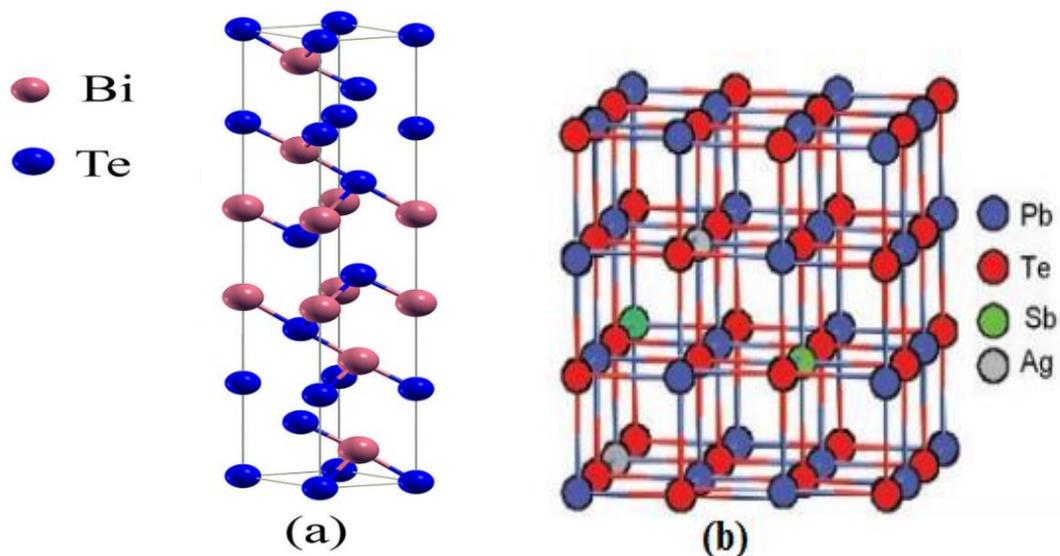


Figure I.10 : Structure cristalline (a)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [44] et (b)  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$  [43]

### I.7.5 Les phases Heusler

Friedrich Heusler a découvert les alliages heusler en 1903 [45]. En général, les composés de Heusler sont classés en deux grandes familles : les Full-Heuslers et demi Heusler. Le premier alliage a une stœchiométrie 2:1:1 et la formule chimique générale  $\text{X}_2\text{YZ}$  (Figure I.11.a), où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V dans le tableau périodique. Quant à la seconde famille des heusler qui a pour une composition de type XYZ (Figure I.11.b) et de stœchiométrie 1:1:1

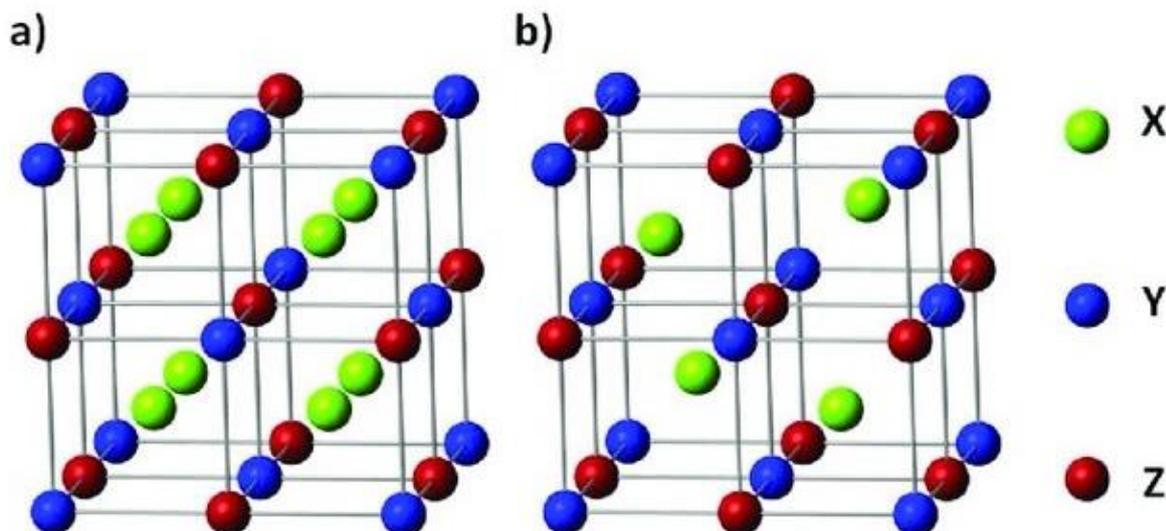


Figure I. 11: Structure cristalline des composés Heusler [46]

Les premières études sur les composés de Heusler ont commencé dans les années 2000 [47]. Au sein de tous les composés étudiés jusqu'à présent, les matériaux du type  $n$   $XNiSn$  ( $X = Zr, Hf$  ou  $Ti$ ) sont les plus intéressants en ce qui concerne les propriétés thermoélectriques [48]. Ces composés présentent des valeurs de  $ZT$  assez remarquables dans la plage de 0,4 à 0,55 à des températures d'environ 700-1000 K [49, 50] en tant que matériaux massifs purs, mais ces valeurs commencent à s'élever jusqu'à 1-1,5 lorsque les matériaux sont correctement optimisés en vue d'améliorer leurs performances thermoélectriques, et s'améliorent considérablement lorsqu'ils sont dopés, la valeur record de  $ZT$  de 1,5 à température 700 K a été atteinte avec le composé de type  $n$   $Ti_{0,5}Zr_{0,25}Hf_{0,25}NiSn_{0,998}Sb_{0,002}$  [51]. Les composés demi-Heusler continuent d'être le sujet de nombreuses études théoriques et expérimentales. Il ne fait aucun doute que d'autres matériaux de cette famille pourront se révéler intéressants, compte tenu de l'ampleur des substitutions possibles.

### I.7.6 Les pérovskites

La première identification de la famille de la pérovskite a été effectuée par le géologue Gustav Rose en 1839 [52], lorsqu'il a découvert le minéral naturel  $CaTiO_3$ . Le nom de "pérovskite" a été donné d'après le minéralogiste russe Lev Aleksevich Perovski [53]. Le terme "pérovskite" a par la suite été élargi pour englober tous les oxydes de formule générale  $ABO_3$ . Ces sont des composés ternaires, formulés de manière générale comme  $ABX_3$  (Fig. I.12). Dans cette structure de pérovskites, A représenté un cation de grande taille et de faible charge,

souvent monovalent, B désigne un cation de petite taille ou un métal de transition, tandis que X représente un anion, généralement sous forme d'oxygène ou d'un halogène (F, Cl, Br, I). Les pérovskites suscitent un intérêt croissant dans le domaine de la thermoélectricité en raison de leur conductivité thermique extrêmement basse, de la grande mobilité de leurs porteurs de charge, de leur coefficient Seebeck élevé, ainsi que de leur coût modéré et de leur facilité de fabrication [54].

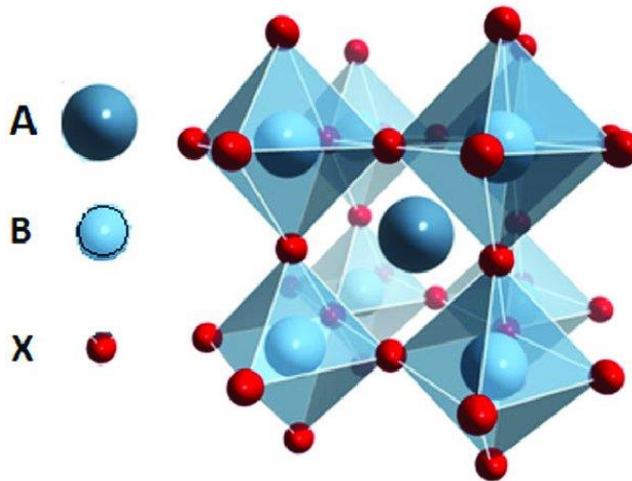


Figure I.12 : Structure cristalline de composé pérovskite  $ABX_3$  [55]

Les doubles pérovskites halides peuvent être envisagées comme une alternance de deux pérovskites simples ( $ABX_3$ ) et ( $AB'X_3$ ) selon les trois axes cristallographiques [56]. Cette proposition a été identifiée pour la première fois en 1961 par Ward et Longo [57]. La formule générale est  $A_2BB'X_6$  où A représentent des éléments du groupe des métaux alcalins, tandis que B et B' peuvent être des éléments du groupe des métaux de transition ou des métaux alcalino-terreux, et X représente un anion d'un halogène (F, Cl, Br, I). Dernièrement, des matériaux doubles pérovskites halides ont été proposés pour des applications thermoélectriques en raison de leur caractère respectueux de l'environnement, de leur stabilité à haute température et de leur coût de traitement plus faible par rapport aux chalcogénures et intermétalliques conventionnels [58].

## I.8 Les applications de la thermoélectricité

Il existe deux principaux domaines d'application pour les effets thermoélectriques : la création d'une source de courant, fonctionnant selon l'effet Seebeck, et la génération d'un gradient thermique, régulé par l'effet Peltier.

## I.8.1 Génération de courant

### I.8.1.1 Source de chaleur naturelle

Dans de nombreux domaines industriels, et même domestique, une quantité considérable de l'énergie produite est disparue sous forme de chaleur. L'effet Seebeck, par le biais des générateurs thermoélectriques, peut être avantageusement exploité pour convertir cette chaleur en énergie électrique. La première application connue est la lampe Ioffe en 1957 [6], l'utilisation de modules thermoélectriques chauffés par une lampe à pétrole pour alimenter des radios, comme illustré sur la Figure I. 13 [60]. Cette application est particulièrement adaptée aux régions où le réseau électrique n'est pas disponible.



*Figure I.13 : Radio alimentée par module thermoélectrique utilisant la chaleur d'une lampe à pétrole [60]*

Plusieurs produits destinés à un usage public ont été commercialisés. L'un d'entre eux était la radio à bougie thermoélectrique (1990), qui utilise la chaleur des bougies pour alimenter une radio via un module thermoélectrique  $\text{FeSi}_2$  [61]. Ces applications sont devenues obsolètes avec l'émergence d'autres technologies plus pratiques, la compagnie Biolite en 2011 [62] a lancé la commercialisation d'un produit basé sur les modules TE, comme le Camp Stove illustré à la Figure I. 14. Cet appareil, conçu pour le camping en général, brûle du bois pour produire une puissance de 2 W à 0,4 A et 5 V à l'aide d'un générateur thermoélectrique qui permet de recharger des appareils électroniques par port USB [62].



Figure I.14: Biolite Camp stove [63].

D'autre part, En 1999, Seiko et Citizen ont découvert la première montre-bracelet thermoélectrique [63,64] alimentée par la conversion de la chaleur du corps humain en énergie électrique, Cette montre est constituée de 10 modules thermoélectriques, fabriqués en tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ). Ce système utilise le gradient thermique s'établissant entre l'air ambiant et la chaleur du corps humain pour générer une puissance de  $22\mu\text{W}$  et par conséquent entretenir le mouvement mécanique de la montre avec un gradient de température de 1.5 K dans les modules [65,66].

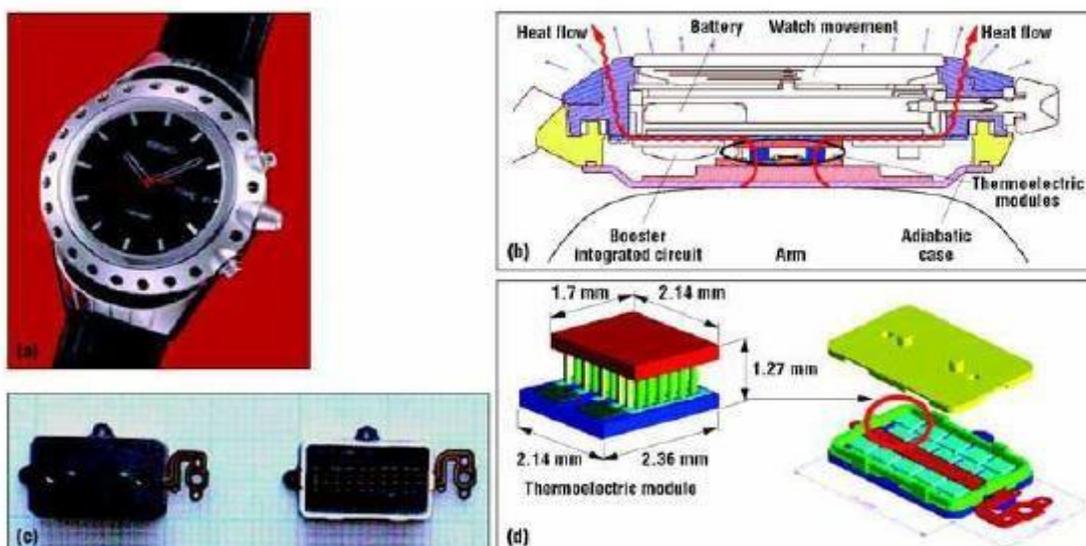
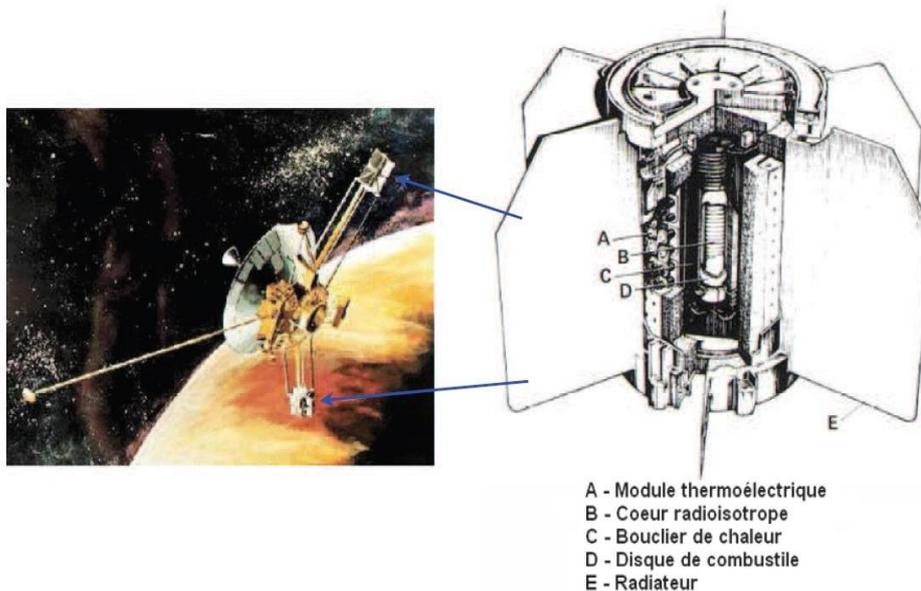


Figure I.15 : (a) Montre Thermique Seiko, (b) coupe transversale, (c) modules thermoélectriques, (d) schéma d'un module thermoélectrique. (Source Seiko)[66]

### I.8.1.2 Source de chaleur radio-isotopique

Le premier générateur thermoélectrique à radio-isotope RTG (Radioisotope Thermoelectric Generator) a été lancé dans l'espace par les États-Unis d'Amérique en 1961[67], utilisés par de nombreuses sondes spatiales de NASA [67]. Ces générateurs thermoélectriques sont un exemple très connu dans le domaine de la génération thermoélectrique [66]. Ces générateurs ont la capacité de convertir la chaleur émise par des sources radioactives en une puissance électrique. Les RTG utilisées dans le programme spatial américain incluaient initialement des matériaux thermoélectriques SiGe installés dans le Générateur thermoélectrique Polyvalent à Radio-isotope (RTG-P), plus tard remplacés par des alliages de tellure de plomb. Malgré que les générateurs thermoélectriques ont de faibles rendements (inférieurs à 10 %)[66], leurs avantages en termes de compacité, de légèreté et de longévité élevée ainsi que l'absence de pièces mobiles, ont en fait un choix préférable par rapport à d'autres systèmes comme les panneaux photovoltaïques. Le système RTG a une demi-vie d'environ 87 ans et ne nécessite pas de source de lumière. Ces propriétés sont essentielles pour les missions à long terme vers les planètes externes.



**Figure 1.16** : Générateur thermoélectrique à radio-isotope pour des applications dans des nombreuses sondes spatiales de la NASA et le schéma de principe du générateur [66].

### I.8.1.3 Récupération de chaleur résiduelle des systèmes de transport

Dans le secteur de l'automobile, environ de deux tiers de l'énergie générée de la combustion du carburant sont rejetés sous forme de chaleur au niveau des pots d'échappement

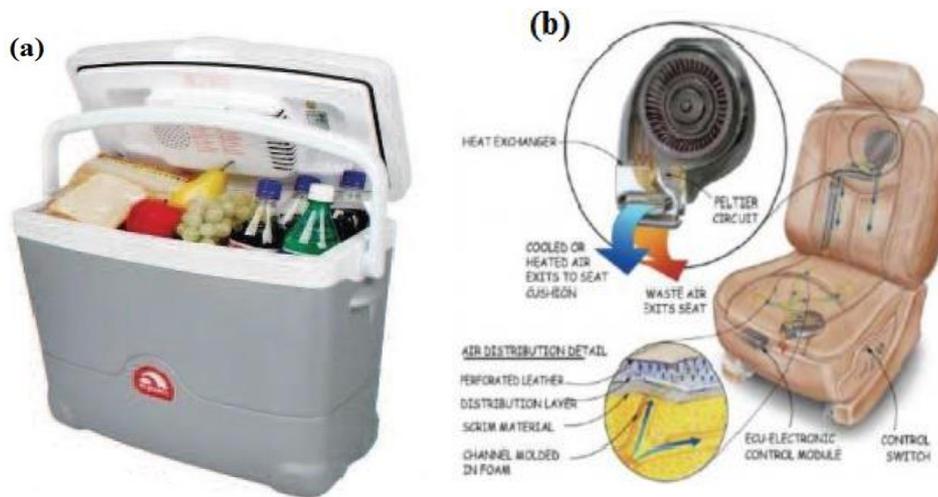
et du moteur, Seul un tiers de cette énergie est effectivement utilisé pour le fonctionnement des voitures. Les générateurs thermoélectriques offrent la possibilité de récupérer cette chaleur rejetée et de la convertir en énergie électrique, alimentant ainsi les dispositifs électriques de la voiture [68]. Cette énergie récupérée pourrait également servir à recharger les batteries à la place de l'alternateur. Le projet du constructeur allemand BMW [68], inscrit dans le programme 'Efficient Dynamics, vise à doter la ligne d'échappement d'un générateur ou d'un ensemble des générateurs thermoélectriques Figure I.17. L'objectif est de générer suffisamment d'électricité à une vitesse de 125 km/h [69] pour alimenter le véhicule sans avoir besoin de l'alternateur. De plus, l'intégration de réfrigérateurs thermoélectriques pour le système de climatisation est également envisagée, avec une anticipation d'une économie totale de carburant de 10 %.



**Figure I.17** : Conception d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule (source BMW)[70].

## I.8.2 Refroidissement

Il existe un autre mode de fonctionnement des modules thermoélectriques, à savoir la réfrigération grâce à l'effet Peltier. Plusieurs systèmes de refroidissement portables emploient déjà des modules thermoélectriques. Le principal bénéfice par rapport aux systèmes classiques est le manque de composants en mouvement qui assure une plus grande sûreté des appareils. De surcroît, l'absence de gaz nocifs aide à la conservation de la nature. Les refroidisseurs savent trouver leurs applications dans le domaine de l'électronique pour refroidir, par exemple, les composants de puissance ou les détecteurs optoélectroniques. Ils sont également utilisés dans les dispositifs portatifs, comme, dans le secteur médical pour maintenir le refroidissement des enceintes servant au transport des organes, des glaciers commerciales, sièges localement refroidis...etc.



**Figure I.18** : Refroidissement à base de modules thermoélectriques : (a) glacières, (b) siège automobile [71].

## I.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les concepts généraux de la thermoélectricité et l'état de l'art dans le domaine des matériaux thermoélectriques. Il semble que le rendement de conversion énergétique dépend de la qualité des matériaux déterminés par le facteur de mérite ZT, auquel le coefficient de Seebeck et les conductivités électriques et thermiques sont liés. Ces trois propriétés interconnectées varient en fonction de la concentration en porteurs de charge. Ainsi, l'amélioration de l'un de ces paramètres est compensée par la détérioration de l'autre. Toutefois, même si des avancées notables ont été réalisées dans le développement de nouveaux matériaux thermoélectriques, des obstacles subsistent, particulièrement en ce qui concerne l'optimisation de l'efficacité et la diminution des coûts de fabrication. Cependant, grâce à la persévérance dans la recherche et le développement, il est légitime de penser que les matériaux thermoélectriques auront une influence grandissante dans la transition vers des sources d'énergie plus écologiques et durables.

**Références**

- [1] T. J. Seebeck. Magnetic polarization of metals and minerals. *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1822, vol. 265, p. 1822-1823.
- [2] J. Peltier. *Nouvelles expériences sur la calorificité des courans électriques*. 1834
- [3] W. Thomson. On a mechanical theory of thermo-electric currents. *Proceedings of the Royal society of Edinburgh*. 1851, vol. 3, p. 91–98.
- [4] E. Altenkirch. Phis. Electrochemical refrigeration and reversible heating. *Physikalische Zeitschrift*, 1911, vol. 12, p. 920-924
- [5] H. J. Goldsmid et R. W. Douglas. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *British Journal of Applied Physics*, 1954, vol. 5, no 11, p. 386.
- [6] A. F. Ioffe. *Semiconductor Thermoelements, And, Thermoelectric Cooling*. Info-search, Limited, 1957.
- [7] G. A. Slack et D. M. Rowe, *CRC Handbook for Thermoelectrics*. 407-440. 1995.
- [8] L. Borel et D. Favrat. *Thermodynamique et énergétique* . PPUR presses polytechniques, 2005.
- [9] E. Yvenou. *Développement de modules thermoélectriques imprimés et flexibles pour des applications à température ambiante* . 2017.Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes. France.
- [10] G. J. Snyder et E. S. Toberer. *Complex thermoelectric materials*, 2008, vol. 7, no 2, p. 105-114.
- [11] D. Kenfaui. *Étude des propriétés mécaniques et thermoélectriques des matériaux  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  texturés pour la conversion d'énergie*. 2010 . Thèse de doctorat. Université de Caen-Normandie. France.
- [12] H. Lilen. *La belle histoire des révolutions numériques: De l'électronique aux défis de l'intelligence artificielle*. De Boeck supérieur. 2019.
- [13] A. Kallel. *Hot pressing of thermoelectric materials for high temperature energy harvesting*". 2013. Thèse de doctorat Université de Grenoble Alpes. France.
- [14] U.Lachish. *Thermoelectric Effect Peltier Seebeck and Thomson* . 2014, vol. 10.
- [15] A. F. Ioffe, *Energetic basis of thermoelectrical cells from semiconductors*. Acad. Sci. USSR, Moscow. 1950.
- [16] M. V. Vedernikov et E. K. Iordanishvili. A. F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion. *17th International Conference on Thermoelectrics Proceedings ICT98 (Cat. No. 98TH8365)*. IEEE, 1998. p. 37-42.
- [17] D.M. Rowe (ed). *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. CRC press, 2018.
- [18] T. M. Tritt, M. A. Subramanian, *Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View*. *MRS bulletin*, 2006, vol. 31, no 3, p. 188-198.

- [19] J.B. Vaney. Contribution à l'étude des propriétés thermoélectriques de vitrocéramiques et verres de chalcogénures semi-conducteurs. 2014. Thèse de doctorat. Université de Lorraine, France.
- [20] T. M. Tritt. Thermoelectric materials: principles, structure, properties, and applications. 2002.
- [21] H. J. Goldsmid. Thermoelectric Refrigeration. Springer, 2013.
- [22] C. Kittel. Introduction to solid state physics. New York, 1986, p. 185.
- [23] T. M. Tritt et D. Weston . Measurement techniques and considerations for determining thermal conductivity of bulk materials. In : Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications. Boston, MA : Springer US, 2004. p. 187-203.
- [24] H. S. Lee. Thermal Design: Heat Sinks, thermoelectrics, Heat Pipes, Compact Heat Exchangers, and Solar Cells. John Wiley & Sons, 2022.
- [25] R. Kishore et S.J. Priya, A Review on Low-Grade Thermal Energy Harvesting: Materials, Methods and Devices. Material, 2018, vol. 11, no 8, p. 1433.
- [26] C. Godart. Matériaux à effets thermoélectriques. Ed. Techniques Ingénieur, 2009.
- [27] I. Oftedal . The crystal structure of skutterudite and smaltite-chloanthite. Z. Kristallogr. A, 1928, vol. 66, p. 517-546.
- [28] G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt. Skutterudites: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications . Annual Review of Materials Science, 1999, vol. 29, no 1, p. 89-116.
- [29] W. Jeitschko, D. J. Braun. LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> with Filled CoAs<sub>3</sub>-Type Structure and Isotypic Lanthanoid-Transition Metal Polyphosphides. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1977, vol. 33, no 11, p. 3401-3406.
- [30] B. Sales et al. Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials. Science, 1996, vol. 272, no 5266, p. 1325-1328.
- [31] G. S. Nolas et al. Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications. Applied Physics Letters, 1998, vol. 73, no 2, p. 178-180.
- [32] H. Anno et al. Electronic and thermoelectric properties of Yb<sub>y</sub>/Fe<sub>4-x</sub>/Ni<sub>x</sub>/Sb<sub>12</sub> filled skutterudites. 21 st International Conference on Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT'02. IEEE, 2002. p. 56-59.
- [33] A. Bentien et al. High-temperature thermoelectric properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Eu<sub>8</sub>/Ga<sub>16</sub>/Ge<sub>30</sub>. Proceedings ICT'03. 22nd International Conference on Thermoelectrics (IEEE Cat. No. 03TH8726). IEEE, 2003. p. 131-133.
- [34] A. Saramat et al. Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>. Journal of Applied Physics, 2006, vol. 99, no 2.
- [35] T.T. X. VO. Nanomatériaux pour applications thermoélectriques. 2015. Thèse de doctorat, Université Paris Sud, France.

- [36] F. Gascoin et al. Zintl phases as thermoelectric materials: Tuned transport properties of the compounds  $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ . *Advanced Functional Materials*, 2005, vol. 15, no 11, p. 1860-1864.
- [37] J. Y. Chan et al. Structure and Ferromagnetism of the Rare-Earth Zintl Compounds:  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  and  $\text{Yb}_{14}\text{MnBi}_{11}$ . *Chemistry of materials*, 1998, vol. 10, no 11, p. 3583-3588.
- [38] C.A. Cox, et al. Effect of Ca Doping on the Thermoelectric Performance of  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ . *Journal of electronic materials*, 2010, vol. 39, p. 1373-1375.
- [39] S. R. Brown et al.  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ : New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation *Chemistry of materials*, 2006, vol. 18, no 7, p. 1873-1877 .
- [40] B. Choayb. Optimisation des Paramètres du Mécano Synthèse et Etude des Propriétés Thermoélectriques de  $\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{11.8}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.2}$  Avec  $x = 0,2, 0,3, 0,4$  et  $0,5$ , 2018. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie.
- [41] G. S. Nolas et al. *Thermoelectrics, Basic principles and new materials developments*. Springer, 2001.
- [42] Y. H. Yeo et T. S. Oh. Thermoelectric properties of p-type  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ , nano composites dispersed with multiwall carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin*, 2014, vol. 58, pp. 54–58.
- [43] K. F. Hsu et al. Cubic  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ : Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit. *Science*, 2004, vol. 303, pp. 818-821.
- [44] W. Ma. Strain Effects on the Electronic and Thermoelectric Properties of  $n(\text{PbTe})-m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$  System Compounds. *Materials*, 2021, vol. 14, pp. 4086.
- [45] F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* (1903)
- [46] M. Wolf et al. High Power Factor vs. High  $zT$ —A Review of Thermoelectric Materials for High-Temperature Application. *Entropy*, 2019, vol. 21, no 11, pp. 1058.
- [47] F.G. Aliev et al. Narrow Band in the Intermetallic Compounds  $\text{MNiSn}$  ( $\text{M}=\text{Ti, Zr, Hf}$ ). *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1990, vol. 80, p. 353-357.
- [48] H. Hohl et al. Efficient dopants for  $\text{ZrNiSn}$ -based thermoelectric materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, vol. 11, no 7, p. 1697.
- [49] H. Muta et al. High-Temperature Thermoelectric Properties of Nb-Doped  $\text{MNiSn}$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr}$ ) half-Heusler Compound. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 469, no 1-2, p. 50-55.
- [50] Y. Kimura et al. Thermoelectric Properties of Directionally Solidified half-Heusler  $(\text{M}_{0.5}\text{M}^b_{0.5})\text{NiSn}$  ( $\text{M}^a, \text{M}^b = \text{Hf, Zr, Ti}$ ) Alloys. *Journal of electronic materials*, 2009, vol. 38, p. 934-939.
- [51] N. Shutoh et al. Thermoelectric Properties of the  $\text{Ti}_x(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{1-x}\text{NiSn}$  half-Heusler Compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, vol. 389, p. 204–208, (2005).

- [52] G. Rose. De novis quibusdam fossilibus, quae in montibus uraliis inveniuntur. typis AG Schadii, 1839.
- [53] K. Adaika. Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la  $Cr_{1-x}Cu_xO_3$ . 2015. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra .
- [54] P. A. Finn et al. Thermoelectric Materials: Current Status and Future Challenges. *Frontiers in electronic materials*, 2021, vol. 1, p. 677845
- [55] M.T. Masood. Solution-Processable Compact and Mesoporous Titanium Dioxide Thin Films as Electron-Selective Layers for Perovskite Solar Cells. 2020. Thèse de doctorat, Université Abo Akademi, Turku.
- [56] H. Mohammed, Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes. 2019. Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ben Badis Mostaganem, Algérie.
- [57] J. Longo et R. Ward. Magnetic compounds of hexavalent rhenium with the perovskite-type structure. *Journal of the American Chemical Society*, 1961, vol. 83, pp. 2816-2818.
- [58] T. Maiti et al. Double perovskite ( $Sr_2B'B''O_6$ ) oxides for high-temperature thermoelectric power generation—A review. *Journal of Materials Research*, 2019, vol. 34, no 1, p. 107-125.
- [59] Q. Zhang et al. Perovskite solar cells: must lead be replaced – and can it be done. *Materials*. 2018, vol. 19, pp. 425-442.
- [60] J.A.Paradiso et T.Starner. Energy scavenging for mobile and wireless electronics". *IEEE Pervasive computing* , 2005, vol. 4, no 1, p. 18-27.
- [61] S.Horie. Thermoelectric Energy Conversion Systems. *REALIZE Science & Engineering*: Tokyo, Japan, 1995, p.112-115
- [62] M.A. Zoui et al, "A Review on Thermoelectric Generators: Progress and Applications", *Energies*, 2020, vol. 13, n 13, pp. 3606.
- [63] Z. Yuan. Etude et Réalisation de Microgénérateurs Thermoélectriques Planaires en Technologie Silicium. 2012. Thèse de doctorat, Université Lille 1, France.
- [64] M. Kishi et al. Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source, In: Eighteenth International Conference on Thermoelectrics, Proceedings, ICT'99, IEEE, 1999, p. 301- 307.
- [65] S.Priya, et D.J.Inman. Energy harvesting technologies, New York : Springer, 2009.
- [66] G.Bennett. Space nuclear power: opening the final frontier. In :4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit" (IECEC), 2006. p. 4191.
- [67] N. Snyder. Space power systems. Elsevier, 2012.
- [68] A. Eder et M. Linde. Efficient and Dynamic – The BMW Group Roadmap for the Application of Thermoelectric Generators: Second Thermoelectric Applications Workshop San Diego.2011.

[79] D. Champier, Thermoelectric generators: A review of applications. *Energy conversion and management*, 2017, vol. 140, p. 167–181.

[70] Z.G. Shen. Automotive exhaust thermoelectric generators: Current status, challenges and future prospects. *Energy conversion and management*, 2019, vol. 195, p. 1138–1173.

[71] J.G. Stockholm. Applications in thermoelectricity. *Materials Today: Proceedings*. 2018, vol. 5, no 4 p. 10257–10276.

## *Chapitre II*

*Théorie de la Fonctionnelle de la  
densité (DFT) et méthodes de calcul*

## II.1 Introduction

Les simulations numériques ont gagné en importance ces dernières années dans les sciences physiques. L'évolution rapide de l'informatique a grandement contribué à la prédiction de nouveaux matériaux dont les propriétés sont significatives. En sciences des matériaux, ce genre d'approximations a évolué afin de comprendre et d'explorer le comportement de la matière à l'échelle atomique. Les méthodes de premiers principes appelées "ab-initio" reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Il s'agit de l'une des méthodes de modélisation et de simulation les plus populaires pour étudier les matériaux au niveau atomique. Ces méthodes permettent d'établir les grandeurs physiques et chimiques d'un système, comme sa structure électronique...etc. De plus, ces méthodes font l'objet d'études constantes pour s'ajuster à la vitesse et à la capacité de mémoire des calculateurs. Elles se basent toutes sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) représente l'une des approches les plus efficaces et extrêmement précises pour les calculs de la structure électronique de la matière condensée dans un état fondamental, de transition ou excité. Ces procédés de calcul appliquent des principes issus des lois fondamentales de la mécanique quantique, de l'électromagnétisme et de la physique statistique pour résoudre l'équation de Schrödinger.

## II.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation essentielle de la physique quantique, tel que les lois de Newton en physique classique. Elle est utilisée pour décrire une grande diversité de phénomènes, que ce soit en optique quantique, en physique atomique, dans le domaine technologique, en physique des plasmas...etc.

En 1926, le physicien Erwin Schrödinger a proposé une formalisation mathématique d'une équation d'onde [1], qui est le point de commencement pour examiner les propriétés des petits objets (atomes) formés d'une unique particule située dans un champ de force spécifique (les électrons au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple), l'état immobile des particules est expliqué par l'équation de Schrödinger qui contient trois concepts essentiels propres au système : l'opérateur Hamiltonien  $\mathbf{H}$ , l'énergie  $\mathbf{E}$ , et la fonction d'onde.

$$\mathbf{H}\psi = \mathbf{E}\psi \quad \text{II.1}$$

Avec :

$E$  est l'énergie totale du système.

$\psi$  est la fonction d'onde.

$H$  est l'opérateur Hamiltonien du système.

L'Hamiltonien  $\mathbf{H}$  relié à un système comportant plusieurs particules en interaction (n noyaux et e électrons) est constitué de cinq termes : le terme relatif à l'énergie cinétique du noyau, le terme relatif à l'énergie des électrons, le terme relatif à l'attraction du noyau - électron et le terme répulsion noyau- noyau, le terme relatif à la répulsion électron – électron.

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} \quad \text{II.2}$$

Où

- $\mathbf{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{N_n} \frac{\Delta \vec{R}_k}{M_n}$  : L'énergie cinétique des noyaux.
- $\mathbf{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{\Delta \vec{r}_j}{m_e}$  : L'énergie cinétique des électrons
- $\mathbf{V}_{ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_j|}$  : L'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux
- $\mathbf{V}_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{k'=k+1}^{N_n} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|}$  : L'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau
- $\mathbf{V}_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{j'=j+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|}$  : L'énergie potentielle de répulsion électron-électron

Avec  $m_e$  et  $M_n$  la masse des électrons et noyaux respectivement,  $e$  la charge de l'électron,  $Z_k$  est le nombre atomique de l'atome  $k$ ,  $\vec{r}_j, \vec{r}_{j'}$ : déterminent les positions des électrons (j) et (j') respectivement,  $\vec{R}_k$  et  $\vec{R}_{k'}$ : déterminent les positions des noyaux ( $k$ ) et ( $k'$ ), respectivement.

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. Néanmoins, les connaissances mathématiques actuelles ne permettent pas encore de résoudre l'équation. Sachant qu'avec trois corps en interaction, il est impossible de résoudre cette équation exactement, de nombreuses approximations ont donc été développées pour contourner cette difficulté.

L'approximation de Born-Oppenheimer (approximation du noyau figé).

L'approximation de Hartree-Fock (approximation des électrons indépendants)

### II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation historiquement avancée est celle de Born-Oppenheimer [2]. Max Born et Robert Oppenheimer, nous ont suggéré de considérer de manière distincte les électrons et les noyaux d'un système réel. Cette approximation est basée sur le fait que l'électron se déplace rapidement que les noyaux puisque la masse des électrons est plus petite que celle des noyaux ( $\frac{m_e}{M_n} = \frac{1}{1830}$ ), on peut ignorer les mouvements des noyaux par rapport à ceux des électrons et ne considérer que les mouvements des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. Par conséquent, l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux est négligée, l'énergie potentielle entre les noyaux  $V_{nn}$  devient une constante que l'on peut choisir comme la nouvelle origine d'énergie, et l'équation (II.3) se transforme en [2] :

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad \text{II.3}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est appelée adiabatique [3] parce qu'elle sépare le problème électronique du problème des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut ainsi être exprimée comme suit :

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{R}) \cdot \psi_e(\mathbf{r}) \quad \text{II.4}$$

Où  $\psi_n$  est la fonction d'onde nucléaire et  $\psi_e$  est la fonction d'onde électronique.

### II.2.2 Approximation de Hartree

Une des premières méthodes pour résoudre le cas de l'atome réel et complexe en se basant sur des cas mono-électroniques fut celle de Hartree [4], qui a été avancée en 1928, C'est une approximation qui consiste à substituer l'interaction entre chaque électron par une interaction avec un champ moyen généré par le noyau et la somme des autres électrons. Cela signifie que l'électron se déplace de manière indépendante dans un champ moyen généré par les autres électrons et les noyaux. L'hamiltonien est ainsi exprimé comme la somme des hamiltoniens décrivant un électron.

$$H_e = \sum_{j=1}^{N_e} H_j \quad \text{II.5}$$

La fonction est décrite de la manière suivante :

$$\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_{N_e}) = \prod_{j=1}^{N_e} \psi_{e_j}(\mathbf{r}_j) \quad \text{II.6}$$

L'approximation de Hartree [4] est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, ce qui implique de négliger les interactions entre les électrons et les états de spin.

### II.2.3 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [5] a démontré que les solutions de Hartree [4] violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas anti-symétriques en ce qui concerne l'échange de deux électrons quelconques. L'anti-symétrisation de la fonction d'onde électronique est notée, par exemple, comme suit :

$$\psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad \text{II.7}$$

Une telle description obéit au Principe d'Exclusion de Pauli, qui énonce que deux électrons de même nombre quantique ne peuvent occuper simultanément le même état quantique. Cependant, dans la formulation de la fonction d'onde de Hartree, ce n'est pas le cas, car l'électron  $i$  occupe précisément l'état  $i$ . Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si nous écrivons la fonction d'onde [6] sous la forme d'un déterminant de Slater [7].

$$\psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_{e_1}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{e_1}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_{e_1}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_{e_2}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{e_2}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_{e_2}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{e_{N_e}}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{e_{N_e}}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_{e_{N_e}}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad \text{II.8}$$

Où  $r$  et  $\sigma$  indiquent la position et le spin respectivement.

Le facteur  $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$  : est constante de normalisation valable des spin-orbitales orthonormées.

### II.3 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

L'origine de cette théorie réside dans l'approche de Thomas-Fermi [8]. Dans cette approche, ils cherchent à trouver une expression pour l'énergie en fonction de la densité de charge. En 1964, Hohenberg et Khon [9] se basant sur cette approche et se concentrant sur la densité de charge du système plutôt que sur la fonction d'onde comme dans l'approche Hartree-Fock, ont postulé que connaître la densité de charge du système nous permet de déterminer toutes les propriétés de ce système. Ils ont démontré deux théorèmes remarquables :

### II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est fondé sur deux théorèmes mathématiques fondamentaux établis par Hohenberg et Khon [9].

#### II.3.1.1 Théorème 1 (La densité comme une variable de base)

Cela signifie que pour toute densité  $\rho$ , il existe un potentiel externe unique  $V_{ext}$ , lorsque  $\rho$  est la densité de charge fondamentale. En raison de l'existence de  $V_{ext}$ , il existe une équation de Schrödinger à plusieurs corps, dont l'hamiltonien est déterminé par ce  $V_{ext}$  et par le nombre total d'électrons  $N$ , qui peut être calculé à partir de la densité par une simple intégration sur tout l'espace :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad \text{II.9}$$

Aussi, il y a une fonction d'onde  $\psi$  qui sera la fonction d'onde de l'état fondamental de cette équation de Schrödinger à plusieurs particules

- L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons est une fonction unique de la densité et est donnée par :

$$E_0 = E[\rho(\vec{r})] = T(\rho) + V_{ext}[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad \text{II.10}$$

Où

$$V_{ext}[\rho] = \int V_{ext}(\rho(\vec{r})) d\mathbf{r} \quad \text{II.11}$$

$T$  représente L'énergie cinétique.

#### II.3.1.2 Théorème 2 (Le principe variationnel)

Leur deuxième théorème a prouvé qu'en minimisant l'énergie du système en fonction de la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental peut être obtenue.

$$E(\rho_0) = \min E[\rho(r)] \quad \text{II.12}$$

En conséquence, l'énergie totale  $E$  d'un système d'électrons interagissant dans un potentiel externe est ainsi une fonction de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ , que nous pouvons reformuler en distinguant clairement les composantes dépendant du système ( $N_e, V_{ext}$ ) de celles qui ne le sont pas :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}\rho(r) d\mathbf{r} \quad \text{II.13}$$

Où  $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg -kohn existant pour tout type de système et exprimée par :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.14}$$

$T[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie cinétique ;  $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$  est l'interaction électron-électron.

### II.3.2 Les équation de kohn-Sham

Hohenberg et Khon ont révisité le problème des multiples électrons, offrant ainsi une nouvelle formulation de l'équation d'énergie (II.13). Néanmoins, dans cette expression, il est très compliqué de trouver la forme exacte de  $[\rho(\mathbf{r})]$ , donc nous devons trouver une approximation pour déterminer cette fonctionnelle. En 1965, Walter Kohn et Lu Sham [10] ont proposé l'approche suivante pour approximer la fonctionnelle cinétique et électron-électron Ils ont introduit un système de  $N$  électrons non-interagissants à décrire par une fonction d'onde à déterminant unique dans  $N$  orbitales évoluant dans un potentiel externe. Dans ce système, la densité d'état fondamental est identique avec celle du système interactif, et l'énergie cinétique ainsi que la densité d'électrons sont connues exactement à partir des orbitales. La fonctionnelle de la densité  $F[\rho(\mathbf{r})]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.15}$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$ : est l'énergie cinétique du système sans interaction.

$E_H[\rho(\vec{r})]$  : est le terme de Hartree.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  : présente le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  : comprend l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

L'équation de Schrödinger dans l'approche de (KS) s'écrit comme suit :

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + V_{eff}\right) \psi_{e_j} = \epsilon_j \psi_{e_j} \quad \text{II.16}$$

Avec

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad \text{II.17}$$

( $V_{eff}$  : Le potentiel effectif)

$$V_H = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad \text{II.18}$$

( $V_H$  : Potentiel de Hartree)

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \text{II.19}$$

$V_{xc}$  : Le potentiel d'échange et de corrélation

## II.4 Résolution de l'échange et de corrélation

Afin d'effectuer le calcul, nous avons désormais besoin d'une estimation pour le terme d'échange et de corrélation, qui constitue le dernier terme pour lequel nous n'avons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La quête d'une approximation précise pour l'échange et la corrélation est toujours en cours, et nous ne présentons ici que les fonctionnelles standards qui ont déjà été largement utilisées.

### II.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) est l'approximation la plus significative [11] et de loin la plus couramment employée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Cela implique d'exprimer que la densité d'énergie d'échange et de corrélation, notée  $E_{xc}[\rho(r)]$ , d'un système réel est équivalente à celle d'un gaz d'électrons qui aurait une densité uniforme, égale à la densité locale  $\rho(r)$ . On peut alors formuler :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad \text{II.20}$$

Dans le contexte des matériaux magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire, nécessitant ainsi une extension de la LDA vers l'Approximation de la Densité de Spin [11]. La LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA) où l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  dépend désormais des deux densités de spin, tant élevée que faible :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad \text{II.21}$$

## II.4.2 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Dans maintes cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle a été moins précise par rapport aux résultats expérimentaux. La plupart des rectifications apportées à la LDA se basent sur l'idée de considérer les variations locales de la densité. C'est pour cette raison que le gradient de la densité électronique a été introduit, ce qui a abouti à l'approximation du gradient généralisé (GGA, approximations généralisées de gradient) qui incluent des corrections de gradient de densité et des dérivées spatiales supérieures de la densité électronique, et qui donnent de meilleurs résultats que la LDA dans de nombreux cas. Les trois GGAs les plus largement utilisées sont les formes proposées par Becke [12] (B88), Perdew et al. [13], et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [14].

Cette fonctionnelle d'échange-corrélation résultante a la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3r \quad \text{II.22}$$

## II.4.3 Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA

Une nouvelle version du potentiel d'échange, premièrement suggérée par Becke et Johnson [15], a été publiée par Tran et Blaha [16]. Il s'agit du potentiel mBJ (pour "modified Becke Johnson", également connu sous le nom de potentiel TB : Tran-Blaha), qui a été cadré dans les dernières versions du code ab initio Wien2k. Tran et Blaha [17] ont évalué le potentiel d'échange introduit par Becke et Johnson (BJ) [15], qui visait à reproduire la forme du potentiel d'échange exact connu sous le nom de "potentiel effectif optimisé (OEP)". Ils ont remarqué que l'utilisation du potentiel BJ combiné avec du potentiel de corrélation GGA conduit toujours à une sous-estimation des énergies de bande. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [16] ont introduit une modification simple du potentiel BJ initial, obtenant ainsi un bon accord avec des méthodes plus coûteuses mais hautement auto-consistantes, telles que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW [18-20]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [16] prend la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{II.23}$$

$V_{x,\sigma}^{BR}$  : Indique le potentiel de Becker-Roussel (BR) [21] ce qui représente la modélisation du potentiel coulombien créé par les trous d'échange.

$t_{\sigma}(r)$  : La densité de l'énergie cinétique

$\rho_{\sigma}(r)$ : La densité électronique dépendante de spin.

$$c = \alpha + \left( \beta \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} d^3 r \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{II.24}$$

Avec

$\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$  (par défaut),

$V_{cell}$  : Le volume de la cellule unitaire.

En variant le paramètre  $c$  pour un matériau donné, on a constaté que, pour de nombreux solides, l'énergie de la bande interdite augmente de manière monotonique par rapport à  $c$  [16]. Plus précisément, pour les solides présentant de petites bandes interdites, la valeur optimale de  $c_{opt}$ , (celle qui conduit à un accord parfait avec l'expérience) varie de 1,1 à 1,3, tandis que pour les solides ayant des bandes interdites plus larges,  $c_{opt}$  est plus élevé (sa valeur varie de 1,4 à 1,7) [17].

## II.5 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Il existe diverses approches pour le calcul des structures électroniques afin de résoudre les équations de la DFT. Ces méthodes se distinguent par la forme du potentiel utilisé et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est parmi les méthodes les plus précises. La méthode FP-LAPW, élaborée par Andersen, représente une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) conçue par Slater. Par conséquent, avant de détailler la méthode FP-LAPW, nous allons examiner les principes de base de la méthode APW. Cette méthode est utilisée dans le calcul ab initio, et implémentée dans le code de calcul wien2k [22].

### II.5.1 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

Slater [23] a avancé les fonctions d'onde planes augmentées (APW) comme fondement pour résoudre l'équation de Schrödinger à un électron, correspond à l'équation basée sur la DFT de Kohn et Sham. La méthode APW repose sur l'approximation du "Muffin-Tin" (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la maille unitaire est subdivisée en deux catégories de zones : les sphères nommées "Muffin-Tin" (I) qui ne se superposent pas

et sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  d'un rayon  $R_\alpha$ , ainsi que les régions interstitielles (II) (l'espace vide).

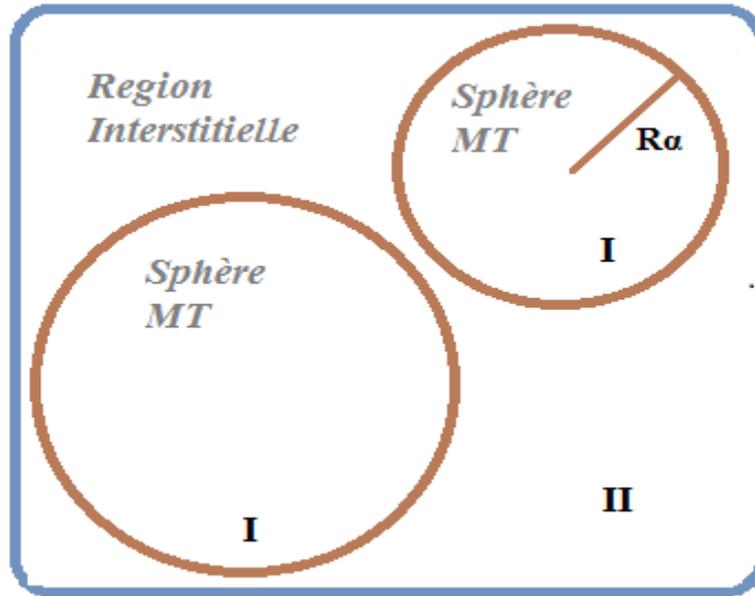


Figure II.1 : Muffin-Tin" potential

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.25}$$

Où  $\phi(\mathbf{r})$  est la fonction d'onde  $\phi$

$\Omega$  est le volume de la maille unité.

$Y_{lm}(\mathbf{r})$  sont des harmoniques sphériques.

$C_G$  et  $A_{lm}$  sont des coefficients de développement

$U_l(r)$  est la solution régulière de l'équation de Schrödinger donnée par :

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad \text{II.26}$$

$V(r)$  est le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [24] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 + E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{II.27}$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales à différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$ , respectivement. Le chevauchement est construit en utilisant la relation II-22 et en intégrant par parties.

Slater justifie le choix spécifique de ces fonctions [25-27] en soulignant que les ondes planes résolvent l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Pour ce qui est des fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, avec  $E_1$  comme valeur propre. Cette approximation est très précise pour les matériaux présentant une structure cubique à faces centrées, mais elle perd en efficacité à mesure que la symétrie du matériau décroît.

Cependant, pour assurer la continuité aux frontières des sphères dans la méthode APW, les  $A_{lm}$  ont été définis en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont donc exprimés par l'expression suivante :

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

$R_\alpha$  représente le rayon de la sphère, et l'origine est prise comme le centre de la sphère. Ainsi, les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres énergétiques  $E_1$ , car ceux-ci sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles représentées par l'indice  $G$ , composées d'ondes planes dans la région interstitielle et de fonctions radiales dans les sphères, sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW, ainsi construite, présente certaines difficultés liées à la fonction ( $R_\alpha$ ) qui apparaît dans le dénominateur de l'équation. En effet, selon la valeur du paramètre  $E_1$ , la valeur de ( $R_\alpha$ ) peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales des fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling et Andersen [28].

### II.5.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW (Ondes planes augmentées linéarisées) développée par Andersen en 1975 [29], est l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle représente une amélioration de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) mise au point par Slater. Cette approche LAPW offre une fondation plus flexible et plus précise pour les calculs de la structure de bande des réseaux cristallins. Cette méthode implique la

séparation de l'espace en deux zones. L'amélioration de ce formalisme par rapport à la méthode APW réside dans le fait que les fonctions de base dans la sphère MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par les harmoniques sphériques,  $U_l(\mathbf{r})$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l(\mathbf{r})$  sont définies comme dans la méthode APW et les  $U_l(\mathbf{r})$  doivent satisfaire la condition suivante :

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

Dans un traitement non relativiste, les fonctions radiales  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  assurent la continuité avec les ondes planes à la surface de la sphère MT. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

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

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et ont la même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW se manifestent sous forme d'ondes planes uniquement dans les zones interstitielles, tout comme dans la méthode APW. À l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW s'adaptent mieux que les fonctions APW. En effet, si l'énergie de bande  $E_l$  présente une légère différence par rapport à l'énergie  $E$ , une combinaison linéaire de  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  reproduira de manière plus précise la fonction radiale que les fonctions APW qui ne consistent qu'en une unique fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère "Muffin-Tin" peuvent maintenant être traités sans difficulté. Par conséquent, la méthode LAPW garantit la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT, mais les calculs perdent en précision en comparaison avec la méthode APW. Les fonctions LAPW constituent une base solide pour obtenir toutes les bandes de valence sur une grande plage d'énergie avec une seule valeur de  $E_l$ . Lorsque cela n'est pas possible, la fenêtre d'énergie peut généralement être subdivisée en deux parties, ce qui simplifie considérablement le processus par rapport à la méthode APW.

### II.5.3 Développement en orbitales locales

L'objectif de la méthode LAPW est d'obtenir des niveaux d'énergie de bande précisément situés autour des énergies de linéarisation  $E_l$  [30]. Ces énergies sont généralement choisies près du centre des bandes dans la plupart des matériaux. Cependant, ce n'est pas toujours le cas, car pour certains matériaux, une seule valeur d' $E_l$  ne suffit pas à calculer toutes les bandes

d'énergie. Cela se produit notamment avec les orbitales 4f [31,32] et les métaux de transition [33,34]. Voici le problème essentiel de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Afin de résoudre ce problème, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### II.5.3.1 La méthode LAPW+LO

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises autour des énergies de linéarisation et, dans la plupart des matériaux, il est suffisant de choisir ces énergies à proximité du centre des bandes. Afin d'améliorer la linéarisation et de permettre le traitement des états de valence et semi-cœur dans une seule fenêtre d'énergie, les dits orbitales locales (LO) sont ajoutés à la base de données LAPW, et consistent en une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces deux fonctions. Un orbital local (LO) qui est défini comme suit :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r < R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.31}$$

Cet orbital local est nul dans la région interstitielle et dans la sphère MT des autres atomes. Les trois coefficients  $A_{lm}$ ,  $B_{lm}$  et  $C_{lm}$  sont déterminés en exigeant que l'orbital local ait une valeur nulle à la frontière de la sphère MT.

### II.5.3.2 La méthode APW+lo

Le problème avec la méthode APW résidait dans la dépendance énergétique de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance pouvait être résolue dans la méthode LAPW+LO, mais cela impliquait une taille de base plus grande. Ainsi, les méthodes APW et LAPW+LO présentaient toutes deux une limitation significative.

Sjösted, Nordström et Singh [35] ont amélioré cela en développant une base qui combine les avantages de la méthode APW avec ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée "APW+lo", elle correspond à une base indépendante de l'énergie (comme dans la méthode LAPW+LO). De plus, elle ne nécessite qu'une seule énergie de coupure pour les ondes planes, cette énergie de coupure étant légèrement supérieure à celle requise dans la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(\mathbf{r})$  pour une énergie fixe  $E_l$  afin de conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème

aux valeurs propres. Comme une base énergétique est fixe, cette méthode ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, des orbitales locales sont également ajoutées pour fournir une flexibilité variationnelle dans les fonctions de base radiales. Une base "APW+lo" est définie par la combinaison des deux types suivants de fonctions d'onde."

Des fonctions APW pour un jeu d'énergies fixées [36] :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{\mathbf{G}}+\vec{\mathbf{K}})\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_l) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II.32}$$

Les orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO, sont définies par [36] :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \mathbf{0} & r < R_{\alpha} \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II.33}$$

Les deux coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés par normalisation, et en exigeant que l'orbitale locale ait une valeur nulle à la frontière de Mt. Ainsi, à la fois les APW et les (lo) sont continus à la frontière de la sphère.

## II.6 Le code WIEN2K

Le code Wien2k est une suite de logiciels développée par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [37] qui utilisent la théorie de la densité fonctionnelle par la méthode FP-LAPW. Ce code a traité avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [38], des minéraux [39], des surfaces de métaux de transition [40], des oxydes non ferromagnétiques [41], des molécules ainsi que le gradient de champ électrique [42]. La procédure de calcul implique trois étapes :

### II.6.1 Initialisation

Cette étape est réalisée pour la préparation du cycle SCF ; au cours de cette étape, une série de programmes est exécutée :

**NN** : C'est un programme qui donne les distances entre les voisins les plus proches, et qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine les différents orbitaux et traité dans le calcul de la structure de bande.

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

**KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brouillon

**DSART** : il génère une densité électronique de départ pour démarrer le cycle par la superposition des densités atomiques qui sont déjà générées dans LSTART.

### II.6.2 Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)

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

**LAPW0** : génère le potentiel à partir de la densité

**LAPW1** : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)

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

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

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur)

### II.6.3 Détermination des propriétés

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

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

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

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

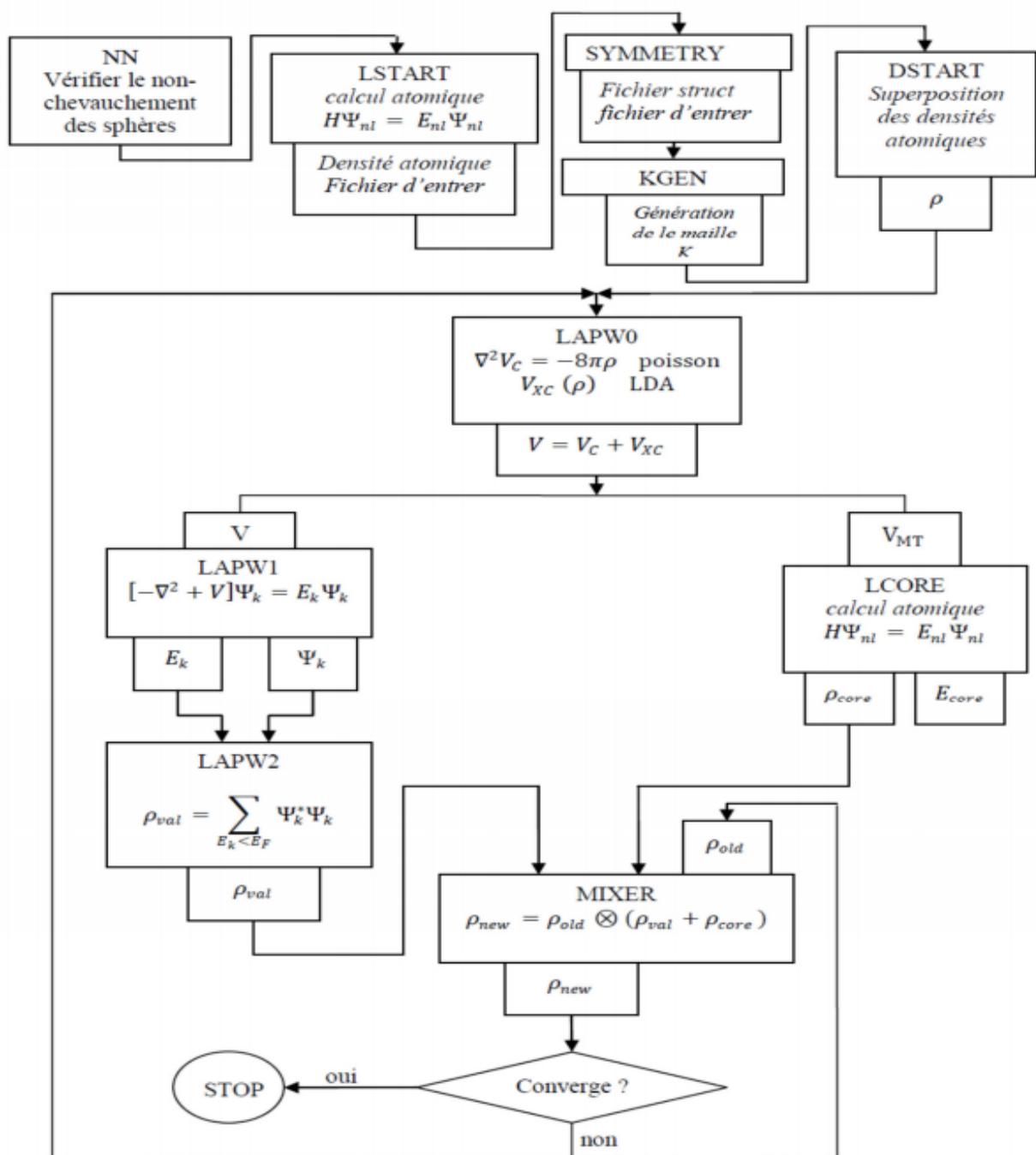


Figure II.2 : L'organigramme des programmes du code wien2k

## II.7 La théorie de transport de Boltzmann

En général, La théorie de transport concerne le flux des charges et le flux de chaleur qui passent à travers un matériau solide sous l'influence d'un champ externe (champ électrique, champ magnétique et gradient de température). Les déplacements des porteurs (électrons ou phonons) sont conduits par les champs externes mais contrariés par les processus de diffusion interne entre eux et avec d'autres (quasi)-particules. La théorie du transport explique toutes les manières possibles de réaction des porteurs aux facteurs perturbateurs. Deux théories de transport sont bien établies, l'une est la théorie du déplacement de Boltzmann [43] et l'autre est la théorie de Green Kubo [44]. Les propriétés thermoélectriques, en termes de temps de relaxation peuvent être étudiées en utilisant la théorie de transport semi-classique de Boltzmann à travers l'équation de transport de Boltzmann (ETB), la théorie de Green Kubo concerne les coefficients de transport de la fonction de corrélation du flux de courant ou de chaleur.

La théorie du transport de Boltzmann a démontré son efficacité dans de multiples applications, où les coefficients de transport calculés peuvent être aisément confrontés aux résultats expérimentaux. Dans cette partie, on explique comment intégrer la structure électronique obtenue à partir de l'approche ab-initio en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans la théorie du transport de Boltzmann, dans le but d'obtenir les coefficients de transport électroniques.

### II.7.1 Equation semi-classique de transport de Boltzmann

La matière solide est fondamentalement constituée d'ions et d'électrons. Les électrons se déplacent dans un métal ou un semi-conducteur en respectant les lois de la mécanique quantique, ce mouvement des électrons implique deux mécanismes caractéristiques avec des effets contraires : la force motrice des champs externes et l'effet dissipatif de la diffusion des électrons par phonons et défauts. L'interaction entre ces deux mécanismes est formulée par l'équation de transport de Boltzmann.

L'équation de transport de Boltzmann débute avec la détermination de la fonction de distribution des électrons  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{k}$  qui est la probabilité d'occupation d'une bande (état) par un électron situé à  $\mathbf{r}$  avec un nombre d'onde  $\mathbf{k}$  dans un volume d'espace  $d\mathbf{r} d\mathbf{k}$ , respectivement, L'essence de cette problématique réside dans le changement de la fonction de distribution des électrons  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  en fonction du temps. On peut déterminer le nombre total

d'électrons dans le système en effectuant une intégration de la fonction de distribution des électrons dans les espaces  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{r}$  [45], il peut changer dans la fonction de distribution en raison de 3 phénomènes [46] :

- ❖ Diffusion : les électrons avec une vitesse ( $k$ ) demeurent proches de  $r$  dans les régions avoisinantes, tandis que les autres s'éloignent en raison de la diffusion.
- ❖ Collisions : les électrons sont éparpillés d'un état à un autre par diverses interactions, telles que les interactions électron-phonon, électron-électron, électron-impureté...etc.
- ❖ Les champs externes : les électrons sont influencés par les forces engendrées par les champs externes, à savoir le champ électrique et le gradient de température.

Le taux global de la variation de la fonction de distribution ( $\mathbf{r}, \mathbf{k},$ ) dans le temps est alors :

$$\frac{df(r,k,t)}{dt} = \left(\frac{\partial f(r,k,t)}{\partial t}\right)_{diffusion} + \left(\frac{\partial f(r,k,t)}{\partial t}\right)_{collisions} + \left(\frac{\partial f(r,k,t)}{\partial t}\right)_{champs} \quad \text{II.34}$$

Pour appréhender le concept de diffusion, fixons le point  $\mathbf{k}$ , et examinons comment les porteurs évoluent en fonction de  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{t}$ . Si  $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$  représente la vitesse du groupe des particules, considérons que les particules dans un petit volume  $d\mathbf{r}$  au point  $r$  et au moment  $t$  sont identiques à celles du point  $\mathbf{r} - (\mathbf{k})dt$  et au temps  $\mathbf{t} - dt$ . Ainsi, la variation de la fonction de distribution dans le temps causée par la diffusion peut être formulée de la manière suivante :

$$\left(\frac{\partial f(r,k,t)}{\partial t}\right)_{diffusion} = -\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{\partial f(r)}{\partial \mathbf{r}} \quad \text{II.35}$$

De façon similaire, à une position  $\mathbf{r}$  immuable, les électrons de valeur d'onde  $\mathbf{k}$  sont identiques à ceux de la valeur d'onde  $\mathbf{k} - dt d\mathbf{k}/dt$ . La modification de la fonction de distribution engendrée par le champ extérieur peut être formulée de la suivante :

$$\left(\frac{\partial f(r,k,t)}{\partial t}\right)_{champs} = -\mathbf{k} \cdot \frac{\partial f(k)}{\partial \mathbf{r}} \quad \text{II.36}$$

La difficulté réside dans le traitement du terme de collision. En substituant chaque terme dans l'équation, et en examinant le système dans un état permanent, on obtient :

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{\partial f(r)}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{k} \cdot \frac{\partial f(r)}{\partial \mathbf{r}} = \left(\frac{\partial f(r,k,t)}{\partial t}\right)_{collisions} \quad \text{II.37}$$

Généralement, la collision dépend de l'ensemble des mécanismes de dispersion, et sa configuration sera très complexe. En cas de champ faible, la perturbation due à la force extérieure est présumée assez minime que la fonction de distribution puisse être linéarisée

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = f_0(E) + f_1(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad \text{II.38}$$

Où  $f_0(E) = \frac{1}{e^{(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu(\bar{r}))/k_B T(\bar{r})} + 1}$  représente la fonction de distribution de Fermi-Dirac pour un système en équilibre [47]

$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  : est le terme de perturbation. Plus spécifiquement :

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial t} = \frac{\partial f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\partial E(\mathbf{r}, \mathbf{k})} \mathbf{v}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \left[ \frac{E - \mu}{T} \Delta T + e\mathbf{E} \right] \quad \text{II.39}$$

Pour rendre cette équation plus concise, nous avons employé l'approximation la plus simple, connue sous le nom de l'approximation du temps de relaxation constant (RTA) [48], dans cette approximation, le temps de relaxation est supposé être invariant de la position et de la vitesse des électrons. Ceci s'applique au terme "collision", où la variation de la fonction de distribution est envisagée comme suivante :

$$\left( \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \right)_{\text{collisions}} = - \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) - f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \quad \text{II.40}$$

Avec  $\tau$  est le temps de relaxation

## II.7.2 Les coefficients de transport

Avec cette approximation, on résout l'équation de transport de Boltzmann pour obtenir la densité de courant électrique ( $\mathbf{r}, t$ ) et thermique  $\mathbf{q}$  [49]. On peut déterminer les coefficients de transport en résolvant l'équation de la densité de courant.

$$\mathbf{J}_e = \int \frac{e}{8\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot f(\mathbf{k}) d^3 \mathbf{k} \quad \text{II.41}$$

$$\mathbf{J}_Q = \int \frac{E - \mu}{8\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot f(\mathbf{k}) d^3 \mathbf{k} \quad \text{II.42}$$

Lorsque ( $\mathbf{k}$ ) est substitué dans les équations mentionnées précédemment, on obtient l'ensemble d'équations suivant [50] :

$$\begin{bmatrix} K_0 & \frac{1}{eT} K_1 \\ \frac{1}{e} K_1 & \frac{1}{e^2 T} K_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E \\ -\nabla T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_e \\ J_Q \end{bmatrix} \quad \text{II.43}$$

Avec  $K_n$  est déterminé par [50] :

$$K_n = e^2 \int \sigma(E) \left( -\frac{\partial f_0(k)}{\partial E} \right) (E - \mu)^n dE \quad \text{II.44}$$

Où  $\sigma(E)$  est la conductivité électrique définie par :

$$\sigma(E) = \tau \int \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) \delta(E - E(\mathbf{k})) \frac{d^3k}{8\pi^3} \quad \text{II.45}$$

Les équations 46 et 47 peuvent être exprimées en termes de  $K_n$  :

$$J_e = e^2 K_0 \varepsilon + \frac{ek_1}{T} (-\nabla T) \quad \text{II.46}$$

$$J_Q = eK_1 \varepsilon + \frac{k_2}{T} (-\nabla T) \quad \text{II.47}$$

Quand il n'y a pas de gradient de température, c'est-à-dire  $\nabla T = 0$  dans l'équation II-46, on obtient :

$$J_e = \sigma \varepsilon \quad \text{II.48}$$

Avec  $\sigma$  est la conductivité électrique, qui prend la forme :

$$\sigma = e^2 K_0 \quad \text{II.49}$$

En l'absence de champ électrique et en présence uniquement d'un gradient de température, on pourrait être enclin à penser que la conductivité thermique peut simplement être obtenue en prenant le coefficient du gradient thermique dans l'équation II-50, c'est-à-dire dans les conditions d'un champ électrique externe nul. C'est une question primordiale avant de s'assurer qu'aucun courant électrique ne passe à travers le matériau. Dans ce cas, la relation  $J_e = 0$  dans l'équation II-50 devient applicable. En substituant l'équation II-50 dans l'équation II. 47 pour éliminer les rendements des champs électriques.

$$J_Q = k(-\nabla T) \quad \text{II.50}$$

Où  $k$  est la conductivité thermique électronique :

$$k = \frac{1}{T} \left[ K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right] \quad \text{II.51}$$

Si on suppose qu'il existe un gradient de température à travers le matériau, dans une condition de circuit ouvert, alors il n'y a pas de courant électrique mais un champ électrique est produit

$$\varepsilon = \frac{K_1}{eTK_0} \nabla T \quad \text{II.52}$$

A partir de la définition du coefficient de Seebeck, on obtient donc :

$$S = \frac{K_1}{eTK_0} \quad \text{II.53}$$

## II.8 Le code BoltzTrap

Le code BoltzTraP est un logiciel agréant de calculer les propriétés de transport électroniques pour des matériaux en se basant sur la structure de bande électronique et la distribution de Fermi-Dirac. Le code repose sur la résolution numérique de l'équation de transport de Boltzmann pour une structure de bande électronique donnée, en utilisant une expansion de Fourier des énergies de bande.

## II.9 Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons présenté les détails de calcul qui nous servira tout au long de ce travail. Nous avons exposé en détails les principales méthodes ainsi que les approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à une étude ab-initio basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), impliquant diverses approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et celle de Becke et Johnson modifiée « TB-mBJ ». Nous avons également fourni un aperçu du fonctionnement du code utilisé dans notre recherche, à savoir Wien2k. Ce code est employé pour réaliser des calculs ab initio des matériaux tels que les métaux, les semi-conducteurs, les isolants et les composés complexes.

Le Wien2k utilise une méthode de base d'ondes planes pour calculer la densité électronique et les propriétés électroniques des matériaux. Cette méthode implique de développer la fonction d'onde en ondes planes, ce qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger de manière efficace et précise.

Finalement. Les résultats des propriétés de transport électronique du matériau fournis par BoltzTraP sont utilisés pour prédire les performances des dispositifs thermoélectriques.

## Références

- [1] E. Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, 1926, vol. 28, no 6, p. 1049.
- [2] M. Born, et R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys*, 1927, vol. 389, no 20, p. 457-484.
- [3] R.G.Parr et W.Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. ed. Oxford Sciences Publications, Oxford,1989, p. 1-325 .
- [4] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge university press, 1928. p. 89-110.
- [5] V. Fock. “Selfconsistent field“ mit Austausch für Natrium. *Zeitschrift für Physik*, 1930, vol. 62, p. 795-805.
- [6] X. Blase. *DFT- les fondements*. Ecole Semat, 2000.
- [7] S.Cottenier. *Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step by-step introduction*. Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium, 2002, vol. 4, no 0, p. 41.
- [8] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. In : *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. Cambridge University Press, 1927. p. 542-548.
- [9] I. E. Gas. P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 1964, vol. 136, p. 864.
- [10] W. Kohn, L. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical review*, 1965, vol. 140, no 4A, p. A1133.
- [11] U. von Barth, et L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1972, vol. 5, no 13, p. 1629.
- [12] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 1988, vol. 38, no 6, p. 3098.
- [13] J. P. Perdew, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 1992, vol. 46, no 11, p. 6671.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical review letters*, 1996, vol. 77, no 18, p. 3865.
- [15] A. D. Becke, et E. R. Johnson. A simple effective potential for exchange. *The Journal of chemical physics*, 2006, vol. 124, no 22.
- [16] F. Tran, et P. Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 2009, vol. 102, no 22, p. 226401.
- [17] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz , Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, vol. 19, no 19, p. 196208.

- [18] T.M. Henderson, J. Paier, et G.E. Scuseria. Accurate treatment of solids with the HSE screened hybrid. *Physica status solidi (b)*, 2011, vol. 248, no 4, p. 767-774.
- [19] V. Faleev et al. All-Electron Self-Consistent G W Approximation: Application to Si, MnO, and NiO. *Physical review letters*, 2004, vol. 93, no 12, p. 126406.
- [20] W. G. Aulbur, L. Jonsson, J. W. Wilkins. Quasiparticle calculations in solids. *Solid state physics (New York. 1955)*, 2000, vol. 54, p. 1-218.
- [21] A. D. Becke, M. R. Roussel. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*, 1989, vol. 39, no 8, p. 3761.
- [22] M. Kim et al , "Switchable  $S= 1/2$  and  $J= 1/2$  Rashba bands in ferroelectric halide perovskites," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, vol. 111, no 19, p. 6900-6904.
- [23] J.C.Slater. A Simplification of the Hartree-Fock Method . *Physical Review*, 1951, vol. 81, no 3, p. 385.
- [24] V. Heine, M. J. Lee esolution of Ambiguity in Derivation of Pseudopotentials from Phase Shifts. *Physical Review Letters*, 1971, no 12, vol. 27, p. 811.
- [25] W. C. Topp, J. J. Hopfield. Chemically motivated pseudopotential for sodium. *Physical Review B*, 1973, vol. 7, p. 1295.
- [26] G. Kresse et al. Optimized norm-conserving pseudopotentials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1992, vol. 4, p. 7451.
- [27] T. Starkloff et J. D. Joannopoulos. Local pseudo potential theory for transition metals", *Physical Review B*, 1977, vol. 16, p. 5212.
- [28] N. Troullier et J. L. Martins. Efficient pseudo potentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 1991, vol. 43, no 3, p. 1993.
- [29] D.R. Hamann. Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 1979, vol. 42, no 10, p. 662.
- [30] S. Bachir, et al. Photoluminescence of polycrystalline zinc oxide co-activated with trivalent rare earth ions and lithium. Insertion of rare-earth ions into zinc oxide. *Journal of Luminescence*, 1997, vol. 75, no 1, p. 35-49.
- [31] P. Che, et al. Oriented growth and luminescence of ZnO: Eu films prepared by sol-gel process. *Journal of luminescence*, 2007, vol. 122, p. 168-171.
- [32] W. Jia, K. Monge , et F. Fernandez, Energy transfer from the host to  $\text{Eu}^{3+}$  in ZnO. *Optical Materials*, 2003, vol. 23, no 1-2, p. 27-32.
- [33] Y.P. Du, et al. Efficient energy transfer in monodisperse Eu-doped ZnO nanocrystals synthesized from metal acetylacetonates in high-boiling solvents. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, no 32, p. 12234-12241.
- [34] K. Park, et al, Emission enhancement of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped ZnO by adding charge compensators. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 772, p. 1040-1051.

- [35] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh. Alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Commun.*, vol. 114, no. 1, pp. 15–20, 2000.
- [36] P. Blaha, et al. WIEN2K, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, edited by K. Schwarz, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [37] P. Blaha. WIEN97, Vienna University of Technology 1997. *Comput. Phys. Commun.*, 1990, vol. 59, p. 399.
- [38] K. Schwarz, et al. Charge distribution and electric field gradients in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . *Physical review letters*, 1990, vol. 42, no. 4, p. 2051. (1990)
- [39] B. Winkler, et al. Ab initio calculation of electric-field gradient tensors of forsterite", *American Mineralogist*, 1996, vol. 81, no 5-6, p. 545-549.
- [40] B. Kohler, et al. Frustrated H-induced instability of Mo (110). *Physical review letters*, 1995, vol. 74, no 8, p.1387.
- [41] X. G. Wang et al. The hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )(0001) surface: Evidence for domains of distinct chemistry. *Physical review letters*, 1998, vol. 81, no 5, pp. 1038.
- [42] P. Dufek et al. Determination of the nuclear quadrupole moment of  $^{57}\text{Fe}$ . *Physical review letters*, 1995, vol. 75, no 19, p. 3545.
- [43] E. Bringuier. L'équation de transport électronique de Boltzmann dans les solides et l'approximation du temps de relaxation. *European Journal of Physics*, 2019.
- [44] R. Kubo. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *Journal of the physical society of Japan*, 1957, vol. 12, no 6, p. 570-586.
- [45] P. C. Sreeparvathy. First Principles Investigation of Thermoelectric Materials. 2019. Thèse de doctorat. Indian Institute of Technology Hyderabad.
- [46] M. S. Dresselhaus. Transport Properties of Solids. Lecture. Notes. In-Solid State Physics Part 1, 2001.
- [47] P. A. Dirac. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. In : *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. Cambridge University Press, 1930. p. 376-385.
- [48] M. Springford (ed.). *Electrons at the Fermi surface*. Cambridge University Press, 2011.
- [49] P. B. Allen. New method for solving Boltzmann's equation for electrons in metals. *Physical Review B*, 1978, vol. 17, no 10, p. 3725.
- [50] G. A. Naydenov. First Principles Modelling of Thermoelectric Materials Genadi Antonov Naydenov. 2019. Thèse de doctorat. University of York.

# *Chapitre III*

*Etude des propriétés structurales, électroniques,  
mécaniques, optiques et thermoélectriques des halides  
pérovskites doubles*

*$A_2LiBiX_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ , et  $X = F, Cl, Br, I$ )*

### III.1 Introduction

Les méthodes ab-initio sont les plus récentes techniques couramment utilisées par les chercheurs afin d'analyser des données expérimentales et prédire de nouveaux phénomènes, ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. Parmi les approches ab-initio les plus renommées et les plus utilisées, on trouve la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), qui sert à calculer les propriétés physiques des matériaux, comme leurs propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques...etc.

Les matériaux de la famille des halides pérovskites doubles sont des candidats très prometteurs pour les applications thermoélectriques en raison de leurs propriétés de transport idéales ainsi que de leurs méthodes de préparation relativement peu coûteuses. Les matériaux K<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> et Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X=F, Cl, Br, I) qui sont des matériaux de la famille des halides pérovskites doubles, ont été choisis pour cette étude en raison de leurs aptitudes à être maîtrisées lors des calculs théoriques ainsi que les travaux expérimentaux et ce afin de valoriser les différentes propriétés dont ils disposent telles que leurs propriétés structurales, électroniques, optiques, mécaniques et thermoélectriques. Pour toutes les calculs, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW mise en œuvre dans le code wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### III.2 Présentation des matériaux halides pérovskites doubles A<sub>2</sub>BB'X<sub>6</sub> étudiés

Les halides pérovskites doubles peuvent être considérés comme deux pérovskites simples (ABX<sub>3</sub>) et (AB'X<sub>3</sub>) alternées selon les trois directions cristallographiques. Ils ont été initialement suggérés par Ward et Longo [1] en 1961. Une formule générale est A<sub>2</sub>BB'X<sub>6</sub> où A peut être un métal alcalin, alcalino-terreux ou un lanthanide, B et B' sont des métaux de transitions ou des métaux alcalino-terreux et X représente un anion d'un halogène (F, Cl, Br, I) (voir Tableau III.1). Représente la structure double pérovskite ordonnée A<sub>2</sub>BB'X<sub>6</sub> où chaque atome du cation B ou B' est entouré d'un octaèdre d'halogène, Alors que chaque atome B est entouré de six atomes B' et inversement. En cas de différence de taille ou de valence significative entre les ions B et B', ils occupent alors un site cristallographique alternatif. L'atome de type B n'a que des voisins B' et inversement, de sorte que les octaèdres BX<sub>3</sub> et B'X<sub>3</sub> sont disposés en deux sous-réseaux entrelacés.

Tableau III.1 : Tableau périodique des composés halides pérovskites doubles  $A_2BB'X_6$ [2]

1 H																	2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac																
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>																CN <sup>-</sup>		
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

### III.3 Détails de calcul

Dans nos calculs, nous avons utilisé La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [3, 4]. Cette méthode de premier principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5, 6] est implémentée dans le code Wien2k [7]. Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE tel que développée par (Perdew, Burk et Ernzerhof) [8] pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation.

Dans cette prédiction, Les rayons atomiques des sphères muffin-tin  $R_{MT}$  que nous avons utilisés sont exposés dans le Tableau III. 2. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à  $l_{max}= 10$ . Après le teste de convergence nous avons choisi la valeur du paramètre  $R_{MT} \times K_{max}$  est égale à 8, où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon muffin-tin et  $K_{max}$ : le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. De plus, nous avons utilisé  $G_{max}=12$  où  $G_{max}$  est définie comme la grandeur du vecteur le plus grand dans l'expansion de Fourier de densité de charge.

La zone de Brillouin a été échantillonnée suivant le schéma de Monkhorst et Pack [9, 10], et pour nos composés, on a utilisé 1000 k-points dans la zone de Brillouin totale (BZ) et le critère de convergence pour l'énergie totale est pris égal à  $10^{-6}$ Ry. Pour les propriétés de transport, nous avons utilisé un nombre de points k allant jusqu'à  $10^5$  dans la zone de Brillouin totale (BZ).

Configuration électronique des éléments : Potassium, Rubidium, Césium, Lithium, Bismuth, Fluor, Chlor, Brome et Iode constituant les halides pérovskites doubles A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A= K, Rb, Cs, X= F, Cl, Br, I) sont K: [Ar] 4s<sup>1</sup>, Rb: [Kr] 5s<sup>1</sup>, Cs: [Xe] 6s<sup>1</sup>, Li: [He] 4s<sup>2</sup>, Bi: [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup> 6p<sup>3</sup>, F: [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>5</sup>, Cl: [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>5</sup>, Br: [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>5</sup>, I: [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>5</sup>.

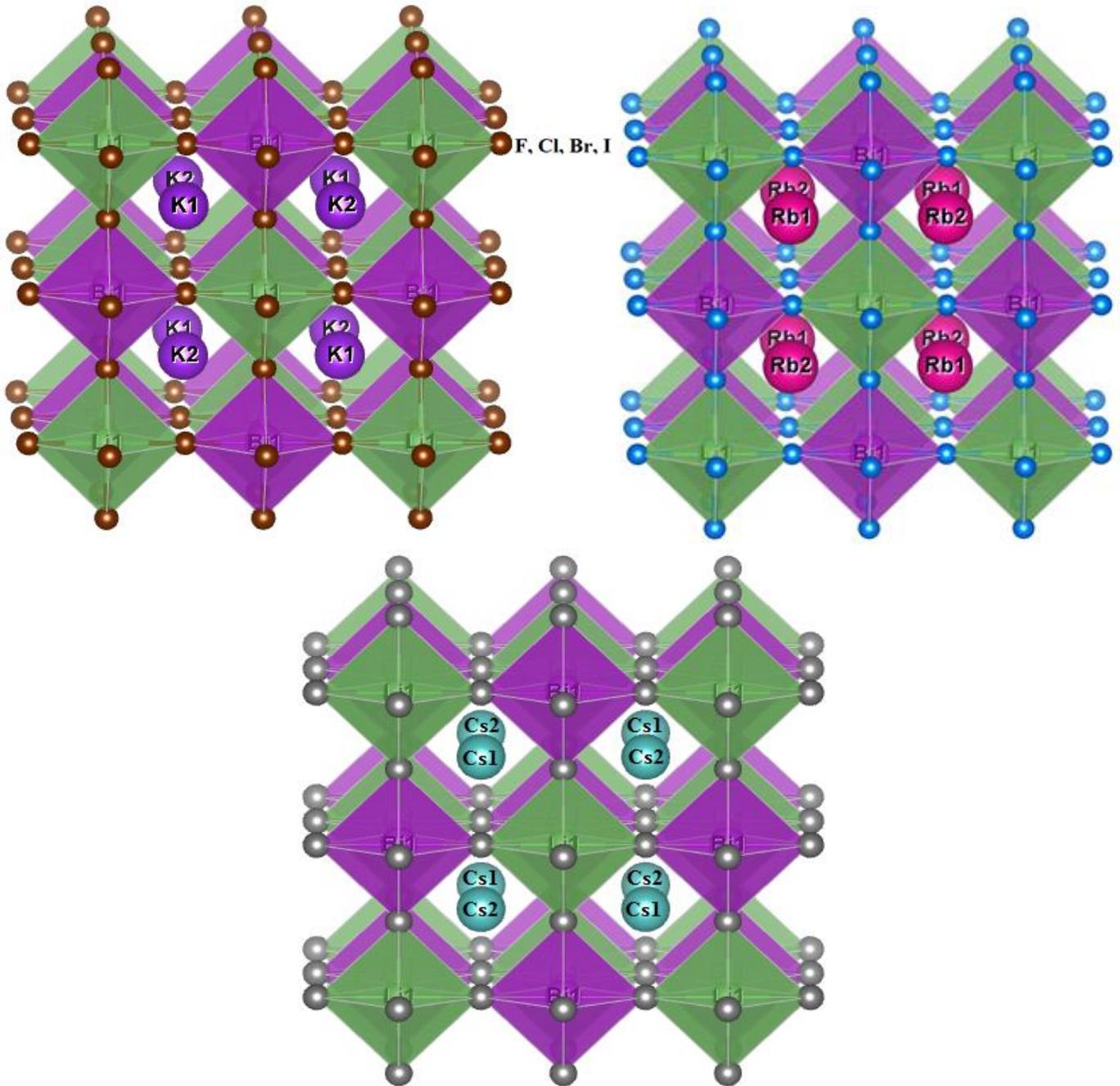
**Tableau III.2 :** Les rayons atomiques des sphères muffin-tin ( $R_{MT}$ ) des composés A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I).

composé	cations A			cations B	cations B'	l'halogène X			
	K	Rb	Cs	Li	Bi	F	Cl	Br	I
<b>K<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	2.5			1.65	2.15	1.6			
<b>K<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	2.5			1.7	2.20		1.75		
<b>K<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	2.5			1.7	2.20			1.8	
<b>K<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	2.5			1.82	2.20				2
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>		2.5		1.6	2	1.77			
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>		2.5		1.9	2.1		1.8		
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>		2.5		1.9	2.1			1.9	
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>		2.5		1.9	2.1				2
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>			2.5	1.59	2	1.69			
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>			2.5	1.6	2.04		1.84		
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>			2.5	1.7	2.04			1.9	
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>			2.5	1.8	2.04				2

### III.4 Structure cristalline

Les halides pérovskites doubles cristallisent dans une structure cubique face centrée (CFC) avec le groupe d'espace Fm3m (n° 225) et peuvent être représentées par une formule générale A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A=Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I), où : les atomes A occupent la position de Wyckoff 8c, les atomes Li occupent la position de Wyckoff 4a, les atomes Bi occupent la position de Wyckoff 4b, et les atomes X occupent la position de Wyckoff 24e avec les coordonnées fractionnaires suivantes : (0,25, 0,25, 0,25), (0, 0, 0), (0,5, 0,5, 0,5) et (x, 0, 0), respectivement. Les halides doubles pérovskites ont 48 atomes dans leur maille avec quatre unités de formule comme indiqué dans la Figure III. 1. Après les calculs, la structure cristalline

des quatrièmes composés est stabilisée et schématisée sur la Figure III. 1 en utilisant le logiciel VESTA.



**Figure III.1** : Structure cristalline d'halides pérovskites doubles dans la phase cubique face centrée  $A_2LiBiX_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ , et  $X = F, Cl, Br, I$ )

### III.5 Propriétés structurales

Pour l'étude des propriétés structurales à l'équilibre ; ceci consiste à suivre la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire. Pour bien mettre en évidence

l'énergie la plus basse, nous avons représenté sur la Figure III. (2-4), l'évolution de l'énergie totale en fonction du paramètre du volume de la cellule unitaire pour chaque composé . Le paramètre du réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ) sont déterminés après l'optimisation de l'énergie totale  $E$  de l'état fondamentale par l'équation d'état de Murnaghan [11] qui est exprimée par la relation suivante :

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

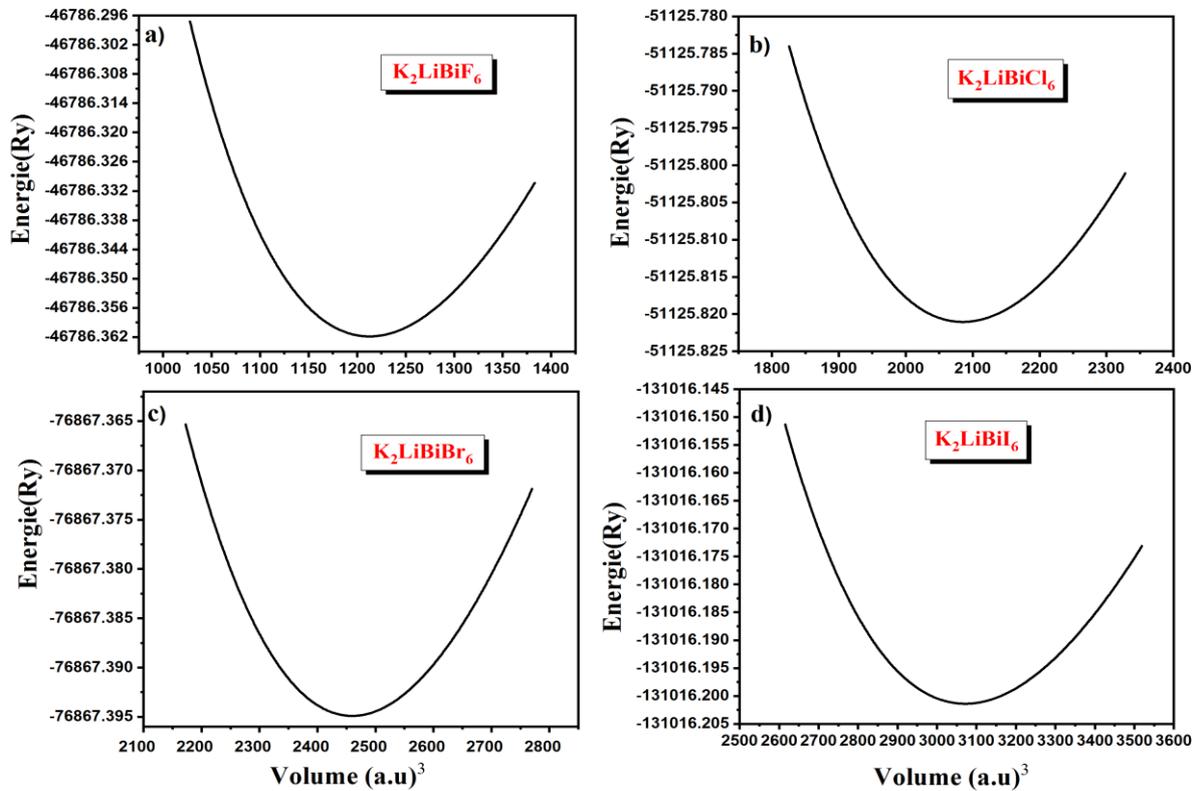
Avec  $V_0$  : volume de la maille unitaire à l'équilibre

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation suivante :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{III. 2}$$

La dérivée du module de compressibilité  $B'$ , est donnée par la relation qui suit :

$$B' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad \text{III. 3}$$



**Figure III.2 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites doubles  $K_2LiBiX_6$  ( $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ).

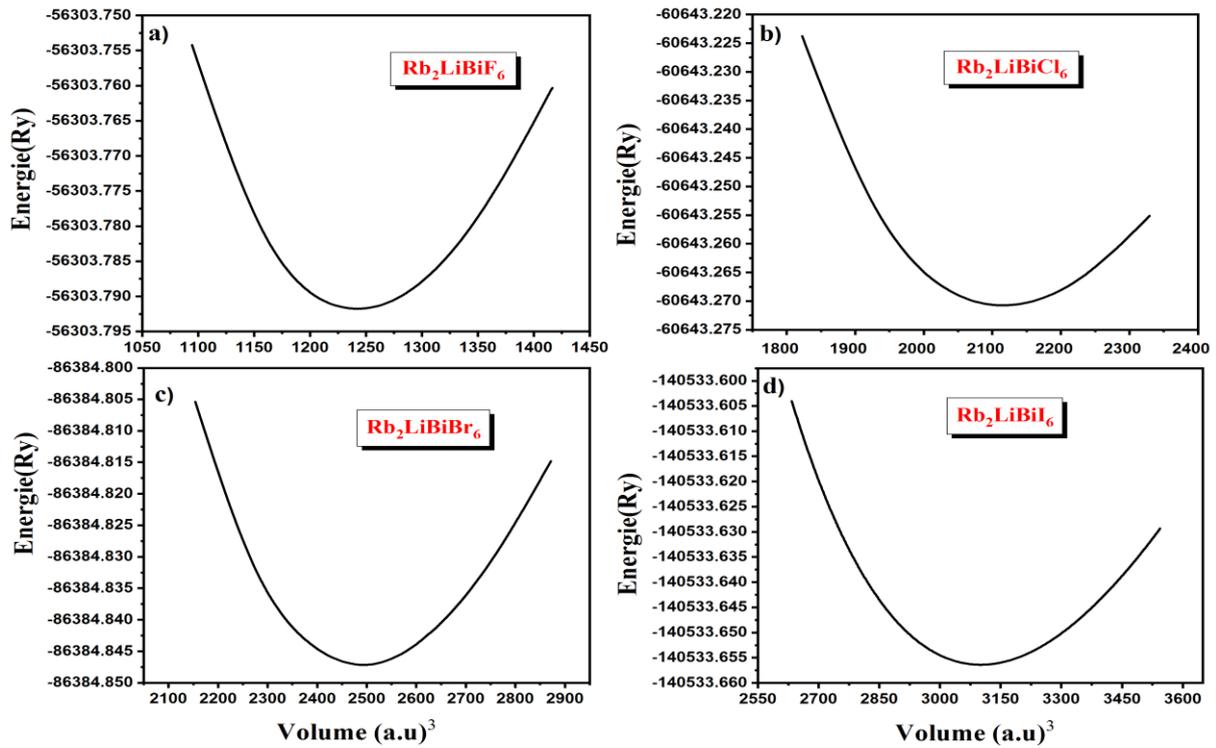


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites doubles  $Rb_2LiBiX_6$  ( $X = F, Cl, Br$  et  $I$ )

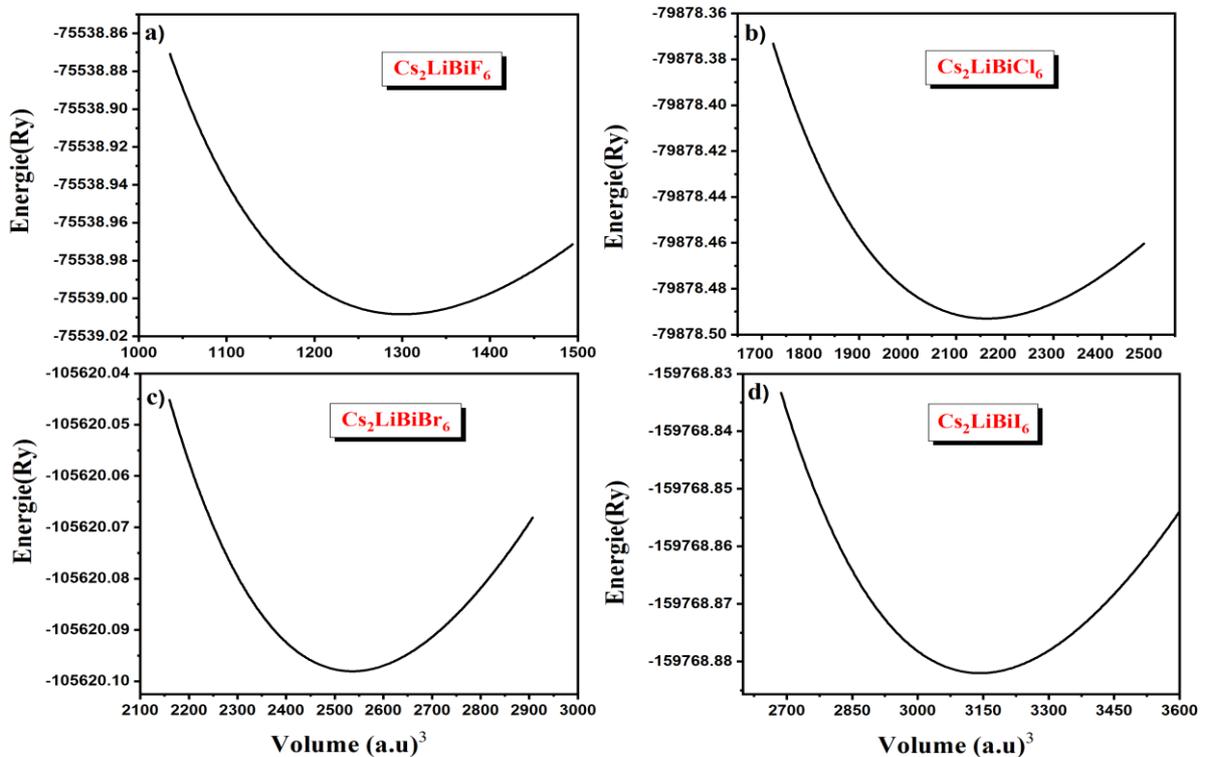


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites doubles  $Cs_2LiBiX_6$  ( $X = F, Cl, Br$  et  $I$ ).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.3

**Tableau III.3 :** Paramètre de maille à l'état d'équilibre ( $a$ ), volume ( $a.u$ )<sup>3</sup>, module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ), pour les halides pérovskites doubles composés A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I).

composé	a(Å)	V <sub>0</sub> (a.u) <sup>3</sup>	B(GPa)	B'(GPa)	Energy (Ry)
<b>K<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	8.96	1212.65	49.07	4.57	-46786.361870
<b>K<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	10.73	2085.18	25.69	4.98	-51125.821045
<b>K<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	11.34	2459.88	20.99	3.96	-76867.394301
<b>K<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	12.21	3071.44	16.13	4.37	-131016.201382
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	9.03	1243.08	48.68	4.68	-56303.791821
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	10.78	2116.05	25.57	4.56	-60643.270778
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	11.38	2487.95	20.75	4.53	-86384.847094
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	12.25	3100.36	15.96	4.60	-140533.656282
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	9.17	1299.76	48.08	4.63	-75539.008322
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	10.86	2163.13	25.49	4.50	-79878.492999
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	11.46	2535.93	20.64	4.47	-105620.098046
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	12.30	3142.33	15.95	4.72	-159768.882024

Les courbes d'optimisation énergétique (Figure III (2-4)) pour les composés A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I) mettent en évidence la phase non magnétique (NM). Conformément au Tableau III.3, le paramètre de maille augmente avec l'augmentation du nombre atomique ( $Z$ ) d'halogène (en passant de F à I). En effet, cette augmentation est due à la taille atomique croissante des halogènes de F à I. Le module de compressibilité diminue avec le changement d'halogène de F à I, démontrant ainsi que la rigidité de ces pérovskites augmente, les rendant moins compressibles et plus durs avec le changement d'halogène de F à I dans A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I). L'énergie de l'état fondamental augmente également en changeant l'halogène de F à I. Une tendance similaire est également observée dans d'autres travaux portant sur d'autres halogénures de pérovskites [12]. La relation entre la constante de réseau et le module de compressibilité est inverse.

### III.5.1 Facteur de tolérance

La stabilité structurelle des composés est évaluée en calculant le facteur de tolérance de Goldsmith  $\tau_G$  à l'aide de la formule suivante [13] :

$$\tau_G = \frac{2(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_{B'} + 2R_X)} \quad \text{III. 4}$$

Une plage de valeurs de 0,8 à 1,4 est considérée pour des structures cubiques stables. Les valeurs calculées de  $\tau_G$  pour les halides pérovskites doubles composés A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I) (tabulées dans le Tableau III.4), sont en bon accord avec ce critère de stabilité cubique et prédisent donc leur stabilité en phase cubique [13]. Les structures cristallines construites se sont avérées adaptées pour obtenir des caractéristiques optoélectroniques cohérentes avec une stabilité prolongée.

### III.5.2 L'énergie de formation

D'autre part, pour confirmer la stabilité de phase et la possibilité de synthétiser les composés à l'étude, nous avons calculé l'énergie de formation de ces composés A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A=Rb, Cs, K, X= F, Cl, Br, I). L'énergie de formation ( $E_f$ ) est donnée par la relation suivante :

$$E_f = E_{tot}^{A_2LiBiX_6} - (2E_A^{Bulk} + E_{Li}^{Bulk} + E_{Bi}^{Bulk} + 6E_X^{Bulk}) \quad \text{III. 5}$$

Où  $E_{tot}^{A_2LiBiX_6}$  est l'énergie totale d'équilibre calculée des composés A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I), et  $E_A^{Bulk}$ ,  $E_{Li}^{Bulk}$ ,  $E_{Bi}^{Bulk}$  et  $E_X^{Bulk}$  correspondent à l'énergie totale de chaque atome pour les atomes A (A= K, Rb, Cs), Li, Bi, et X (X= F, Cl, Br, I) respectivement. Les résultats de ces énergies sont résumés dans le Tableau III.4. On remarque que les énergies de formation calculées ont des valeurs négatives ; cela signifie que ces composés sont énergétiquement stables. Nous concluons donc que ces composés pourraient être synthétisés expérimentalement.

**Tableau III.4** : L'énergie de formation  $E_f$ , facteur de tolérance  $\tau_G$  calculé et la structure cristalline des composés  $A_2LiBiX_6$  (A=Rb, Cs, K, et X= F, Cl, Br, I).

composé		$E_f$ (eV)	$\tau_G$	structure
<b>K<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	-2.86	0.83	<b>Structure cubique 0.8 &lt; <math>\tau</math> &lt; 1.04</b>
	<b>K<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	-2.12	0.82	
	<b>K<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	-1.76	0.81	
	<b>K<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	-1.31	0.80	
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub></b>	<b>Rb<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	-2.84	0.84	
	<b>Rb<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	-2.10	0.82	
	<b>Rb<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	-1.76	0.81	
	<b>Rb<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	-1.31	0.80	
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub></b>	<b>Cs<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	-2.76	0.85	
	<b>Cs<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	-2.04	0.84	
	<b>Cs<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	-1.73	0.83	
	<b>Cs<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	-1.25	0.81	

### III.6 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'examiner et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les divers éléments du matériau. Ces propriétés englobent les structures de bandes et les densités d'états.

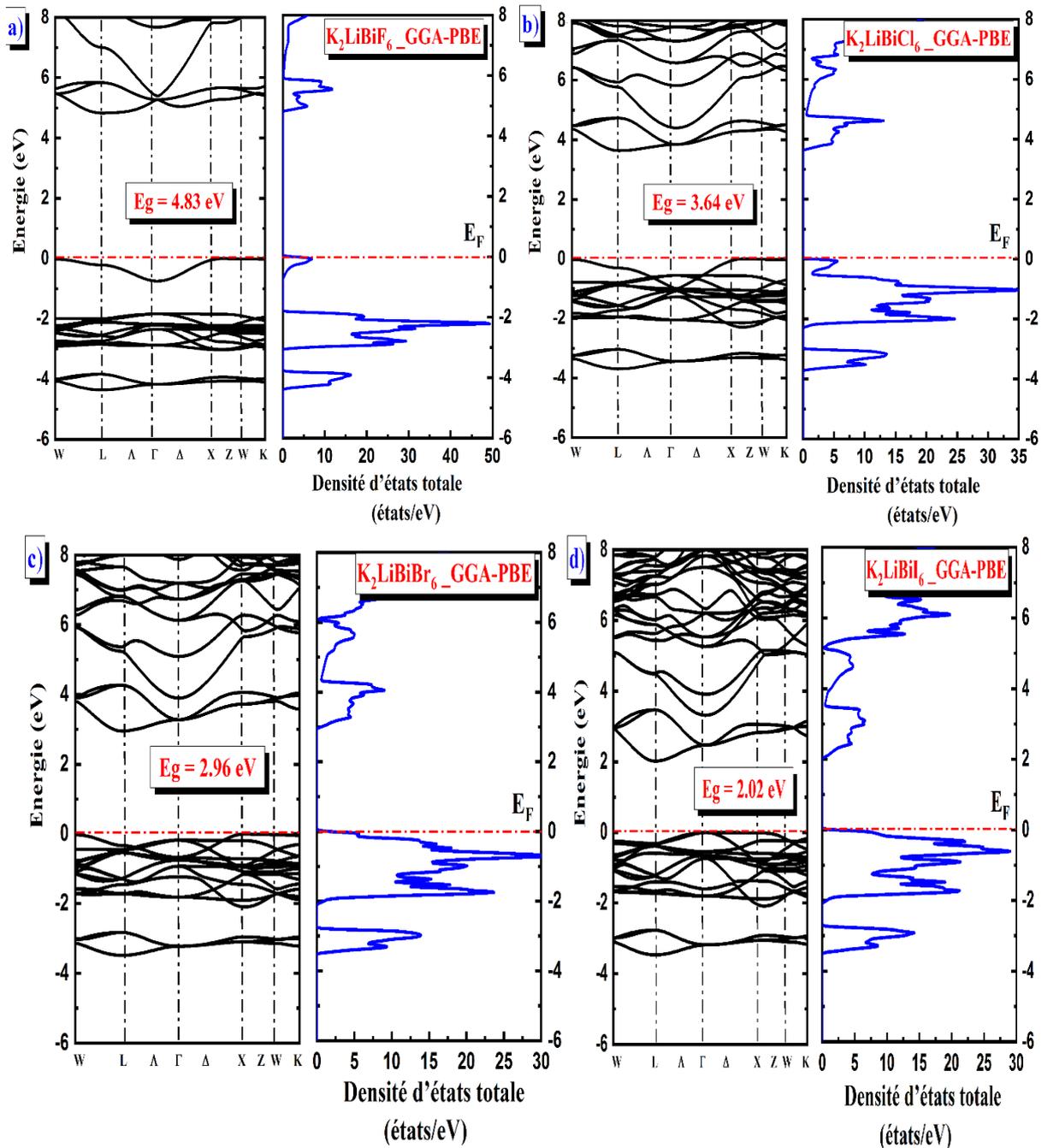
#### III.6.1 Structure de bande

La théorie des bandes est une représentation des divers états d'énergie accessibles aux électrons dans un matériau. L'hybridation des niveaux atomiques donne naissance à une bande d'énergie électronique. La bande de valence englobe les orbitales de liaison, alors que la bande de conduction contient les orbitales d'anti liaison. Une bande d'énergie interdite de largeur  $E_g$  sépare ces deux bandes. La différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence définit cette dernière.

##### III.6.1.1 Structure de bande pour les composés **K<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub>** (X= F, Cl, Br, I)

Les Figures III.5 (a, b c et d) représentent les structures de bandes électroniques et densité d'états totale (TDOS) des halides pérovskites doubles cubiques  $K_2LiBiX_6$  (X=F, Cl, Br et I). Les calculs sont effectués en utilisant les approximations GGA-PBE, le long des directions de

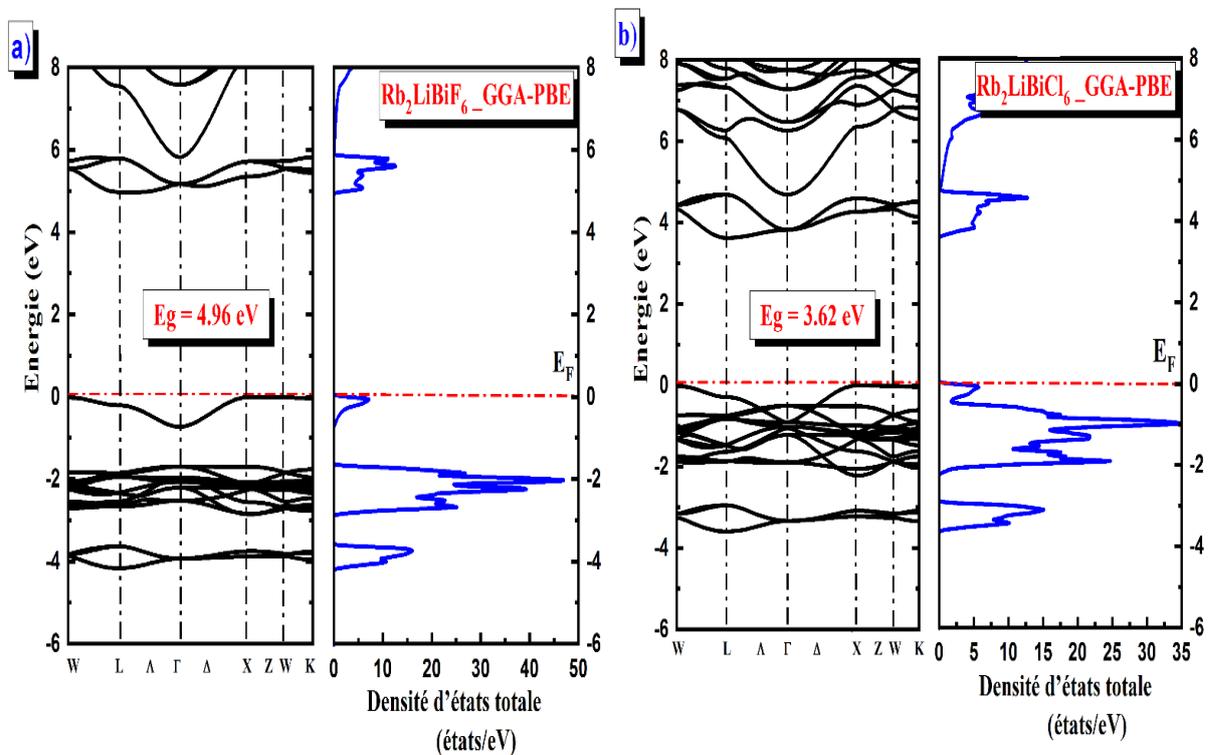
haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ). Nous remarquons dans la Figure III.5 pour ces quatre composés  $K_2LiBiF_6$ ,  $K_2LiBiCl_6$ ,  $K_2LiBiBr_6$  et  $K_2LiBiI_6$  que le minimum de la bande de conduction (CB) est en L et le maximum de la bande de valence se situe au point de symétrie X. Par conséquent, ces pérovskites à la phase cubique ont un gap indirect dans la direction L—X. On remarque que la valeur de la bande interdite diminue rapidement de F à Cl à Br à I en raison de l'effet des anions. Les valeurs des gaps sont de 4.83 eV, 3.64 eV, 2.96 eV et 2.02 eV pour  $K_2LiBiF_6$ ,  $K_2LiBiCl_6$ ,  $K_2LiBiBr_6$  et  $K_2LiBiI_6$  respectivement.

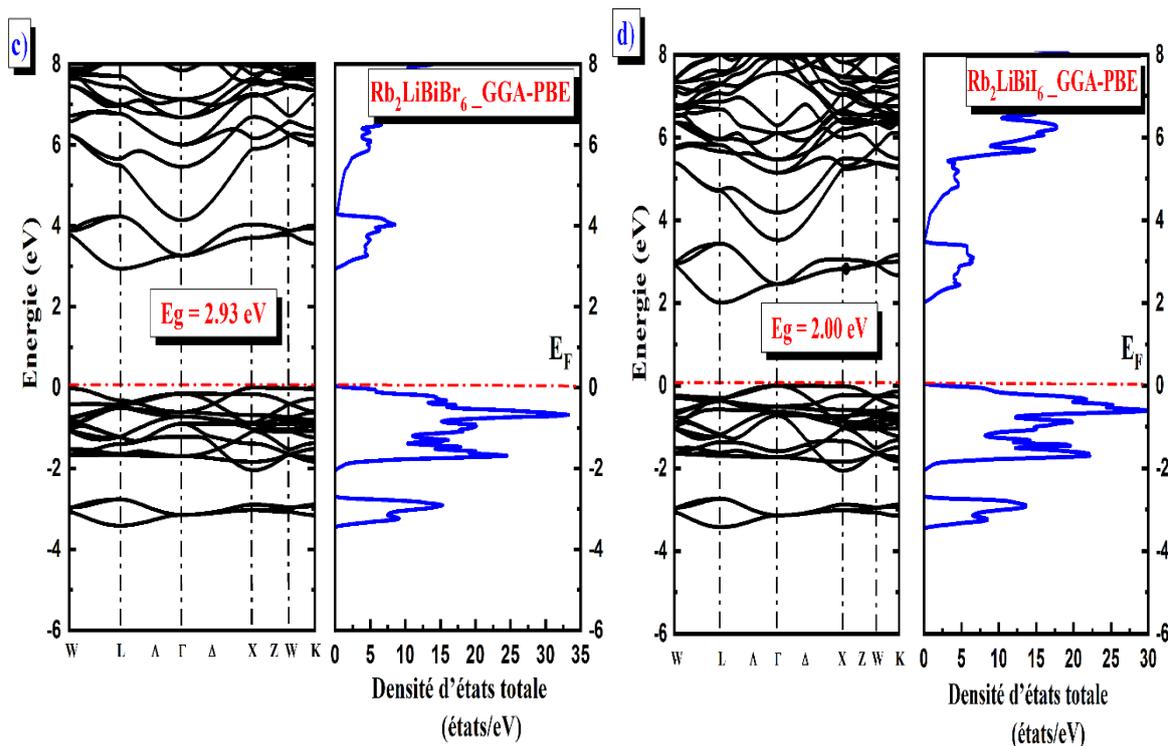


**Figure III.6** : Structure des bandes et densité d'états totale (TDOS) des halides pérovskites doubles cubiques  $K_2LiBiX_6$  ( $X = F, Cl, Br$  et  $I$ ) en utilisant l'approximation

### III.6.1.2 Structure de bande pour les composés Rb<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I)

Pour examiner le potentiel local pour la fonction pratique des matériaux étudiés, l'investigation de la densité d'états totale (TDOS) et des structures de bandes (BS) est très essentielle. Les structures de bandes calculées, au niveau des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ), ainsi que la densité d'états, sont illustrées dans la Figure III.6 (a, b, c, d) pour les quatre composés. Les structures de bandes montrent un gap indirect dans la direction de symétrie L-X pour tous les pérovskites doubles, où le maximum de la bande de valence (VB) est à X et le minimum de la bande de conduction (CB) est à L. Rb<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et Rb<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub> présentent une différence marquante, qui réside dans leurs anions. Cette différence est responsable de la variation de la bande interdite calculée. En observant les graphiques, on note que la valeur de la bande interdite diminue rapidement de F à Cl à Br à I en raison de l'effet des anions. Les anions réduisent la bande interdite grâce à la contribution des électrons de valence, les valeurs des gaps sont de 4,96, 3,62, 2,93 et 2,00 eV respectivement pour Rb<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et Rb<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub> en utilisant l'approximation GGA-PBE.

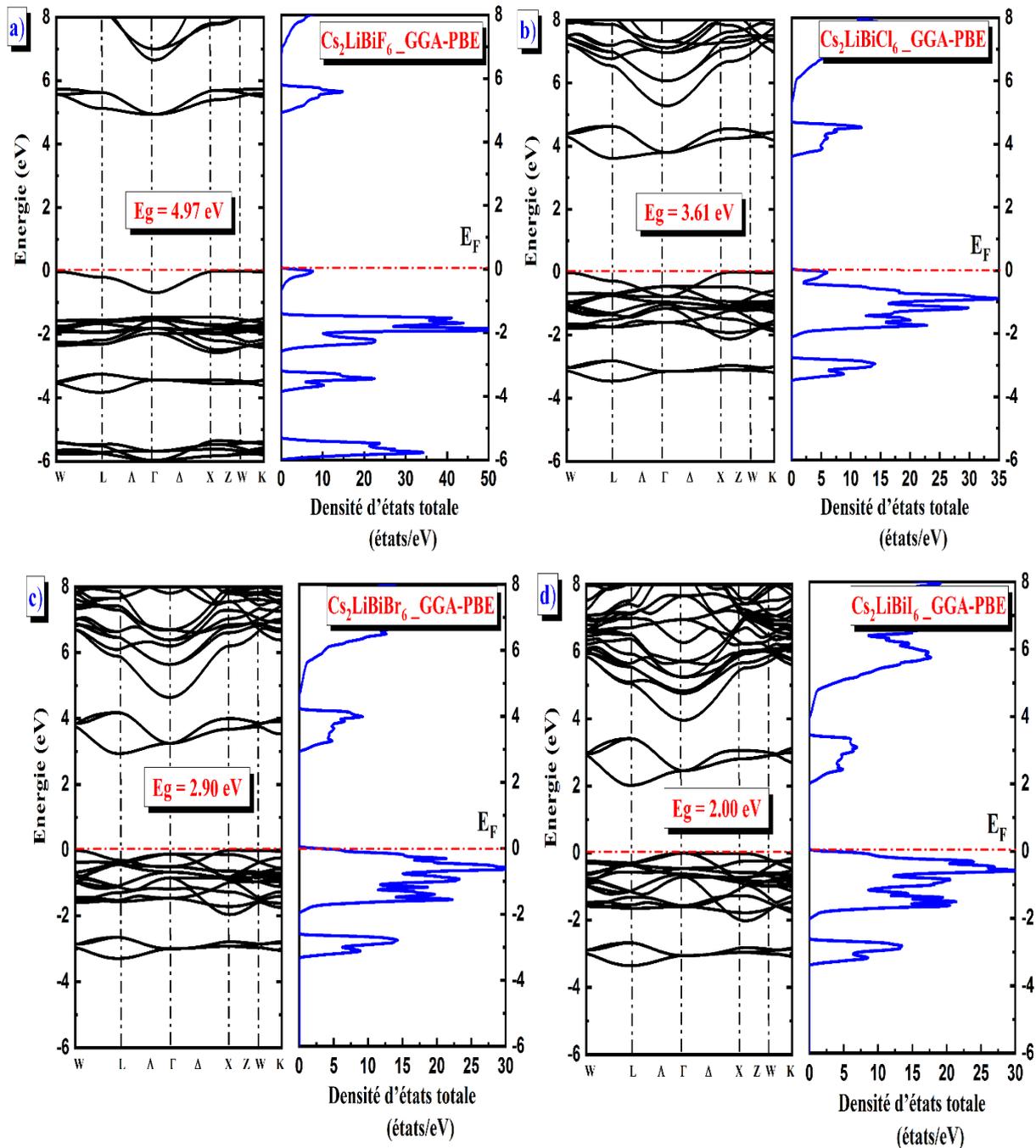




**Figure III.6 :** Structure des bandes et densité d'états totale (TDOS) des halides pérovskites doubles cubiques  $Rb_2LiBiX_6$  ( $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBE

### III.6.1.3 Structure de bande pour les composés $Cs_2LiBiX_6$ ( $X= F, Cl, Br, I$ )

La structure de bande et densité d'états totale (TDOS) des halides pérovskites doubles cubiques  $Cs_2LiBiX_6$  ( $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) calculés au niveau des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont présentées dans les Figures III.7 (a, b, c, d). Notons qu'on a utilisé l'approximation GGA-PBE. Dans la Figure III (5-6), on a trouvé que les composés  $Cs_2LiBiX_6$  ( $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) possèdent un gap indirect. Le maximum de la bande de valence (VB) se situe au point X dans la zone de Brillouin et le minimum de la bande de conduction (CB) se trouve au point L. On remarque que la valeur de la bande interdite diminue rapidement de F à Cl à Br à I en raison de l'effet des anions. En effet, des gaps étaient d'environ 4,97, 3,61, 2,90 et 2,00 eV respectivement pour  $Cs_2LiBiF_6$ ,  $Cs_2LiBiCl_6$ ,  $Cs_2LiBiBr_6$  et  $Cs_2LiBiI_6$ .



**Figure III.7 :** Structure des bandes et densité d'états totale (TDOS) des halides pérovskites doubles cubiques  $Cs_2LiBiX_6$  ( $X = F, Cl, Br$  et  $I$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBE.

### III.6.2 La densité d'états

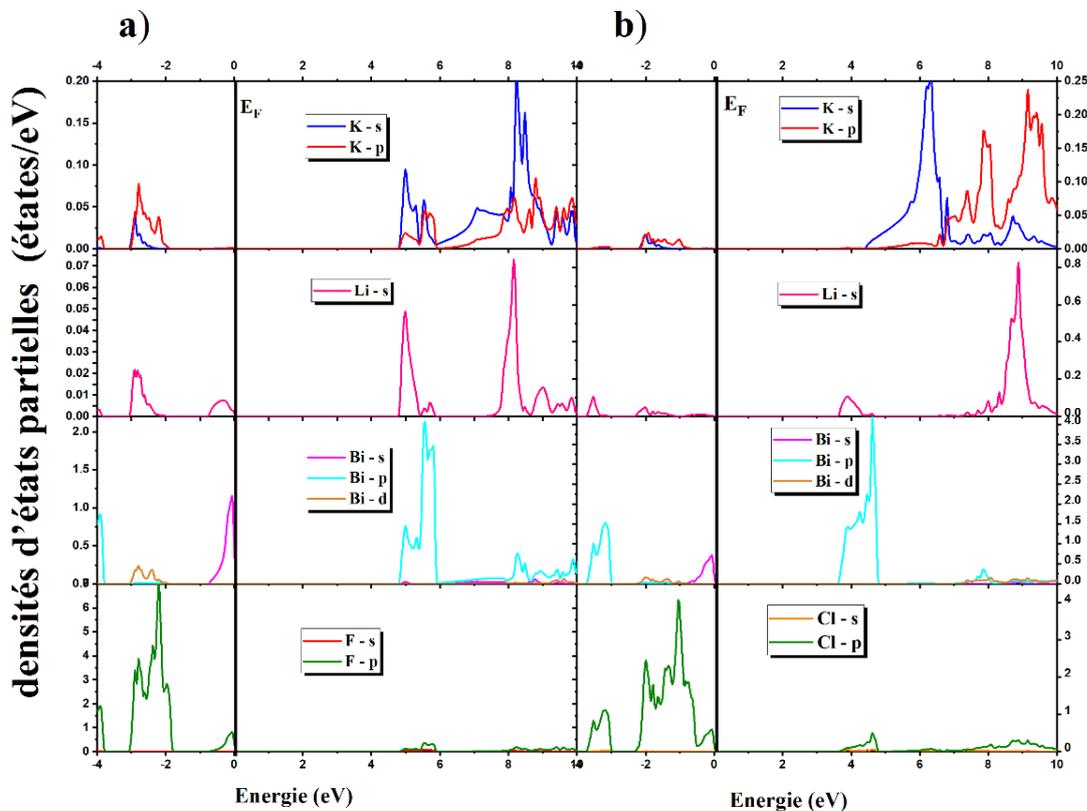
La densité d'états (DOS) représente l'une des grandeurs physiques capitales pour appréhender les propriétés physiques d'un matériau. La majorité des propriétés de transport se fondent sur la connaissance de la densité d'états. Elle permet également de comprendre la nature

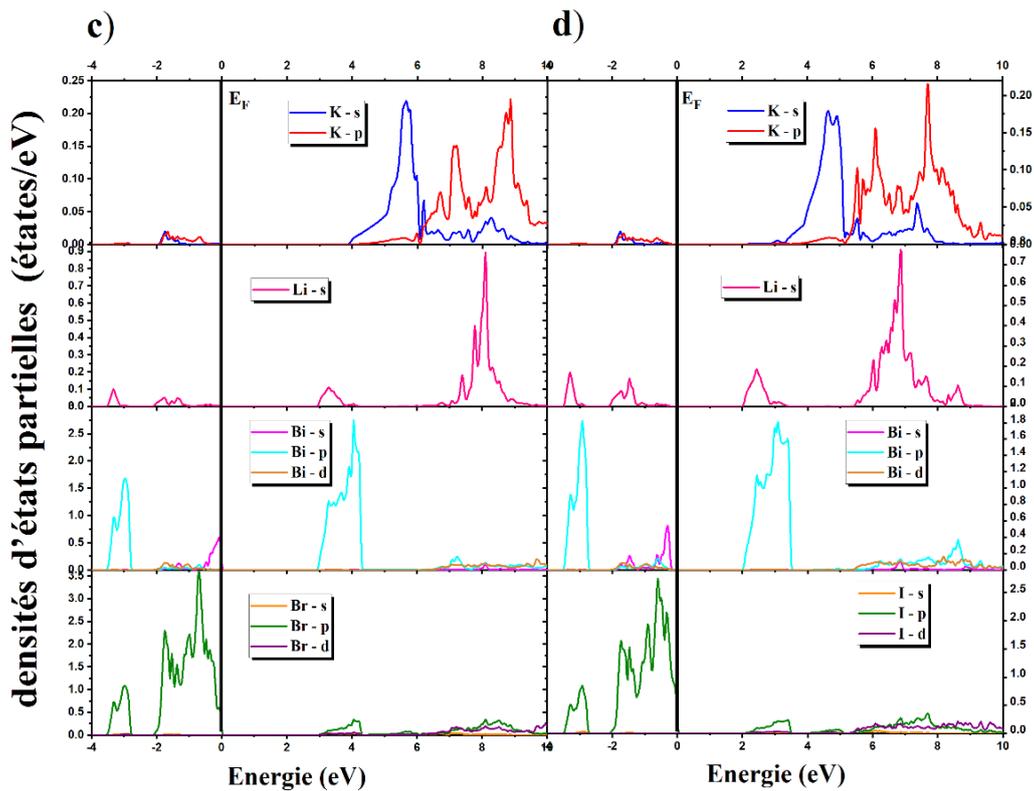
des liaisons chimiques dans un matériau (en évaluant l'occupation de chaque état atomique) et, de ce fait, le transfert de charge entre les atomes. Les densités d'états partielles (PDOS) pour nos composés A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I) sont calculées à l'équilibre avec l'approximation GGA-PBE.

### III.6.2.1 Les densités d'états pour les composés K<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I)

Les Figures III.10 (a, b, c, d) présentent les densités d'états partielles (PDOS) pour des composés K<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I) cubiques en utilisant l'approximation GGA-PBE. La densité totale d'états se divise en différentes régions dans la plage de -4 à 10 eV. La bande de valence (VB) supérieure autour du niveau de Fermi se propage dans l'intervalle (0 à -4eV). Cette densité peut être attribuée essentiellement à l'orbitale p de l'atome d'halogène (F-p, Cl-p, Br-p, I-p) et partiellement à l'orbitale s de l'atome de bismuth (Bi-s) avec une contribution faible des Li-s, K-p, Bi-p, Bi-d.

La bande de conduction (CB) inférieure de 5 à 10 eV correspond principalement aux états Bi-p et partiellement à l'orbitale s de l'atome de lithium (Li-s) avec une contribution faible des K-s, K-p.





**Figure III.08 :** Densité d'états partielles (PDOS) des halides pérovskites doubles cubiques  $K_2LiBiX_6$  ( $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBE

### III.6.2.1 Les densités d'états pour les composés $Rb_2LiBiX_6$ ( $X= F, Cl, Br, I$ )

Les figures III.9 (a, b, c, d) représentent les tracés des courbes des densités d'états partielles (PDOS) obtenues par l'approximation GGA-PBE des composés  $Rb_2LiBiX_6$  ( $X= F, Cl, Br, I$ ), le niveau de fermi  $E_F$  étant pris comme référence des énergies des bandes. La densité totale d'états se divise en différentes régions dans la plage de -4 à 10 eV. Les états électroniques sont regroupés comme suit :

- La bande de valence (VB) se situe dans la gamme d'énergie de (-4 eV à 0 eV). elle peut être attribué principalement à l'orbitale p de l'atome d'halogène (F-p, Cl-p, Br-p, I-p ) et partiellement à l'orbitale s de l'atome de bismuth (Bi-s) avec une contribution faible des Li-s, Rb,d
- La bande de conduction (CB) se situe dans la gamme d'énergie de (0 eV à 10 eV). elle est essentiellement composée par la contribution aux états Bi-p et partiellement à l'orbitale d de l'atome de rubidium (Rb-d) avec une contribution faible des Li-s , Rb-p . Par conséquent, seuls les états constituant le maximum de la bande de valence (VB) et le minimum de la bande de

conduction (CB) nous aident à comprendre l'effet de la bande interdite sur les éléments et à expliquer l'origine des propriétés physiques des matériaux de double perovskite.

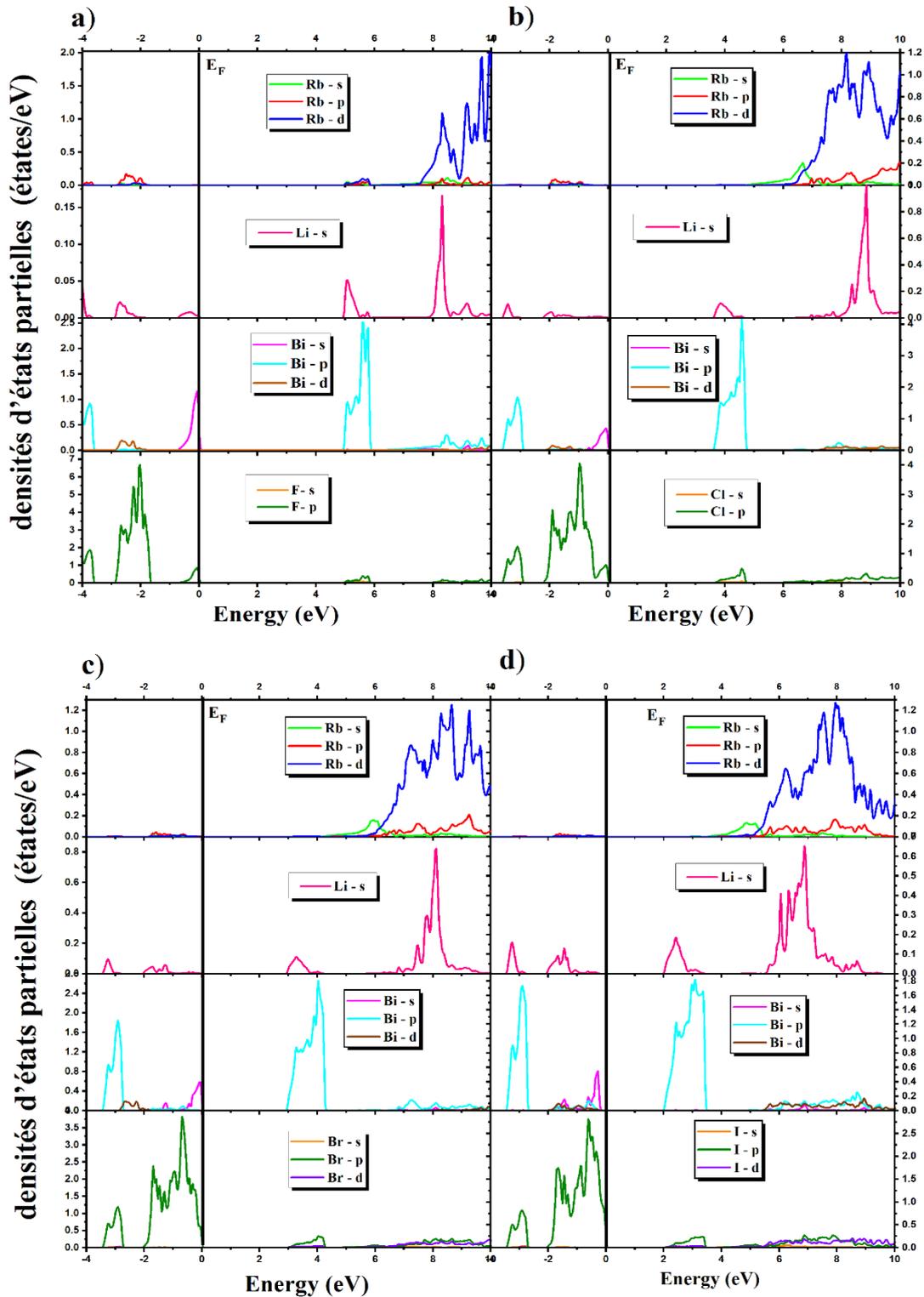
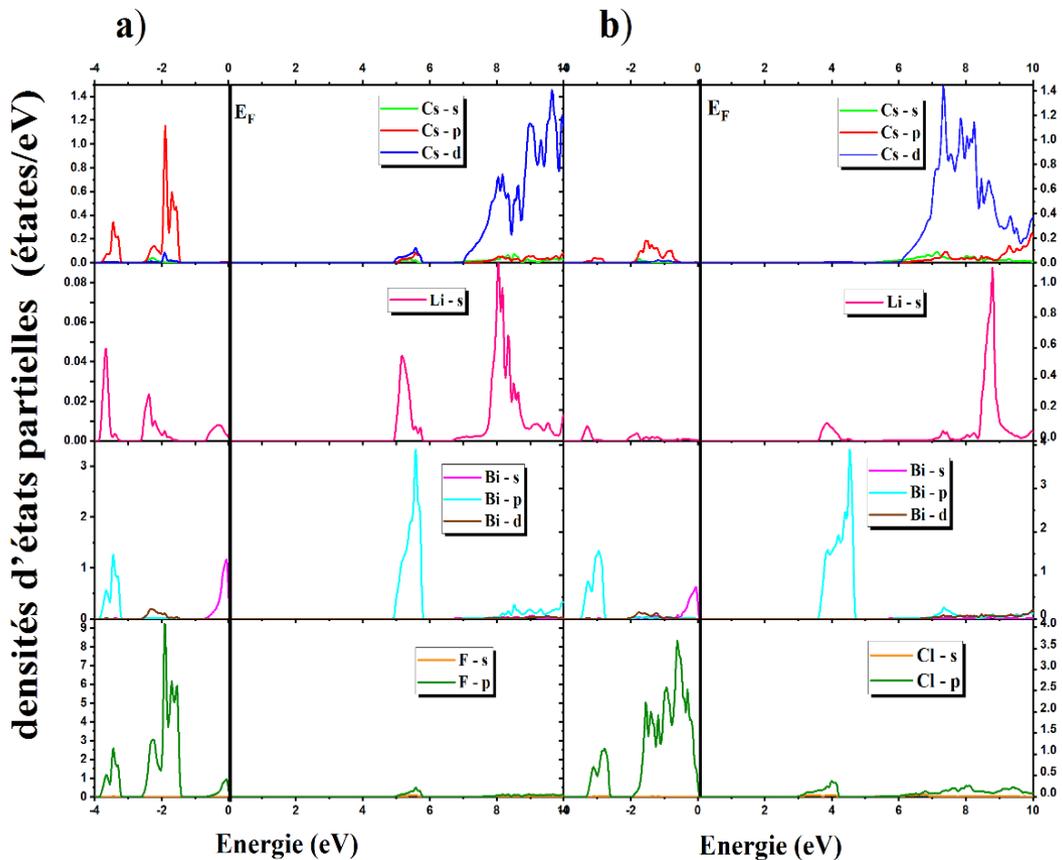
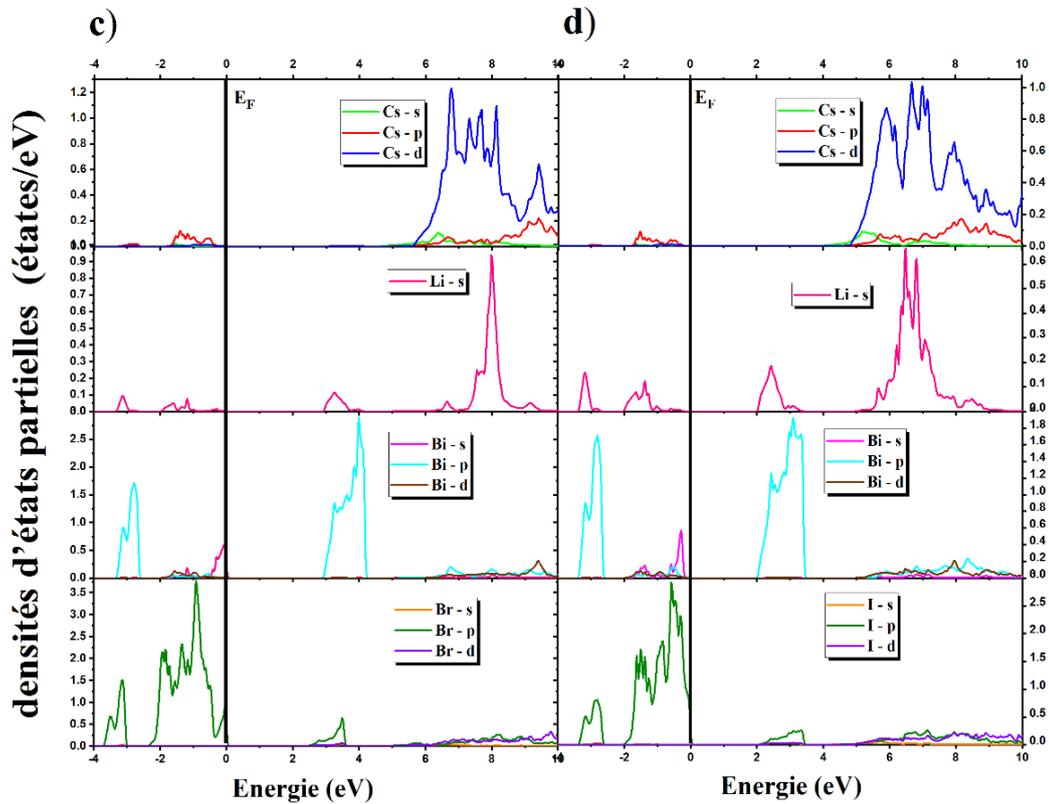


Figure III.09 : Densité d'états partielle (PDOS) des halides pérovskites doubles cubiques  $Rb_2LiBiX_6$  ( $X = F, Cl, Br$  et  $I$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBE .

### III.5.2.3 Les densités d'états pour les composés Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I)

Les Figures III.10 (a, b, c, d) montrent les densités d'états partielles (PDOS) pour des composés Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I) cubiques en utilisant l'approximation GGA-PBE. La densité totale d'états se divise en différentes régions dans la plage de -4 à 10 eV. La bande de valence (VB) inférieure est étendue de -4 à -1.6 eV et correspond principalement aux états Cs-p hybridés Bi-p et Cs-d. La seconde région, plus proche du niveau de Fermi, se situant autour de -4 eV à 0 eV a un caractère prédominant en F-p, Cl-p, Br-p, I-p avec une contribution faible des Li-s, Bi-s. La bande de conduction (CB) inférieure de 5 à 10 eV et correspond principalement aux états Bi-p et partiellement à l'orbitale d de l'atome de césium (Cs-d) avec une contribution faible des Li-s.





**Figure III.10** : Densité d'états partielle (PDOS) des halides pérovskites doubles  $Cs_2LiBiX_6$  ( $X = F, Cl, Br$  et  $I$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBE .

### III.7 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques d'un matériau solide sont corrélées à différentes propriétés de l'état fondamental, telles que les potentiels entre atomes, l'équation d'état et les spectres des phonons. Elles sont également thermodynamiquement associées à la capacité thermique, l'expansion thermique, la température de Debye et au point de fusion. Nous avons étudié les paramètres élastiques ( $C_{ij}$ ) qui explorent de manière significative le comportement mécanique des matériaux solides. Les  $C_{ij}$  fournissent des preuves cruciales sur le comportement mécanique, la nature des liaisons avec les atomes voisins, le comportement anisotrope et la stabilité structurale des matériaux solides. En utilisant la méthode développée par Charpin, intégrée dans le code Wien2k [14]. Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Avec  $C_{11}$  et  $C_{12}$  qui reflètent la réponse du cristal à une compression unidirectionnelle tandis que  $C_{44}$  est lié au module de cisaillement le long de la même direction. Et les exigences de stabilité mécanique sont exprimées par l'étude

systématique de la stabilité du réseau déjà explicitée Born et Huang [15]. Elle est donnée par l'équation suivante :

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

$$C_{12} < B < C_{11}$$

III. 6

**Tableau III.5 :** Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , le module de compressibilité  $B$ , les valeurs sont en (GPa) pour les halides pérovskites doubles  $A_2LiBiX_6$  (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I)

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{11-12}$	B
<b>K<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	84.10	23.33	13.54	60.77	43.58
<b>K<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	57.11	10.53	6.82	46.58	26.06
<b>K<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	46.72	8.52	5.52	38.2	21.25
<b>K<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	37.05	6.29	5.23	30.76	16.55
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	113.52	28.76	28.34	84.76	57.40
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	57.36	12.89	11.02	44.47	27.72
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	40.58	10.18	7.17	30.4	20.31
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	36.88	7.43	6.55	29.45	17.25
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	95.67	24.06	18.71	71.61	47.93
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	53.68	12.86	11.79	40.82	25.75
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	44.00	9.26	8.02	34.74	20.84
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	36.62	7.15	6.30	29.47	16.97

Les constantes élastiques  $C_{ij}$  des composés  $A_2LiBiX_6$  (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I) sont calculées et sont présentées dans le Tableau (III.5). On peut remarquer que les valeurs des constants élastiques calculées des composés qui nous intéressent ne sont pas très différentes. Nous pouvons voir que toutes les conditions énoncées dans l'équation (III.6) sont simultanément remplies, ce qui indique clairement que les halides pérovskites doubles  $K_2LiBiX_6$ ,  $Rb_2LiBiX_6$ , et  $Cs_2LiBiX_6$  (X= F, Cl, Br, I) sont mécaniquement stables. D'autre part, les constantes élastiques  $C_{ij}$  calculées sont également utilisées pour déterminer le module de

compressibilité (B) à savoir :  $B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$ . Nous avons constaté à travers les calculs que le module de compressibilité B a presque la même valeur que celle obtenue à partir de l'équation d'état de Murnaghan. On observe une diminution de la compressibilité due à la réduction du module de compressibilité en passant des halogènes de F à I, comme indiqué dans le Tableau (III.5).

### III.8 Propriétés mécaniques

Après avoir calculé les constants élastiques, on peut déduire plusieurs grandeurs mécaniques telles que le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson et le coefficient d'anisotropie.

L'ensemble des résultats concernant le module Young E, le module de cisaillement G, le coefficient de Poisson  $\nu$ , la pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ), et le rapport B/G sont énumérés dans le tableau (III.6).

#### III.8.1 Module de cisaillement

Le module de cisaillement est défini comme la mesure de la rigidité élastique aux déformations par cisaillement du matériau et est également appelée « module de rigidité ». Le module de cisaillement peut être calculé pour une structure poly-cristalline en utilisant la méthode de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [16-18] selon les équations suivantes :

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad \text{III. 7}$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad \text{III. 8}$$

$$G_H = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad \text{III. 9}$$

Les matériaux ayant un grand module sont rigides et présentent des déformations faibles sous un effort de cisaillement, tandis que ceux ayant un faible module subissent des déformations plus importantes. Les résultats de ces modules pour les composés A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I) sont résumés dans le Tableau III.6. On remarque que le module de cisaillement diminue avec l'augmentation du nombre atomique (Z) d'halogène (en passant de F à I).

### III.8.2 Module de Young

Le module de Young, également nommé module d'élasticité (dans le sens longitudinal) ou module de traction, représente une propriété fondamentale d'un matériau. Il s'agit d'une valeur fixe déterminée par la relation entre la force de traction ou de compression appliquée à un matériau et la déformation engendrée par cette force. Sa représentation se formule ainsi :

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad \text{III. 10}$$

Les matériaux dotés d'un faible module sont souples et présentent des déformations significatives lorsqu'ils sont soumis à des contraintes. En revanche, un module élevé caractérise les matériaux qui subissent peu de déformations. Les valeurs de ces modules pour les composés A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I) sont listées dans le Tableau III.6. On observe que Le module de Young diminue avec la diminution du module de cisaillement. Et donc Le module de Young minimise avec le changement d'halogène de F à I.

### III.8.3 Comportement ductile/fragile des matériaux

En ce qui concerne la ductilité et la fragilité d'un matériau, il est essentiel d'exposer trois facteurs : la pression de Cauchy, l'indice de ductilité de Pugh B/G, et le coefficient de Poisson  $\nu$ . Nous avons commencé par la pression de Cauchy qui est définie comme la différence entre les deux constantes élastiques C<sub>12</sub> et C<sub>44</sub> (P= C<sub>12</sub> - C<sub>44</sub>) être paramètre confirme également un autre indice de la caractéristique ductile des matériaux. Si la pression de Cauchy est positive (négative), le matériau est censé être ductile (fragilité) [19, 20]. Ici, la pression de Cauchy calculée est positive pour tous les composés A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A= K, Rb, Cs, X= F, Cl, Br, I), ceci dit ces composés K<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I) , Rb<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I) , et Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I) sont classés comme des matériaux ductiles.

Pugh B/G[21] a élaboré une formule empirique de l'indice de ductilité dans laquelle le module de compressibilité B et le module de cisaillement G sont considérés comme résistants à la rupture et à la déformation plastique, respectivement. Cette formule stipule que la valeur critique du rapport B/G séparant le comportement ductile et fragile des matériaux est d'environ 1,75 ; c'est-à-dire que si B/G>1,75, le matériau est ductile, sinon il est fragile (fragile < 1.75 < ductile). Selon nos résultats listés dans le Tableau III.6 pour nos composés, les valeurs calculées

de ce rapport sont supérieures à 1.75 pour K<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I), Rb<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I), et Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I) ; donc nos matériaux sont ductiles.

Le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est défini selon la règle de Frantsevich [22], la valeur critique du matériau est de 0,26 si le coefficient de Poisson est inférieur à cette mesure, le matériau est fragile, tandis que s'il dépasse cette mesure, le matériau présentera une ductilité. Le coefficient de Poisson est exprimé comme suit :

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad \text{III. 11}$$

Pour ces composés étudiés, le coefficient de poisson calculé est supérieur à 0,26, donc ce résultat confirme ainsi la nature ductile de ces composés. De plus, le coefficient de Poisson  $\nu$  offre des détails additionnels concernant la nature des forces de liaison. Pour les liaisons covalentes d'un matériau, le coefficient de Poisson  $\nu$  est inférieur à 0,1, tandis que les valeurs typiques pour les matériaux ioniques et métalliques sont supérieures ou égales à 0,25 [23]. Comme la valeur calculée du coefficient de Poisson ( $\nu$ ) pour les composés A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I) est supérieure à 0,25 (voir Tableau III.6), cela indique des liaisons ioniques pour ces composés.

### III.8.4 Anisotropie des matériaux

L'anisotropie élastique des cristaux est fortement corrélée avec la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux [24]. Pour quantifier l'anisotropie élastique de ces composés, nous avons calculé le facteur d'anisotropie A, à partir des valeurs actuelles des constantes élastiques. Son expression est donnée sous la forme :

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

Pour le cristal isotrope, le paramètre d'anisotropie A est égal à 1, alors qu'une valeur inférieure ou supérieure à 1 indique une anisotropie. La valeur de l'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédée par le cristal. D'après les valeurs d'anisotropie calculées listées dans le Tableau III.7, on constate que ces composés présentent une petite anisotropie élastique.

**Tableau III.6** : Module de cisaillement  $G$  (GPa), module de Young  $E$  (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$ , pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ) en GPa, et rapport  $B/G$  pour les halides pérovskites doubles  $A_2LiBiX_6$  (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I)

	<b>G</b>	<b>E</b>	<b>B/G</b>	<b>A</b>	<b><math>\nu</math></b>	<b>P= C<sub>12</sub> - C<sub>44</sub></b>
<b>K<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	18.84	49.39	2.31	0.45	0.31	9.79
<b>K<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	11.46	29.98	2.27	0.29	0.30	3.71
<b>K<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	9.07	23.83	2.34	0.28	0.31	3.29
<b>K<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	8.44	21.64	1.96	0.34	0.28	0.77
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	32.51	82.94	1.76	0.67	0.26	0.42
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	14.65	37.37	1.89	0.49	0.28	1.87
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	9.60	24.30	2.11	0.47	0.30	3.03
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	9.24	24.07	1.86	0.44	0.27	0.88
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	24.33	62.44	1.96	0.52	0.28	5.35
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	14.65	39.04	1.76	0.57	0.26	1.07
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	10.25	24.95	2.03	0.46	0.29	1.24
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	9.60	23.61	1.77	0.42	0.26	0.85

### III.9 Propriétés optiques

En physique de l'état solide, il est très intéressant de comprendre les différentes façons dont la lumière interagit avec la matière, telles que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. Ces propriétés découlent de l'interaction d'un solide avec une onde électromagnétique de fréquence variable.

Les calculs que nous avons effectués sur nos composés  $A_2LiBiX_6$  (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I) pour déterminer les propriétés optiques, sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

### III.9.1 Propriétés optiques pour les composés K<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I)

#### III.9.1.1 La fonction diélectrique

Toutes les grandeurs et propriétés optiques sont basées sur la fonction diélectrique, qui traduit la réponse des électrons dans un solide au rayonnement électromagnétique. Cette réponse peut être décrite par la fonction complexe qui relie le vecteur champ électrique  $\vec{E}$  et l'induction électrique  $\vec{D}$  à l'intérieur du solide.

$$\vec{D}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \cdot \vec{E}(\mathbf{k}, \omega) \quad \text{III. 13}$$

$\varepsilon(\omega)$  est la fonction diélectrique complexe, qui s'écrit sous la forme.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{III. 14}$$

$\varepsilon_1(\omega)$  est la partie réelle, elle traduit l'absorption du matériau, et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  est liée à la polarisation du milieu.

Dans cette partie nous allons exprimer les propriétés optiques de K<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I) à travers l'étude de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique dans la plage d'énergie de 0 et 30 eV. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure III.11.

La partie réelle de la fonction diélectrique, pour nos composés, commence à partir de la fréquence zéro et augmente jusqu'à sa valeur maximale, puis diminue. La modification d'halogène affecte la valeur de manière que cette valeur augmente en passant de F à I. Les valeurs  $\varepsilon_1(0)$  pour K<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I), qui ont été déterminées le long de l'axe des y, sont données dans le Tableau III.7. Plus précisément, les valeurs de  $\varepsilon_1(0)$  pour K<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub> sont respectivement de 2.69, 3.46, 4.06 et 5.14. Ces valeurs ont été déterminées en utilisant le modèle de Penn [25], qui relie la valeur statique de  $\varepsilon_1(0)$  à la bande interdite optique  $E_g$ , à travers l'expression :

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2 \quad \text{III. 15}$$

La variation de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie est représentée par la Figure III.11.b pour nos composés K<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I). Qui sont associés à d'éventuelles transitions interbandes dans les structures de bandes électroniques des composés. Les bandes interdites optiques pour chaque composé, qui ont été déterminés à partir du point limite de  $\varepsilon_2(\omega)$  et sont en accord avec la bande interdite électronique  $E_g$ , sont de 4,88

eV, 3.74 eV, 3.00 eV et 2.05 eV pour  $K_2LiBiF_6$ ,  $K_2LiBiCl_6$ ,  $K_2LiBiBr_6$  et  $K_2LiBiI_6$ , respectivement. Il convient de noter qu'il existe une différence entre les bandes interdites électroniques et optiques  $E_g$  en raison de l'utilisation de différentes approches théoriques, telles que les expressions de Kramer-Kroning[26]. Les composés  $K_2LiBiF_6$ ,  $K_2LiBiCl_6$ ,  $K_2LiBiBr_6$  et  $K_2LiBiI_6$  ont des régions de fonctionnement favorables dans l'ultraviolet en raison de l'augmentation des valeurs de  $\epsilon_2(\omega)$  du point limite au point le plus élevé à 5.66 eV, 4.66 eV, 4.36 eV et 3.40 eV, respectivement. Cette propriété fait que ces matériaux sont des candidats idéaux pour les dispositifs optoélectroniques.

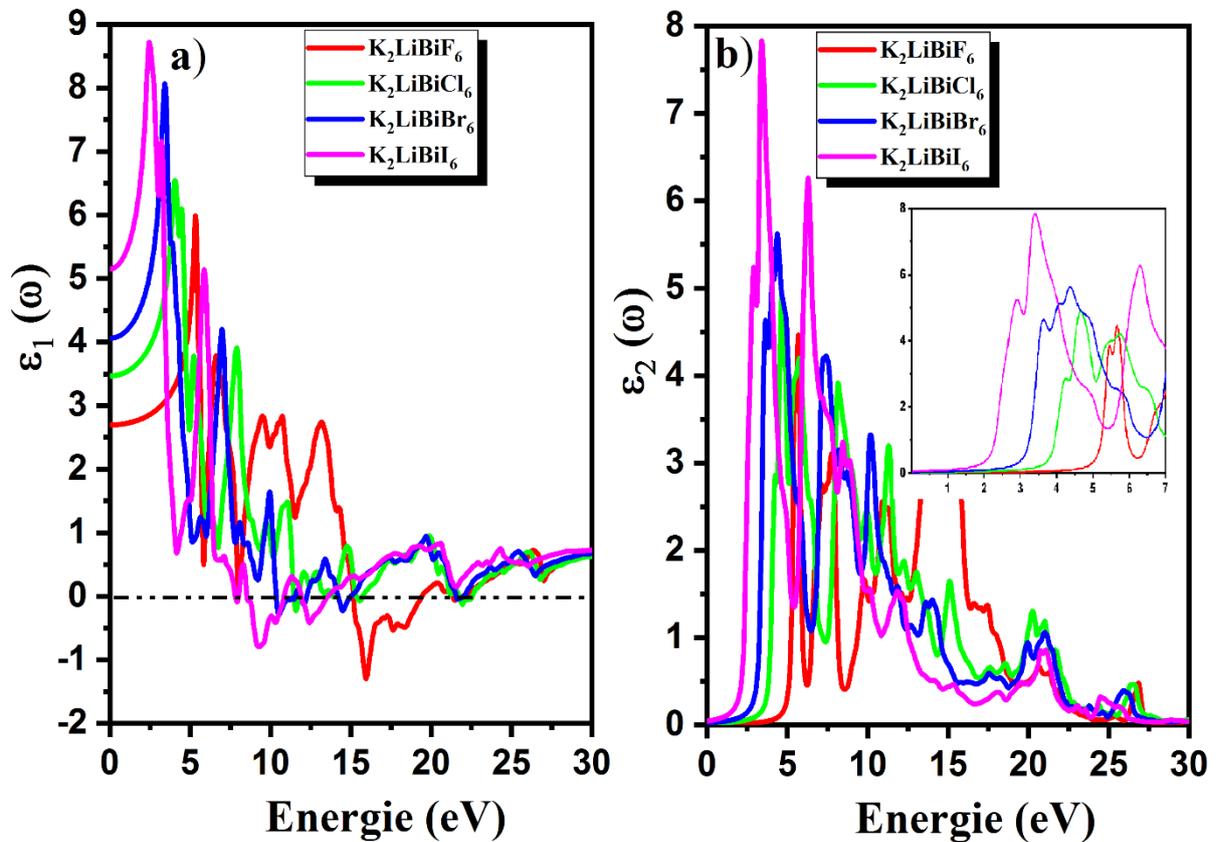


Figure III.11 : Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour les halides pérovskites doubles  $K_2LiBiX_6$  ( $X= F, Cl, Br, I$ ) calculées par l'approximation GGA-PBE.

### III.9.1.2 Le coefficient d'absorption optique

Le coefficient d'absorption est également un paramètre important pour caractériser la partie de l'énergie absorbée  $\alpha(\omega)$  par l'interface du solide, la relation entre  $R(\omega)$ , étant la suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-Re(\omega) + |\epsilon|}{2}} \tag{III. 16}$$

Les résultats obtenus sont exprimés dans la Figure (III 12.a), montrent est que ces composés K<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> présentent d'importants pics d'absorption dans la région ultraviolette du spectre à des niveaux d'énergie plus élevés. Les valeurs du coefficient d'absorption sont de 4.88 eV, 3.74 eV, 3.00 eV et 2.05 eV pour K<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub>, respectivement, indiquant la bande interdite optique E<sub>g</sub>, montrent l'utilité de ces composés pour divers appareils optiques et optoélectroniques.

### III.9.1.3 L'indice de Réfraction

L'indice de réfraction d'un matériau est généralement rencontré sous sa forme réelle. Cependant, il peut être trouvé sous sa forme complexe :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad \text{III. 17}$$

Avec N l'indice de réfraction complexe,  $n$  l'indice de réfraction réel,  $k$  le coefficient d'extinction.

L'indice de réfraction ( $n$ ) d'un matériau représente le facteur par lequel le rayonnement électromagnétique est ralenti lorsqu'il traverse la limite entre deux milieux [27]. En utilisant les parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique en fonction de la fréquence, l'indice de réfraction  $n(\omega)$  est calculé par la relation :

$$n(\omega) = \left[ \frac{\epsilon_2(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{III. 18}$$

Pour les basses fréquences ( $\epsilon \approx 0$ ), la relation de Kramer-Kronig [26], est égale à

$$n(0) = \sqrt{\epsilon(0)} \quad \text{III. 17}$$

Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure III.10.b. Les valeurs rapportées de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  pour K<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub> sont respectivement de 1.63, 1.86, 2.01, et 2.28. Les spectres montrent également que  $n(0)$  augmente de F à I. les indices de réfraction augmentent à partir de la limite de fréquence nulle  $n(0)$  et atteignent des valeurs maximales, puis commencent à diminuer. La relation suivante entre l'indice de réfraction statique et le constant diélectrique  $n(0)^2 = \epsilon_1(0)$  a vérifié nos résultats.

### III.9.1.4 La réflectivité

C'est une grandeur optique très intéressante qui peut être déduite de l'indice complexe, c'est le coefficient de réflexion  $R(\omega)$  [28], puisqu'il caractérise la puissance réfléchie à l'interface du solide, et est fonction de l'indice de réfraction. Son expression est donnée sous la forme :

$$R(\omega) = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad \text{III. 18}$$

La Figure III.12.c, représente la réflectivité  $R(\omega)$  des halides pérovskites  $K_2LiBiX_6$  (X= F, Cl, Br, I). Les valeurs de  $R(0)$  rapportées pour  $K_2LiBiF_6$ ,  $K_2LiBiCl_6$ ,  $K_2LiBiBr_6$  et  $K_2LiBiI_6$  sont respectivement de 0.04, 0.09, 0.11, et 0.16. On remarque que les valeurs augmentent également avec le changement d'halogène de (F-I) et atteignent des valeurs maximales de 0.16, 0.23, 0.25, et 0.31 à des énergies de 5.24, 4.61, 3.54, et 3.41 eV pour tous les composés  $K_2LiBiF_6$ ,  $K_2LiBiCl_6$ ,  $K_2LiBiBr_6$  et  $K_2LiBiI_6$  respectivement, puis commencent à diminuer.

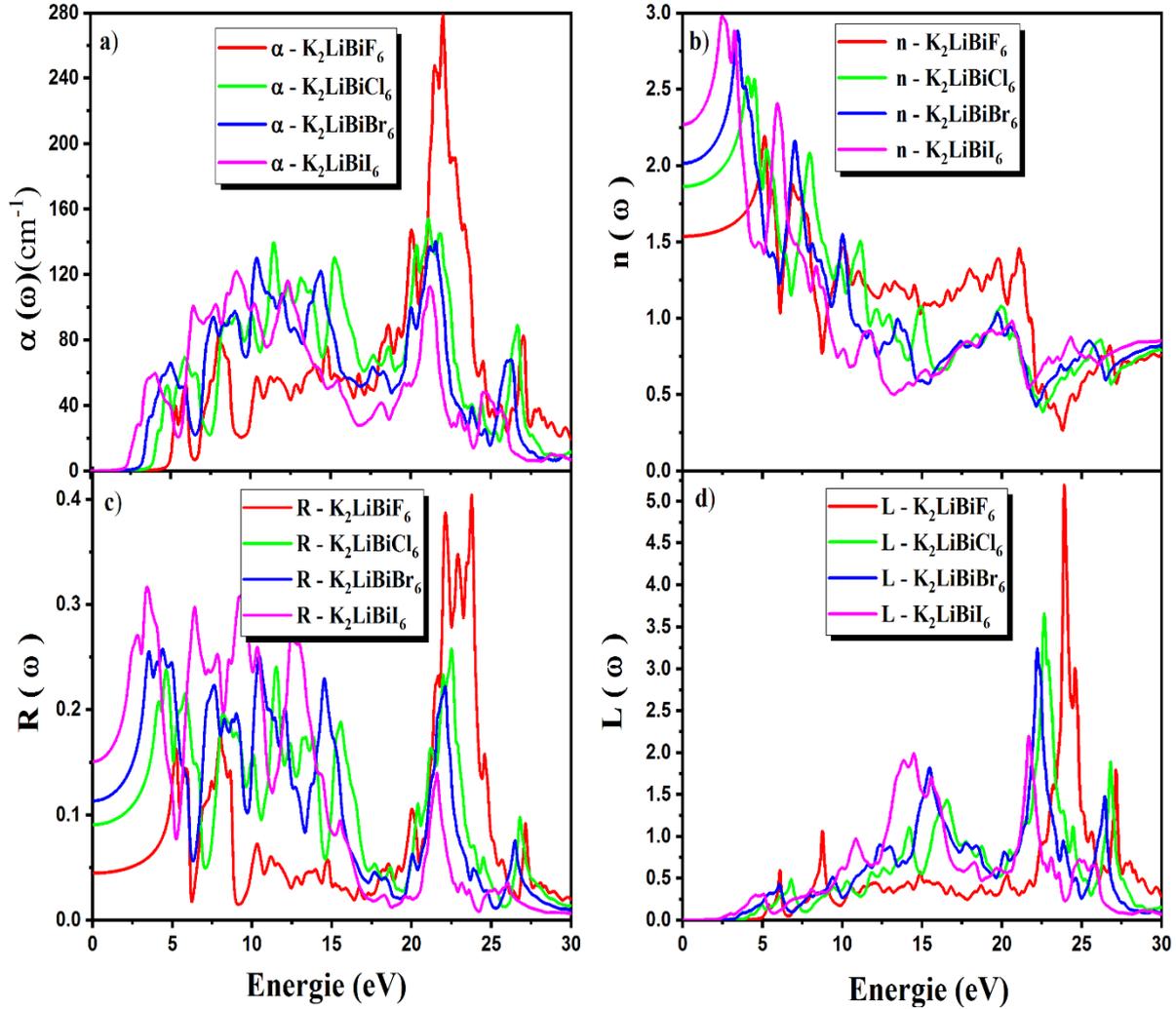
### III.9.1.5 La fonction de perte d'énergie

Le spectre de perte est le résultat de deux phénomènes se produisant dans les solides : l'excitation des électrons individuels, similaire à ce qui se produit lors de l'absorption de photons, et l'excitation d'oscillations collectives appelées plasmon. La majorité des excitations de plasmon sont des transitions inter-bandes, et la probabilité de diffusion due aux pertes de volume est directement liée à la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$ . Cette fonction est exprimée par la relation :

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad \text{III. 19}$$

La fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  est représentée sur la Figure III.12.d. L'examen des spectres de perte d'énergie  $L(\omega)$  présente des pics à : 6.11, 8.75, 23.89, 27.16 eV pour  $K_2LiBiF_6$  ; 6.75, 14.16, 22.61, 26.80 eV pour  $K_2LiBiCl_6$  ; 6.02, 15.43, 22.25, 26.48 pour  $K_2LiBiBr_6$  et 5.07, 14.48, 21.5, 25.16 pour  $K_2LiBiI_6$ . Ces régions correspondent aux endroits où surviennent les absorptions les plus marquées. De ce fait, les analyses des pertes énergétiques démontrent que l'efficacité optique des composés étudiés demeure inchangée par ce facteur. Par conséquent, essentiellement l'absorption dans la plage ultraviolette, où se manifestent une réduction de la

réflexion, une dispersion et une dissipation d'énergie, suggère que les composés examinés sont adaptés aux utilisations optoélectroniques dans l'UV.



**Figure III.12 :** Coefficients optiques de  $K_2LiBiX_6$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) : a) coefficient d'absorption, b) indice de réfraction, c) coefficient de réflectivité et d) de perte d'énergie en utilisant la méthode GGA-PBE.

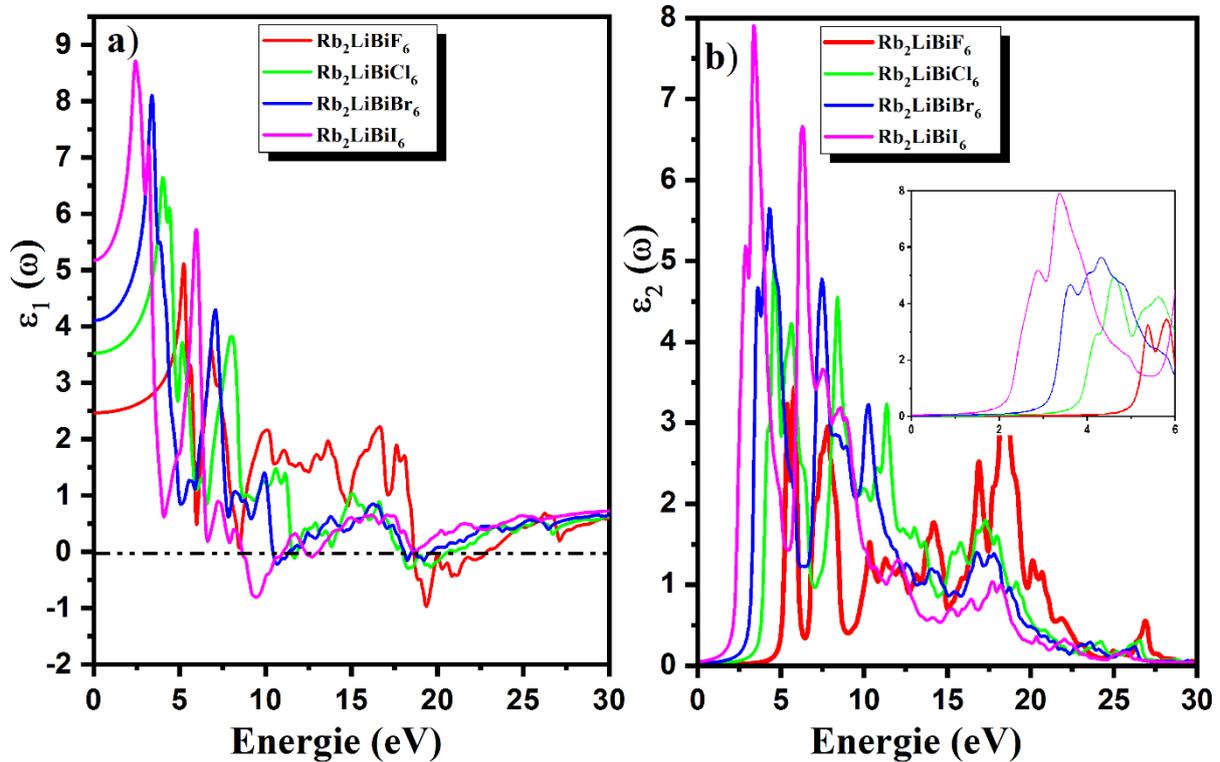
### III.9.2 Propriétés optiques pour les composés $Rb_2LiBiX_6$ ( $X = F, Cl, Br, I$ )

#### III.9.2.1 La fonction diélectrique

Les fonctions diélectriques complexes sont exposées dans une gamme d'énergie de 0 à 30 eV sur les Figures III. 13 (a) et (b). La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  est représentée sur la Figure III. 13 (a). La valeur moyenne de  $\epsilon_1(0)$  déterminée le long de l'axe y est établie à 2.47, 3.52, 4.10 et 5.17 respectivement pour  $Rb_2LiBiF_6$ ,  $Rb_2LiBiCl_6$ ,  $Rb_2LiBiBr_6$ , et  $Rb_2LiBiI_6$ , comme indiqué

dans le Tableau III.7. La valeur statique  $\epsilon_1(0)$  et la bande interdite optique  $E_g$  pour tous les composés sont déterminées mathématiquement par l'expression du modèle de Penn [25] (l'équation III.15).

La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  est associée aux diverses transitions inter-bandes possibles dans les structures de bandes électroniques de nos composés. À partir de la Figure III.13 (b), la bande interdite optique de  $\text{Rb}_2\text{LiBiF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{LiBiCl}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{LiBiBr}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{LiBiI}_6$  est respectivement de 4.98, 3.67, 2.88 et 2.11 eV, obtenue à partir du point de bord de  $\epsilon_2(\omega)$  qui est conforme à la bande interdite électronique  $E_g$ . La différence entre la bande interdite électronique et optique  $E_g$  est due aux approches utilisées dans les expressions de Kramer-Korong [26] et aux limites de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [26]. La valeur de  $\epsilon_2(\omega)$  augmente du point de bord au maximum à 5.70, 4.65, 4.35, et 3.40 eV pour  $\text{Rb}_2\text{LiBiF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{LiBiCl}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{LiBiBr}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{LiBiI}_6$ , ce qui montre leur région de fonctionnement le plus favorable dans l'ultraviolet. Cela signifie que les doubles pérovskites étudiées sont des candidats très importants pour les dispositifs optoélectroniques.



**Figure III.13** : Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour les halides pérovskites doubles  $\text{Rb}_2\text{LiBiX}_6$  ( $X= F, Cl, Br, I$ ) calculées par l'approximation GGA-PBE.

### III.9.2.2 le coefficient d'absorption optique

La Figure (III.14.a) montre le comportement de la dépendance en énergie du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  pour  $\text{Rb}_2\text{LiBiX}_6$  (X= F, Cl, Br, I). On peut observer que ces composés de double pérovskite présentent des pics d'absorption significatifs dans la région ultraviolette (UV) du spectre, à des niveaux d'énergie plus élevés. Les valeurs importantes du coefficient d'absorption montrent la bande interdite optique  $E_g$ , dont les valeurs numériques sont de 4.98, 3.67, 2.88 et 2.11 eV respectivement pour  $\text{Rb}_2\text{LiBiF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{LiBiCl}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{LiBiBr}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{LiBiI}_6$ . De plus, les pics exposent également la région ultraviolette, ce qui convient aux dispositifs optoélectroniques utiles dans la lumière ultraviolette. Les divers autres pics d'intensité élevée sont liés à différentes transitions électroniques.

### III.9.2.3 L'indice de Réfraction

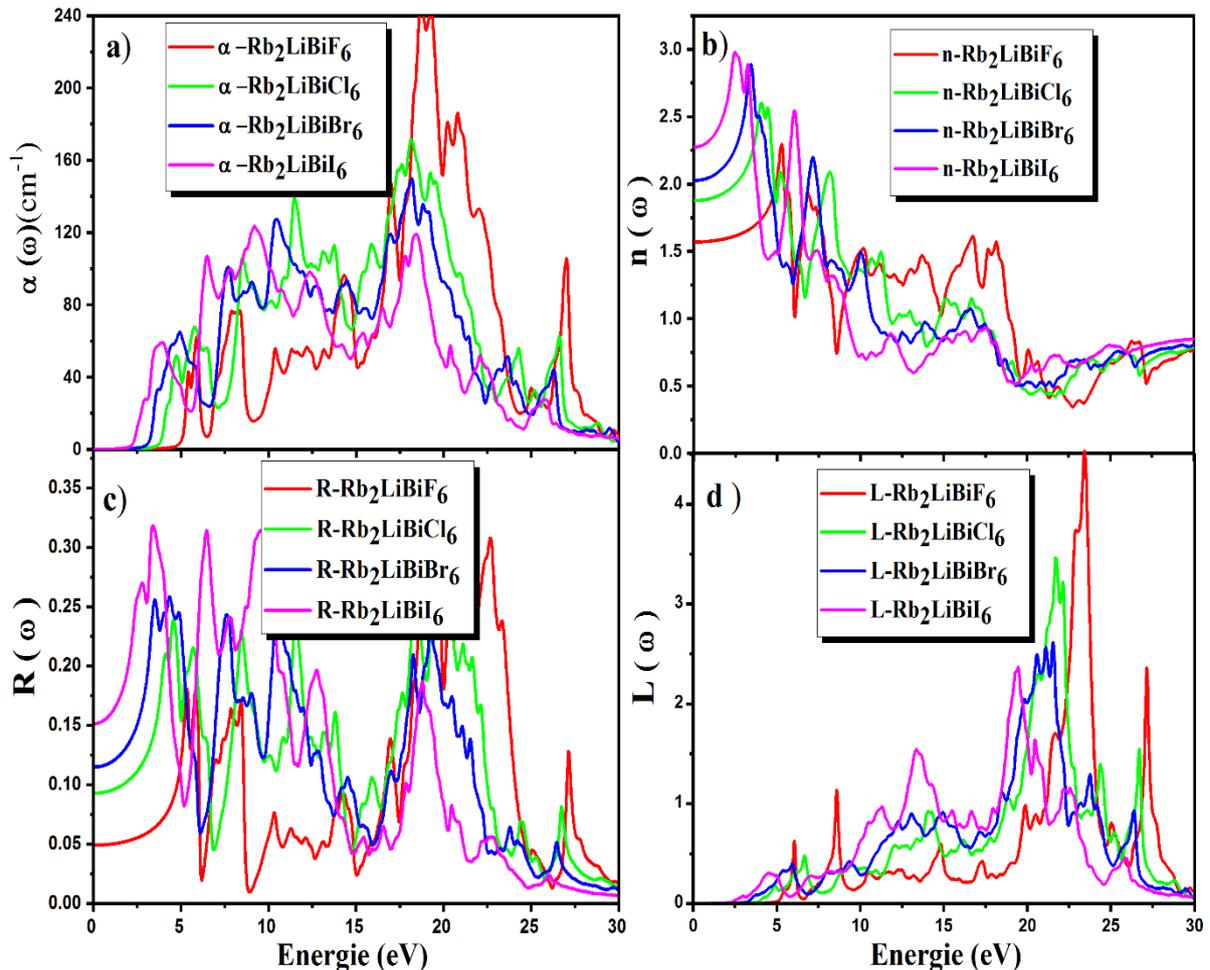
Les indices de réfraction  $n(\omega)$  calculés pour  $\text{Rb}_2\text{LiBiX}_6$  (X= F, Cl, Br, I) sont représentés dans la Figure (III .14 .b), ce qui confirme que l'indice de réfraction a une relation inverse avec la bande interdite. On peut observer que l'indice de réfraction statique  $n(0)$  pour  $\text{Rb}_2\text{LiBiX}_6$  (X= F, Cl, Br, I) augmente en passant de F à I en raison de la diminution de l'énergie de la bande interdite. La valeur de  $n(0)$  est égale à 1.57 pour  $\text{Rb}_2\text{LiBiF}_6$ , 1.88 pour  $\text{Rb}_2\text{LiBiCl}_6$ , 2.03 pour  $\text{Rb}_2\text{LiBiBr}_6$  et 2.27 pour  $\text{Rb}_2\text{LiBiI}_6$ . La relation suivante entre l'indice de réfraction statique et le constant diélectrique  $n(0)^2 = \epsilon_1(0)$  a vérifié nos résultats.

### III.9.2.4 La réflectivité

Le coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons pour les composés  $\text{Rb}_2\text{LiBiX}_6$  (X= F, Cl, Br, I) est représenté sur la Figure (III.14-c). On peut remarquer que La réflectivité  $R(\omega)$  augmente jusqu'à sa valeur maximale 0.17, 0.23, 0.25 et 0.32 à des énergies de 5.34, 4.55, 3.50, et 3.40 eV pour tous les composés F/Cl/Br/I respectivement, puis diminue pour atteindre une valeur minimale. Cela montre qu'une partie significative de l'énergie lumineuse est réduite par les matériaux étudiés. La valeur moyenne du coefficient de réflectivité  $R(0)$  est égale à 0.05 pour  $\text{Rb}_2\text{LiBiF}_6$ , 0.09 pour  $\text{Rb}_2\text{LiBiCl}_6$ , 0.11 pour  $\text{Rb}_2\text{LiBiBr}_6$ , 1.15 pour  $\text{Rb}_2\text{LiBiI}_6$ .

### III.9.2.5 La fonction de perte d'énergie

La Figure (III.14.d) présente la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  pour les composés  $Rb_2LiBiX_6$  ( $X= F, Cl, Br, I$ ). L'analyse des spectres de perte d'énergie  $L(\omega)$  présente des pics à : 6.00, 8.3, 23.00, 27.13 eV pour  $Rb_2LiBiF_6$  ; 6.5, 14.00, 22.00, 26.8 eV pour  $Rb_2LiBiCl_6$  ; 5.8, 22.00, 24, 26.5 pour  $Rb_2LiBiBr_6$  et 4.7, 13.33, 19.5, 25.8 pour  $Rb_2LiBiI_6$ , qui sont les régions où se produisent les plus grandes absorptions. Ainsi, les spectres de perte d'énergie calculés montrent que l'efficacité optique des composés étudiés reste inchangée par ce coefficient. Par conséquent, principalement l'absorption dans la région ultraviolette, où se produisent une réflexion réprimée, une dispersion et une perte d'énergie, indique que les composés étudiés conviennent aux applications optoélectroniques dans l'UV.



**Figure III.14 :** Coefficients optiques de  $Rb_2LiBiX_6$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) : a) coefficient d'absorption, b) indice de réfraction, c) coefficient de réflectivité et d) de perte d'énergie en utilisant la méthode GGA-PBE.

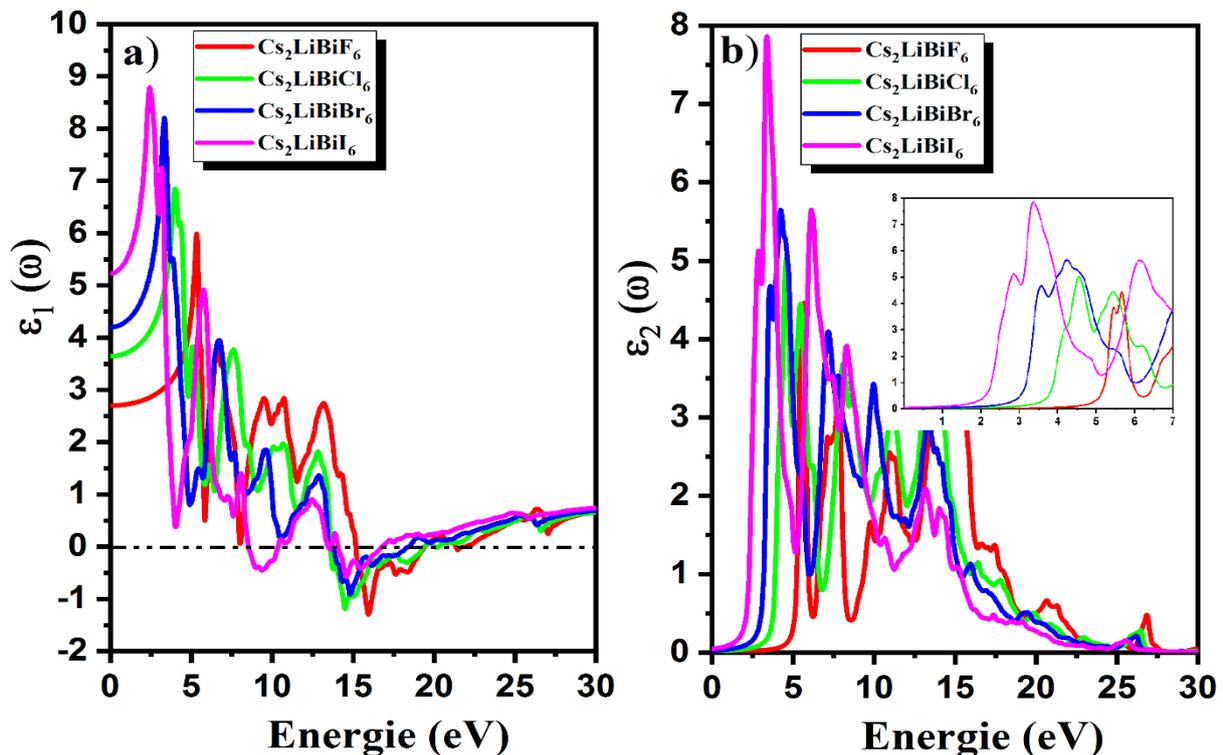
### III.9.3 Propriétés optiques pour les composés Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I)

#### III.9.3.1 La fonction diélectrique

Les fonctions diélectriques complexes en fonction de l'énergie sont représentées dans une gamme d'énergie de 0 à 30 eV pour les composés Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I) sur les Figures III. 15 (a) et 4 (b).

La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  est présentée sur la Figure III. 15 (a). Le paramètre d'intérêt dans ces spectres est  $\epsilon_1(0)$ , qui correspondent à la contribution électronique de la fonction diélectrique à la fréquence nulle et est appelé valeur statique. On a observé une augmentation de  $\epsilon_1(0)$  de Cs<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub> à Cs<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub> à Cs<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> à Cs<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub>, les valeurs passant respectivement de "2.70 pour X = F", "3.64 pour X = Cl", "4.20 pour X = Br" et "5.22 pour X = I".

La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  est présentée sur la Figure III. 15 (b). On peut remarquer Les bandes interdites optiques pour chaque composé, qui ont été déterminés à partir du point limite de  $\epsilon_2(\omega)$  et sont en accord avec la bande interdite électronique  $E_g$  qui sont : 5.00 eV, 3.66 eV, 3.00 eV et 2.10 eV pour Cs<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et Cs<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub>, respectivement. Ces composés ont des régions de fonctionnement favorables dans l'ultraviolet en raison de l'augmentation des valeurs de  $\epsilon_2(\omega)$  du point limite au point le plus élevé à 5.66 eV, 4.54 eV, 4.24 eV et 3.35 eV, respectivement. Cette propriété en fait des candidats idéaux pour les dispositifs optoélectroniques.



**Figure III.15** : Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour les halides pérovskites doubles Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I) calculées par l'approximation GGA-PBE.

### III.9.3.2 Le coefficient d'absorption optique

La Figure (III.16.a), indique l'absorption optique  $\alpha(\omega)$  pour les composés Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I). On peut remarquer que ces composés présentent des pics d'absorption importants dans la partie ultraviolette du spectre à des niveaux d'énergie plus élevés. Les valeurs du coefficient d'absorption de 5.00 eV, 3.66 eV, 3.00 eV et 2.10 eV pour Cs<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et Cs<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub>, respectivement, indiquent la bande interdite optique E<sub>g</sub>, montrent l'utilité de ces composés pour divers appareils optiques et optoélectroniques.

### III.9.3.3 L'indice de Réfraction

Les résultats calculés des indices de réfraction  $n(\omega)$  pour Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I) sont représentés dans la Figure (III .16 .b). Les résultats obtenus de  $n(0)$  pour les composés Cs<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et Cs<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub> sont respectivement de 1.64, 1.90, 2.05 et 2.29, montrent que l'indice de réfraction statique  $n(0)$  calculé augmente en passant de F à I. La relation entre l'indice de réfraction statique et le constant diélectrique (l'équation III.17), a confirmé nos résultats.

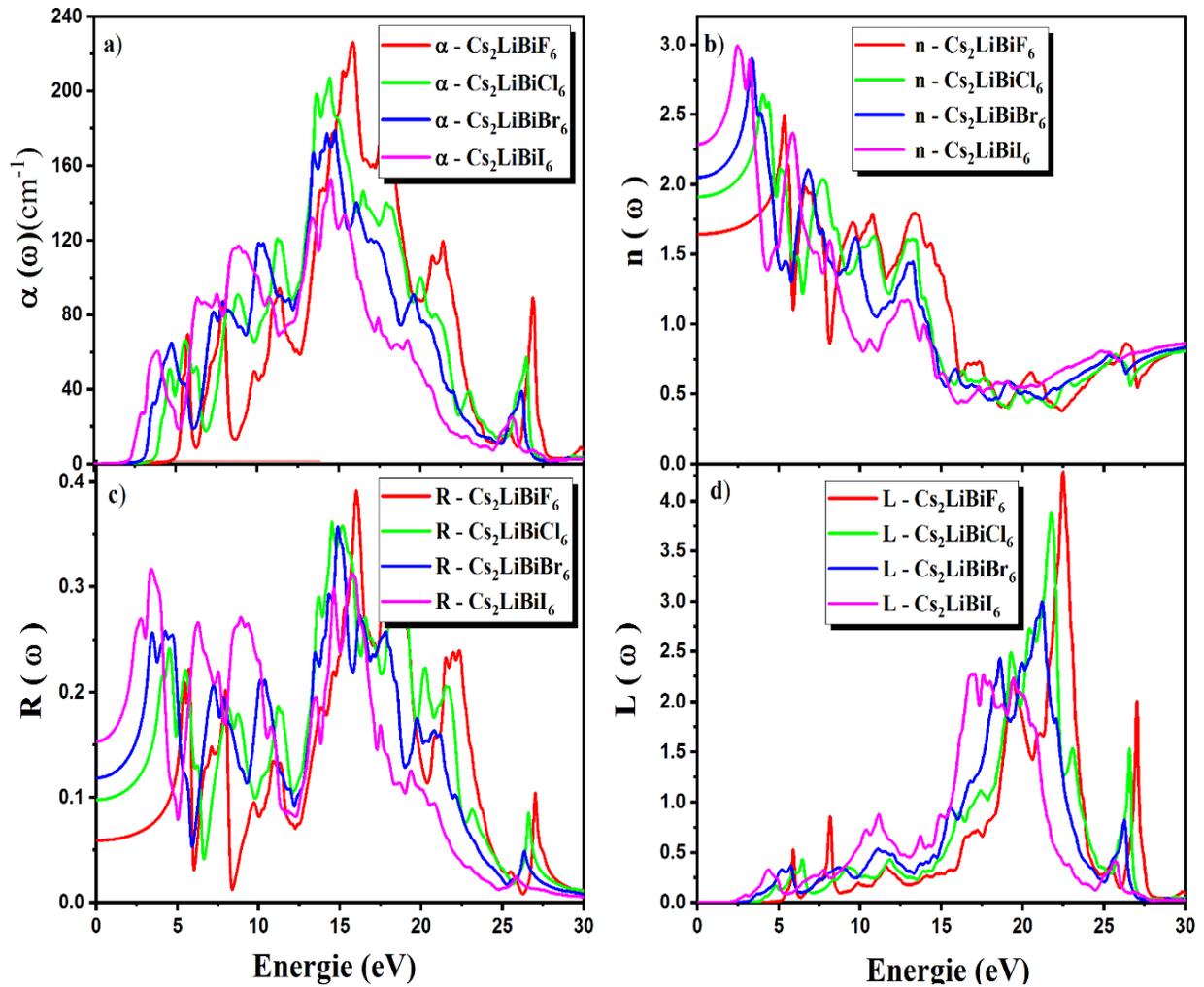
### III.9.3.4 La réflectivité

La Figure (III.16.c) représente Le coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons pour les composés Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I). On observe des pics élevés dans la réflectivité,  $R(\omega)$ , à des valeurs d'énergie de 5.70 eV (0.22) pour Cs<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, 4.52 eV (0.24) pour Cs<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, 3.47 eV (0.25) pour Cs<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et 3.40 eV (0.31) pour Cs<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub>, puis décroît jusqu'à atteindre une valeur minimale. Ceci démontre la réduction notable de l'énergie lumineuse par les matériaux examinés. La valeur moyenne du taux de réflectivité  $R(0)$  se situe à 0.06, 0.09, 0.11, et 1.15 respectivement pour Cs<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et Cs<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub>.

### III.9.3.5 La fonction de perte d'énergie

La Figure (III.16.d) présente la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  pour les composés Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I). L'analyse des spectres de perte d'énergie  $L(\omega)$  révèle des pics à : 5.87, 8.13, 22.47, 27.03 eV pour Cs<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub> ; 6.43, 19.27, 21.75, 26.51 eV pour Cs<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub> ; 5.72, 18.62, 21.20, 26.4 eV pour Cs<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et 4.7, 11.33, 19.5, 25.8 eV pour Cs<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub>. Ce

sont des valeurs énergétiques spécifiques où une absorption ou une diffusion significative de la lumière se produit.



**Figure III.16** : Coefficients optiques de  $\text{Cs}_2\text{LiBiX}_6$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) : a) coefficient d'absorption, b) indice de réfraction, c) coefficient de réflectivité et d) de perte d'énergie en utilisant la méthode GGA-PBE.

**Tableau III.7** : Fonction diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$ , indice de réfraction statique  $n(0)$ , et coefficient de réflectivité statique  $R(0)$  pour les halides pérovskites doubles A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I) calculées par l'approximation GGA-PBE.

composé		$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$
<b>K<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	2.69	1.63	0.04
	<b>K<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	3.46	1.86	0.09
	<b>K<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	4.06	2.01	0.11
	<b>K<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	5.14	2.28	0.16
<b>Rb<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub></b>	<b>Rb<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	2.47	1.57	0.05
	<b>Rb<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	3.52	1.88	0.09
	<b>Rb<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	4.10	2.03	0.11
	<b>Rb<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	5.17	2.27	0.15
<b>Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub></b>	<b>Cs<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub></b>	2.70	1.64	0.06
	<b>Cs<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub></b>	3.64	1.90	0.09
	<b>Cs<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub></b>	4.20	2.05	0.11
	<b>Cs<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub></b>	5.22	2.29	0.15

### III.10 Propriétés thermoélectriques

La détermination des propriétés thermoélectriques des matériaux est cruciale pour la conception des dispositifs. Pour les halides pérovskites doubles A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I), les coefficients de transport thermoélectrique (le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique, et figure de mérite) en fonction de la température ont été calculés à l'aide du code BoltzTraP [29] basé sur de la théorie semi-classique du transport de Boltzmann [30].

### III.10.1 Le coefficient Seebeck

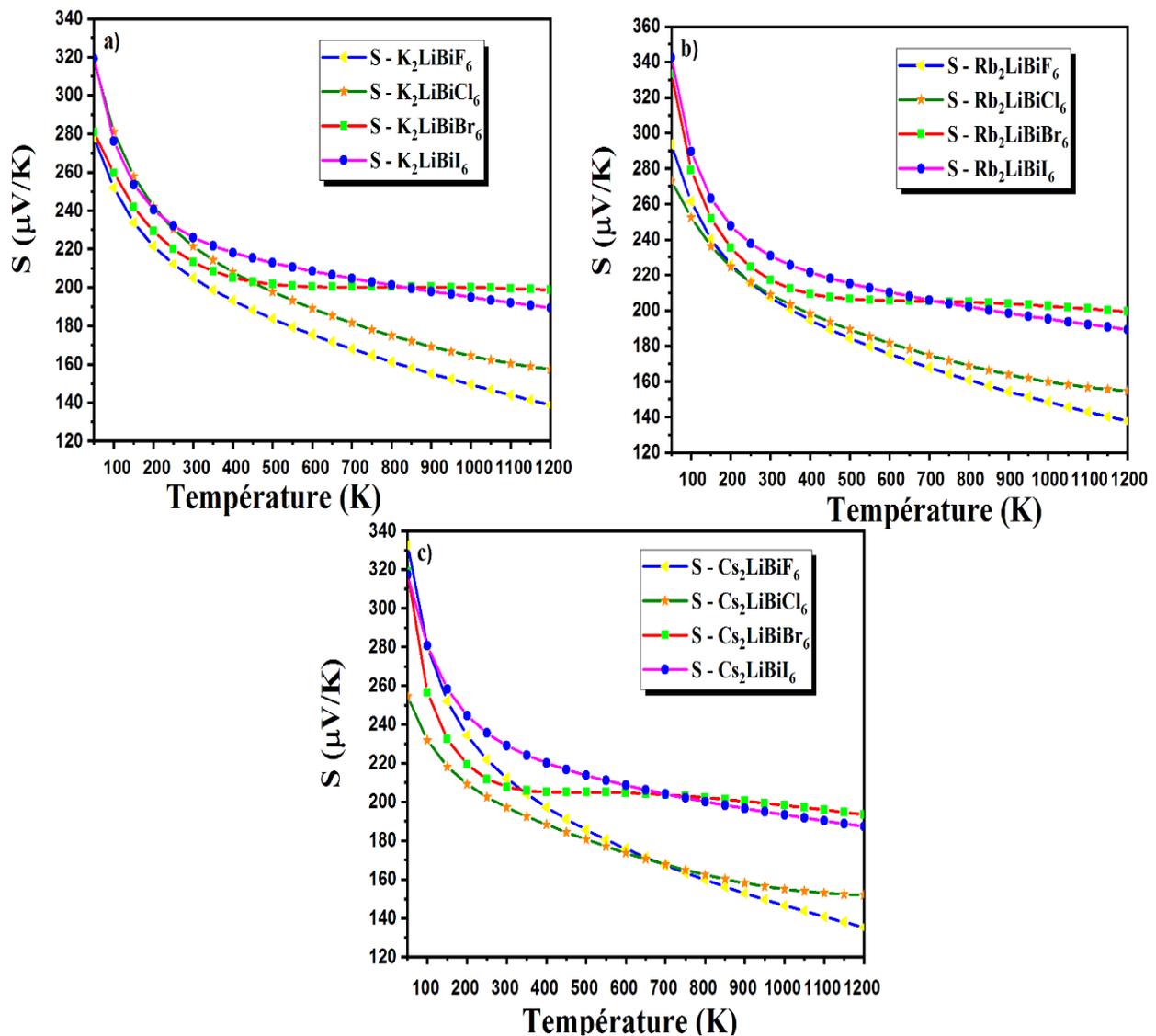
Pour déterminer l'effet de la température sur le coefficient Seebeck nous avons varié la température de 50 à 1200 K. La Figure III.17 représente l'évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour A<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (A= K, Rb, Cs, et X= F, Cl, Br, I)

La Figure III.17.a présente la variation du coefficient Seebeck (S) en fonction de la température dans la gamme 50 à 1200 K pour K<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I). Le coefficient Seebeck calculé pour K<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub>, et K<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub> est de 261, 252, 279, et 289 μV/K à la température 100 K et diminue avec la température pour atteindre 137, 154, 199, et 189 μV/K à la température 1200 K pour tous les composés. Pour K<sub>2</sub>LiBiI/Br<sub>6</sub>, le coefficient de Seebeck est resté supérieur à celui de K<sub>2</sub>LiBiCl/F<sub>6</sub> pour la plage de basses températures.

La Figure III.17.b présenté la variation du coefficient Seebeck (S) en fonction de la température dans la gamme 50 à 1200 K pour Rb<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I). Le coefficient Seebeck calculé pour Rb<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub>, et Rb<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub> est de 261, 252, 279, et 289 μV/K à la température 100 K et diminue avec la température pour atteindre 137, 154, 199, et 189 μV/K à la température 1200 K pour tous les composés. Pour Rb<sub>2</sub>LiBiI/Br<sub>6</sub>, le coefficient de Seebeck est resté supérieur à celui de Rb<sub>2</sub>LiBiCl/F<sub>6</sub> pour la plage de basses températures.

La Figure III.17.c illustre la variation du coefficient Seebeck (S) en fonction de la température allant de 50 à 1200 K pour Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I). On peut observer que le coefficient Seebeck diminue avec l'augmentation de la température. À la température (100 ° K), les valeurs du coefficient de Seebeck sont 280, 231, 256, et 280 μV/K respectivement pour Cs<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub>, et Cs<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub> à 1200 K est de : 135, 151, 153, et 187 μV/K pour tous les composés.

Toutes les valeurs du coefficient de Seebeck obtenues pour les composés étudiés ont un signe positif ce qui est lié à leur type, en indiquant un comportement de transport électrique d'une nature de type p.



**Figure III.17 :** Evolution du coefficient de Seebeck de  $K_2LiBiX_6$ ,  $Rb_2LiBiX_6$  et  $Cs_2LiBiX_6$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) en fonction de la température.

### III.10.2 Conductivité électrique

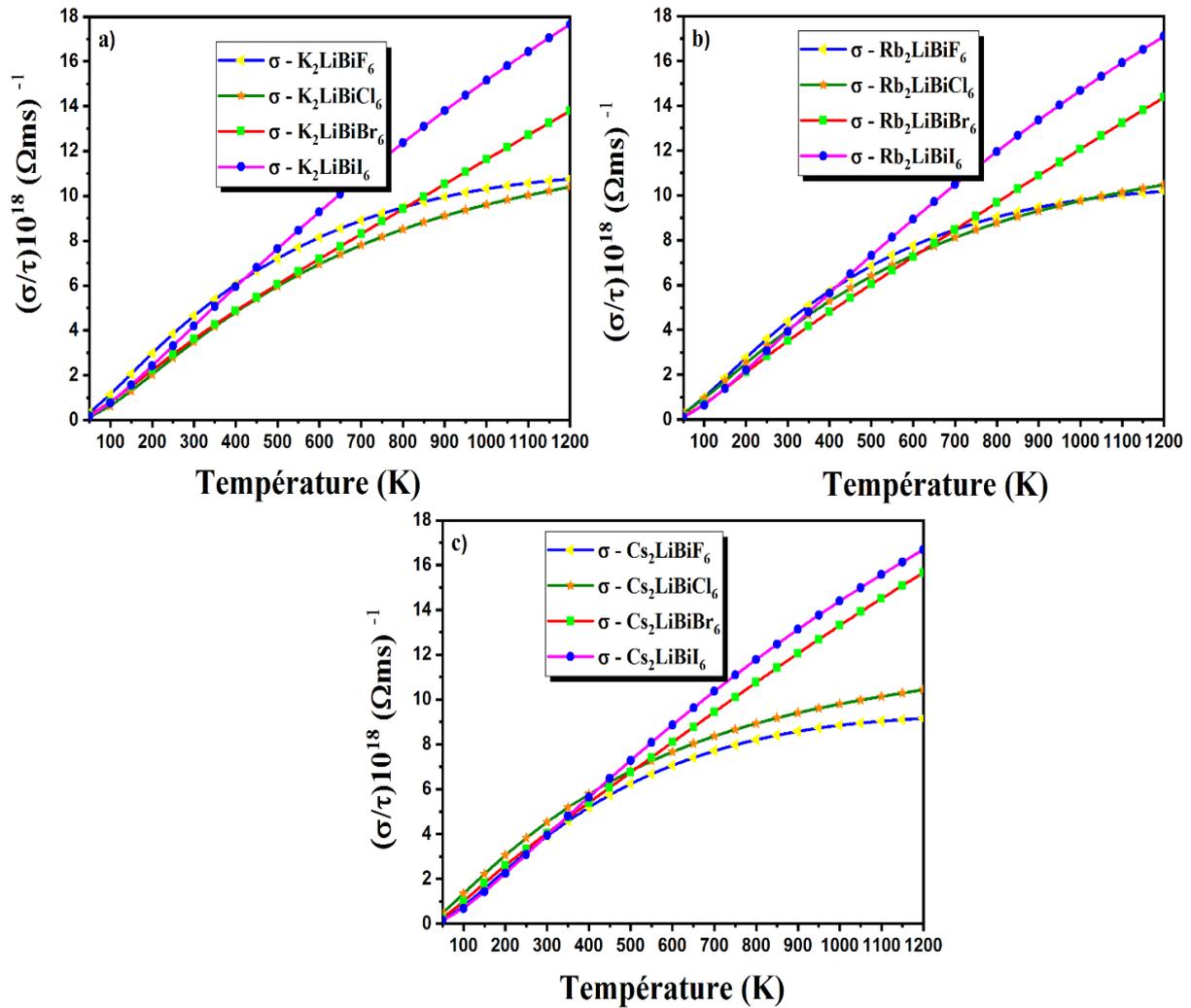
Pour calculer l'effet de la température sur la Conductivité électrique nous avons varié la température de 50 à 1200 K. La courbe de Conductivité électrique en fonction de la température pour  $A_2LiBiX_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ , et  $X = F, Cl, Br, I$ ) est illustrée dans la Figure III.18

La Figure III.18.a a montré la variation de la conductivité électrique par rapport au temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température dans la gamme de 50 K à 1200 K pour  $K_2LiBiX_6$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ). La Conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) accroît linéairement avec l'augmentation de

la température de 50 K à 1200 K. les valeurs de la conductivité électrique, à la température ambiante de 300 K sont  $4.64 \times 10^{18}$ ,  $3.49 \times 10^{18}$ ,  $3.61 \times 10^{18}$  et  $4.19 \times 10^{18}$  ( $\Omega \text{ m s}$ )<sup>-1</sup> respectivement pour K<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub> et les valeur à température 1200 K sont  $10.75 \times 10^{18}$ ,  $10.40 \times 10^{18}$ ,  $13.78 \times 10^{18}$  et  $17.64 \times 10^{18}$  ( $\Omega \text{ m s}$ )<sup>-1</sup> respectivement pour tous les composés.

La Figure III.18.b présenté la variation de la conductivité électrique par rapport au temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température dans la gamme de 50 K à 1200 K pour Rb<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I). À la température ambiante de 300 K, la conductivité électrique calculé pour Rb<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et Rb<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub> respectivement est de  $4.38 \times 10^{18}$ ,  $3.99 \times 10^{18}$ ,  $3.52 \times 10^{18}$  et  $3.94 \times 10^{18}$  ( $\Omega \text{ m s}$ )<sup>-1</sup>, puis augmente linéairement avec la température pour atteindre les valeurs de  $10.19 \times 10^{18}$ ,  $10.48 \times 10^{18}$ ,  $14.37 \times 10^{18}$  et  $17.09 \times 10^{18}$  ( $\Omega \text{ m s}$ )<sup>-1</sup> à 1200 K.

La Figure III.18.c expose la variation de la conductivité électrique par rapport au temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température dans la gamme de 50 K à 1200 K pour Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I). On peut remarquer que les valeurs la conductivité électrique à température ambiante de 300 K sont  $3.91 \times 10^{18}$ ,  $4.54 \times 10^{18}$ ,  $4.04 \times 10^{18}$  et  $3.94 \times 10^{18}$  ( $\Omega \text{ m s}$ )<sup>-1</sup> respectivement pour Cs<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et Cs<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub>, puis augmentent linéairement avec l'accroissement de la température jusqu'à ce qu'elle atteigne une température de 1200 K avec des valeurs de  $9.15 \times 10^{18}$ ,  $10.54 \times 10^{18}$ ,  $15.65 \times 10^{18}$  et  $16.18 \times 10^{18}$  ( $\Omega \text{ m s}$ )<sup>-1</sup> respectivement pour tous les composés.



**Figure III.18 :** Evolution de la conductivité électrique de  $K_2LiBiX_6$ ,  $Rb_2LiBiX_6$  et  $Cs_2LiBiX_6$  ( $X= F, Cl, Br, I$ ) en fonction de la température.

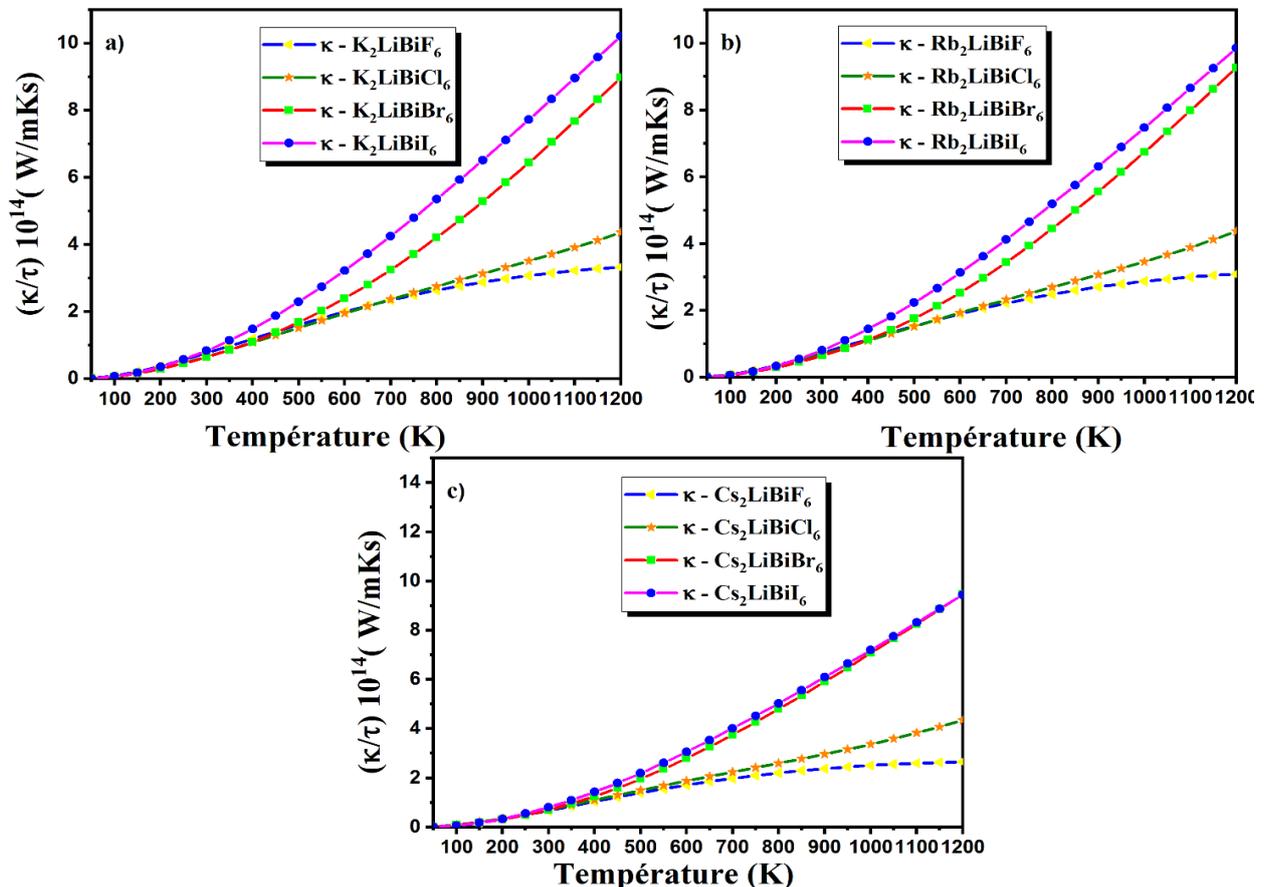
### III.10.3 Conductivité thermique

Pour déterminer l'effet de la température sur la Conductivité thermique nous avons varié la température de 50 à 1200 K. La courbe de Conductivité thermique en fonction de la température pour  $A_2LiBiX_6$  ( $A= K, Rb, Cs$ , et  $X= F, Cl, Br, I$ ) est représentée dans la Figure III.19

La Figure III.19.a montre également la conductivité thermique électronique ( $k/\tau$ ) en fonction de la température pour  $K_2LiBiX_6$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) dans la gamme de 50 à 1200 K. La conductivité thermique électronique  $k$  est faible à basse température mais augmente avec la température. La variation de la conductivité thermique de 300 K à 1200 K pour les quatre composés  $K_2LiBiF_6$ ,  $K_2LiBiCl_6$ ,  $K_2LiBiBr_6$  et  $K_2LiBiI_6$  varie entre  $0.76/ 3.32 \times 10^{14}$ ,  $0.65/4.35 \times 10^{14}$ ,  $0.64/8.98 \times 10^{14}$  et  $0.83/ 10.20 \times 10^{14}$  (W/m.K.s).

La Figure III.19.b illustre la conductivité thermique électronique ( $k/\tau$ ) en fonction de la température dans la gamme de 50 à 1200 K pour  $Rb_2LiBiX_6$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ). À basse température, la conductivité thermique électronique  $k$ , est faible mais augmente avec la température, et à température ambiante de 300 K, la conductivité thermique est presque égale à  $0.73 \times 10^{14}$ ,  $0.68 \times 10^{14}$ ,  $0.65 \times 10^{14}$  et  $0.81 \times 10^{14}$  (W/m.K.s) pour les composés  $Rb_2LiBiF_6$ ,  $Rb_2LiBiCl_6$ ,  $Rb_2LiBiBr_6$  et  $Rb_2LiBiI_6$  respectivement. À la température 1200 K les valeurs sont de :  $3.08 \times 10^{14}$ ,  $4.36 \times 10^{14}$ ,  $9.25 \times 10^{14}$  et  $9.85 \times 10^{14}$  (W/m.K.s) respectivement pour tous les composés.

La Figure III.19.c illustre la conductivité thermique électronique ( $k/\tau$ ) en fonction de la température dans la gamme de 50 à 1200 K pour  $Cs_2LiBiX_6$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ). On peut observer que la conductivité thermique électronique  $k$  est faible à basse température mais accroît avec son augmentation température, et à température ambiante de 300 K, la conductivité thermique est presque égale à  $0.67 \times 10^{14}$ ,  $0.70 \times 10^{14}$ ,  $0.70 \times 10^{14}$  et  $0.80 \times 10^{14}$  (W/m.K.s) pour les composés  $Cs_2LiBiF_6$ ,  $Cs_2LiBiCl_6$ ,  $Cs_2LiBiBr_6$  et  $Cs_2LiBiI_6$  respectivement. À la température 1200 K les valeurs sont :  $2.65 \times 10^{14}$ ,  $4.34 \times 10^{14}$ ,  $9.45 \times 10^{14}$  et  $9.43 \times 10^{14}$  (W/m.K.s) respectivement pour tous les composés.



**Figure III.19 :** Evolution de la conductivité électrique de K<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> et Cs<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br, I) en fonction de la température.

### III.10.4 Figure du mérite

La performance des matériaux thermoélectriques est quantifiée par une quantité sans dimension appelée figure du mérite ZT donnée par

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{k} T \quad \text{III. 20}$$

Où : T : température absolue

S : coefficient de Seebeck

σ : conductivité électrique

κ : conductivité thermique

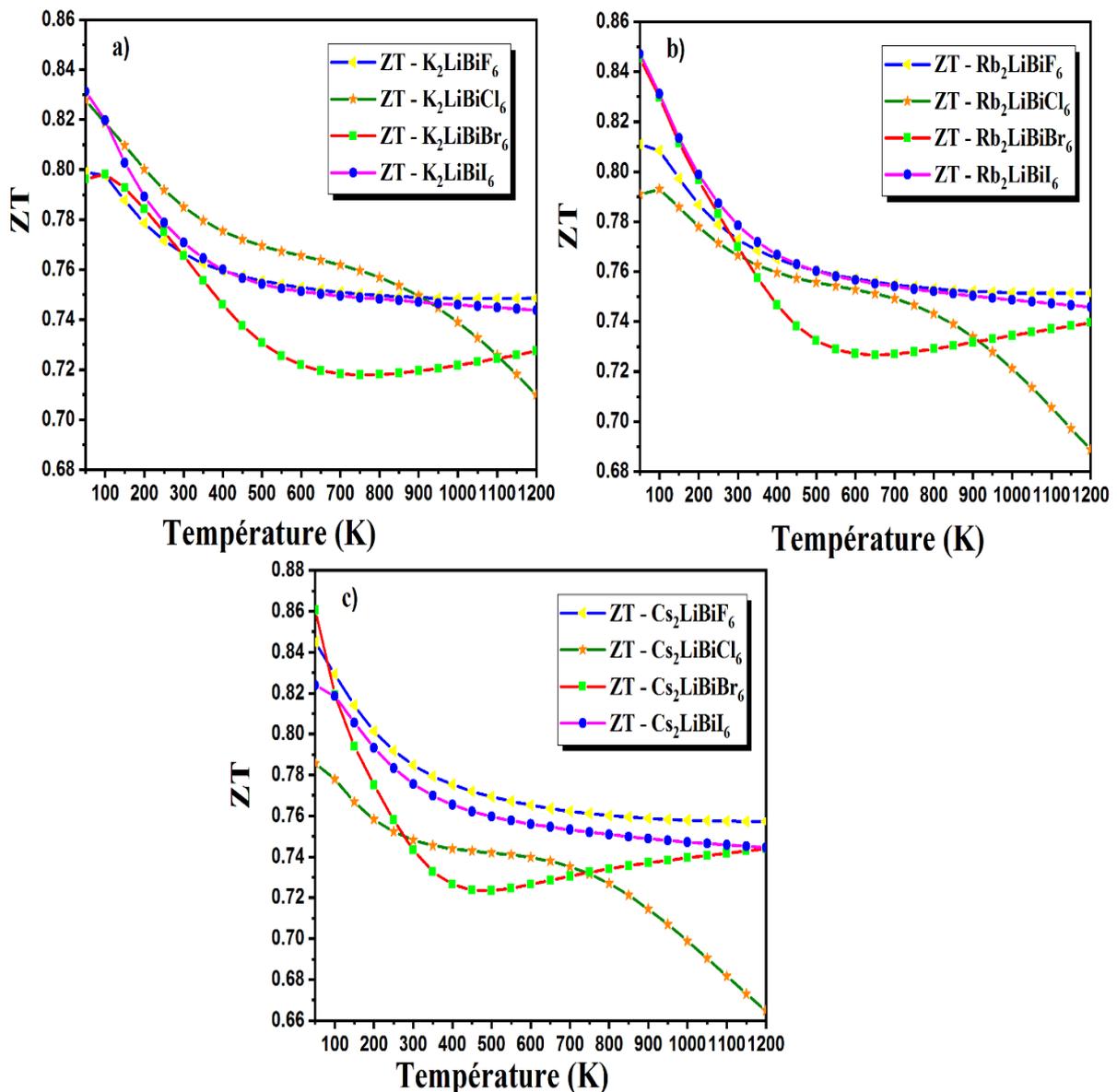
L'amélioration des matériaux pour la conversion de l'énergie thermoélectrique implique l'optimisation des propriétés de transport électrique et thermique afin de maximiser le ZT. Selon cette équation (III.20), un bon matériau thermoélectrique est caractérisé par un haut coefficient de Seebeck, une bonne conductivité électrique et une faible conductivité thermique.

L'élévation de σ en augmentant la concentration des porteurs a tendance à diminuer l'amplitude de coefficient Seebeck (S) et à augmenter la conductivité thermique électrique k<sub>el</sub>. Ainsi, il est crucial de rechercher un équilibre entre ces paramètres.

La Figure III.19.a illustre la variation du figure du mérite en fonction de la température dans la gamme de 50 à 1200 K pour les composés K<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X = F, Cl, Br, I). On peut voir que les composés K<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub> montrent des valeurs prometteuses de ZT de 0.79, 0.81, 0.80 et 0.82 respectivement, à température 100 K. Avec l'accroissement de la température, les valeurs de ZT ont réduit pour atteindre un minimum de 0,75, 0.70, 0.72 et 0,74 à la température 1200 K.

La Figure III.19.b présente la variation du figure du mérite en fonction de la température dans la gamme de 50 à 1200 K pour les composés Rb<sub>2</sub>LiBiX<sub>6</sub> (X = F, Cl, Br, I). Les composés Rb<sub>2</sub>LiBiF<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>LiBiCl<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>LiBiBr<sub>6</sub> et Rb<sub>2</sub>LiBiI<sub>6</sub> présentent des valeurs de 0.81, 0.80, 0.84 et 0.85 respectivement à la température ambiante de 100 K, et cette valeur diminue pour atteindre une valeur minimale de 0.75, 0.69, 0.75 et 0.74 à la température 1200 K pour les quatres matériaux respectivement.

La Figure III 19.c illustre la variation du figure du mérite en fonction de la température dans la gamme de 50 à 1200 K pour les composés  $Cs_2LiBiX_6$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ). On peut remarquer que les composés  $Cs_2LiBiF_6$ ,  $Cs_2LiBiCl_6$ ,  $Cs_2LiBiBr_6$  et  $Cs_2LiBiI_6$  présentent des valeurs prometteuses de ZT de 0.83, 0.77, 0.82 et 0.82 respectivement, à température 100 K. Avec l'augmentation de la température, les valeurs de ZT ont diminué pour atteindre un minimum de 0.76, 0.66, 0.74, et 0.74 respectivement, à la température 1200 K.



**Figure III.20 :** Evolution de la figure du mérite de  $K_2LiBiX_6$ ,  $Rb_2LiBiX_6$  et  $Cs_2LiBiX_6$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) en fonction de la température.

### III.11 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué des calculs détaillés en utilisant la méthode FP-APW pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, élastiques, mécaniques, optiques et thermoélectriques des composés halides pérovskites doubles  $\text{K}_2\text{LiBiX}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{LiBiX}_6$  et  $\text{Cs}_2\text{LiBiX}_6$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ), où nous appliquons l'approximation GGA-PBE. Les coefficients thermoélectriques sont également évalués à l'aide du code BoltzTraP basé sur la théorie du transport de Boltzmann.

La structure de bande calculée par l'approximation GGA-PBE montre que les composés  $\text{K}_2\text{LiBiX}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{LiBiX}_6$  et  $\text{Cs}_2\text{LiBiX}_6$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ) possèdent des lacunes de bande indirectes. Les propriétés élastiques et mécaniques des composés ont été calculées ; indiquant que nos matériaux sont ductiles.

De plus, concernant les propriétés thermoélectriques, des conductivités électriques élevées, des coefficients de Seebeck positif élevés et les valeurs des figures du mérite proches de l'unité sont observés à température ambiante. Ces résultats attrayants fournissent des preuves théoriques pour la production de pérovskites doubles sans plomb avec des applications prometteuses dans les dispositifs thermoélectriques.

**Références**

- [1] J. Longo et R. Ward, Magnetic compounds of hexavalent rhenium with the perovskite-type structure. *Journal of the American Chemical Society*, 1961, vol. 83, no 13, p. 2816-2818.
- [2] Q. Zhang, et al. Perovskite solar cells: must lead be replaced—and can it be done?. *Science and Technology of advanced MaTerialS*, 2018, vol. 19, no 1, p. 425-442.
- [3] K. Mun Wong et al. Firstprinciples investigation of the size-dependent structural stability and electronic properties of O-vacancies at the ZnO polar and non-polar surfaces. *Journal of Applied Physics*, *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 113, no 1.
- [4] K. Mun Wong, et al. Spatial distribution of neutral oxygen vacancies on ZnO nanowire surfaces: an investigation combining confocal microscopy and first principles calculations. *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 114, no 3.
- [5] P. Hohenberg, W. J. P. R. Kohn, Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 1964, vol. 136, no 1964, p. B864.
- [6] W. Kohn, L.J.Sham . Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 1965, vol. 140, no 4A, p. A1133.
- [7] P.Blaha, et al. wien2k An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, (2001), 60.
- [8] J. P. Perdew, et al. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 1996, vol. 77, no 18, p. 3865.
- [9] H. J. Monkhorst , et al. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 1976, vol. 13, no 12, p. 5188.
- [10] J. D. Pack, H. J. Monkhorst, " Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply. *Physical Review B*, 1977, vol. 16, no 4, p. 1748.
- [11] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1944, vol. 30, no 9, p. 244-247.
- [12] J. W. Fergus, Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, vol. 123, no 2, p. 1169-1179.
- [13] V. Goldschmidt, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo I, Mat-Naturvidensk Kl*, 1926, vol. 8, no 2.
- [14] T. Charpin, A package for calculating elastic tensors of cubic phase using WIEN. *Laboratory of Geometrix, Paris*, 2001.
- [15] J. Wang et al. Crystal instabilities at finite strain. *Physical review letters*, 1993, vol. 71, no 25, p. 4182.
- [16] W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik*, reprint of the 1st Edn. Teubner, Leipzig, 1928.

- [17] A. J. Z. A. M. M. Reuss. Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. *Z. Angew. Math. Mech.*, 1929, vol. 9, no 1, p. 49-58.
- [18] R. Hill. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 1952, vol. 65, no 5, p. 349.
- [19] V. Kanchana et al. Density functional study of elastic and vibrational properties of the Heusler-type alloys  $Fe_2VAI$  and  $Fe_2VGa$ . *Physical Review B*, 2009, vol. 80, no 12, p. 125108
- [20] D. G. Pettifor, Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Materials science and technology*, 1992, vol. 8, no 4, p. 345-349.
- [21] S.F.Pugh. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1954, vol. 45, no 367, p. 823-843.
- [22] I. N. Frantsevich. Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators. Reference book, 1982.
- [23] J. Haines, et al. Synthesis and design of superhard materials. *Annual Review of Materials Research*, 2001, vol. 31, no 1, p. 1-23.
- [24] S. Liu, et al. Combustion synthesis and characterization of perovskite  $SrTiO_3$  nanopowders. *Journal of alloys and compounds*, 2008, vol. 457, no 1-2, p. L12-L14.
- [25] D.R. Penn. Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. *Physical review*, 1962, vol. 128, no 5, p. 2093.
- [26] G. Marius. *The physics of semiconductors: Kramers-Kronig relations*. 2010.
- [27] R. Keunings .A survey of computational rheology. In : *Proceedings of the XIIIth international congress on rheology*. 2000. p. 7-14.
- [28] A. Meziani, D. Heciri, et H. Belkhir. Structural, electronic, elastic and optical properties of fluoro-perovskite  $KZnF_3$ . *Physica B: Condensed Matter*, 2011, vol. 406, no 19, p. 3646-3652
- [29] G.K.H. Madsen, D.J. Singh. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 2006, vol. 175, no 1, p. 67-71.
- [30] E. Bringuier. E. Bringuier. L'équation de transport électronique de Boltzmann dans les solides et l'approximation du temps de relaxation. *European Journal of Physics*, 2019.

# *Chapitre IV*

*Etude des propriétés structurales, électroniques,  
mécaniques, optiques et thermoélectriques des halides  
pérovskites doubles  $K_2BSbI_6$  ( $B = Li, Na, Ag$ )*

## IV.1 Introduction :

Ce chapitre aborde les différents résultats obtenues en ce qui concerne les propriétés structurales, électroniques, optiques, mécaniques et thermoélectriques des matériaux halides pérovskites doubles K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub>. A cet effet, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite des ondes plane augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

## IV.2 Détails de calcul

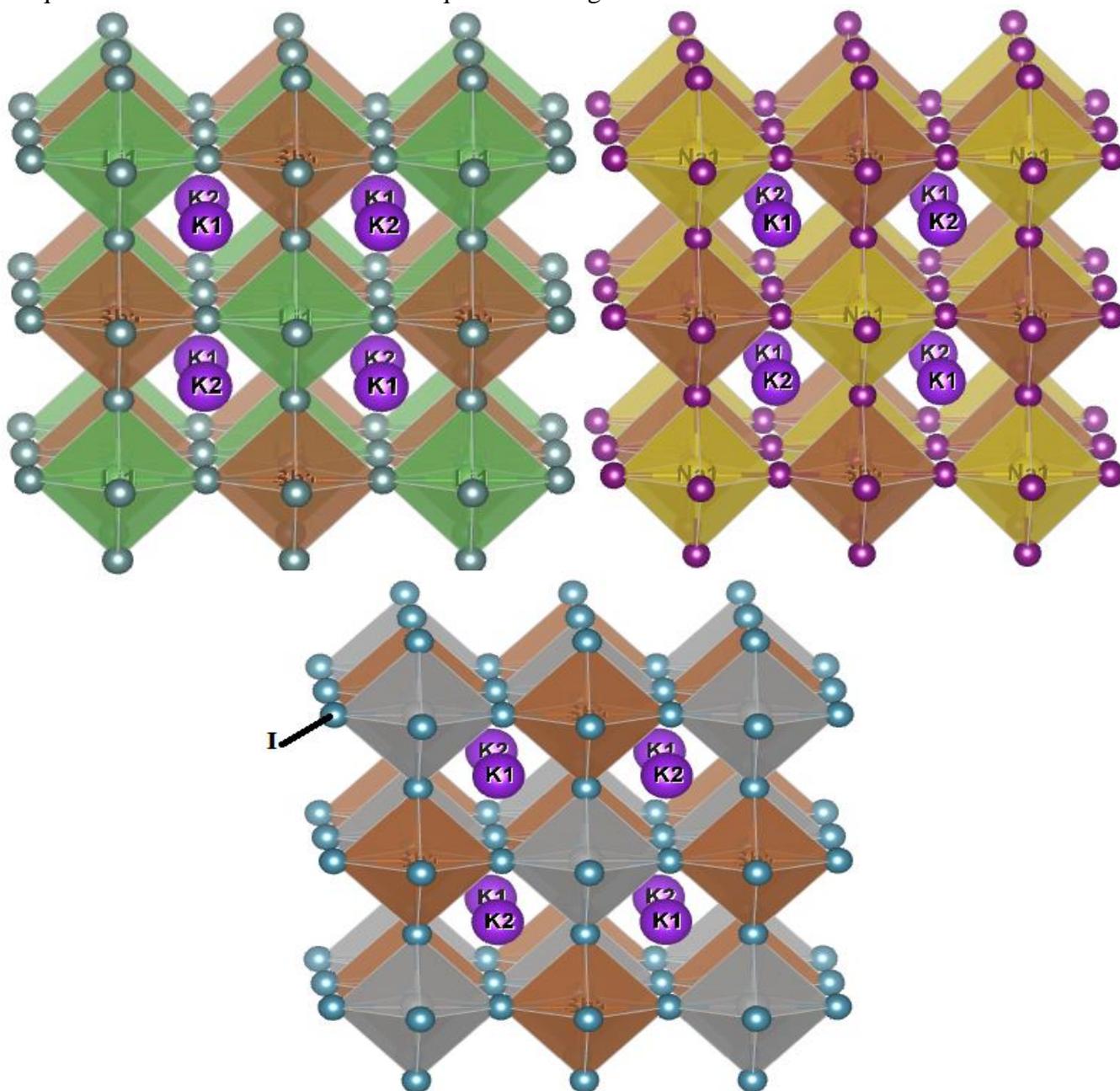
Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques, mécaniques et thermoélectriques des matériaux, des calculs ab-initio du premier principe ont été effectués dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [1, 2]. La méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) [3, 4], implémentée dans le code WIEN2k [5]. Les effets d'échange et de corrélation sont introduits à l'aide de l'approximation du gradient généralisée (GGA) basée sur la méthode PBE de PerdewBurke et Ernzerhof [6]. La fonction de base est étendue jusqu'à  $R_{MT} \times K_{MAX} = 7.0$  ( $R_{MT}$  est le rayon Muffin-tin et  $K_{MAX}$  est le maximum du module du vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin). L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 1000 k-points. Le processus d'auto-cohérence est atteint lorsque la différence d'énergie entre les itérations successives est inférieure à  $10^{-6}$  Ry. Pour les propriétés de transport, nous avons utilisé un nombre de points k allant jusqu'à  $10^5$  dans la zone de Brillouin totale (BZ). Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées dans le calcul sont déterminées dans tableaux IV.1. Nous avons déterminé la configuration électronique de chaque élément de notre composé K ( $4s^1$ ), Li ( $4s^2$ ), Na ( $3s^1$ ) Sb, ( $4d^{10} 5s^2 5p^3$ ), I ( $4d^{10} 5s^2 5p^5$ ).

**Tableau IV.1 :** Les rayons atomiques des sphères muffin-tin (RMT) des composés K<sub>2</sub>BSbX<sub>6</sub> (B= Li, Na et Ag).

	cations A		cations B		cations B'	l'halogène X
	K	Li	Na	Ag	Sb	I
<b>K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub></b>	2.5	1.6			1.7	2.03
<b>K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub></b>	2.5		1.8		1.7	2.03
<b>K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub></b>	2.5			1.9	1.7	2.03

### IV.3 Structure cristalline

Ces pérovskites se cristallisent dans le groupe d'espace cubique à faces centrées (Fm-3m, No.225) et peuvent être représentées par une formule générale A<sub>2</sub>BB'X<sub>6</sub>, où : les atomes A occupent la position de Wyckoff 8c, les atomes B occupent la position de Wyckoff 4a, les atomes B' occupent la position de Wyckoff 4b, et les atomes X occupent la position de Wyckoff 24e avec les coordonnées fractionnaires suivantes : A (0,25, 0,25, 0,25), B (0, 0, 0), B' (0,5, 0,5, 0,5) et X (x, 0, 0) . Les halides pérovskites doubles ont 48 atomes dans leur maille avec quatre unités de formule comme indiqué dans la Figure IV. 1.



**Figure IV.1 :** Structure cristalline des halides pérovskites doubles dans la phase cubique à face centrée K<sub>2</sub>BSbI<sub>6</sub> (B= Li, Na et Ag).

#### IV.4 Propriétés structurales

L'étape la plus importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, ...)

Pour déterminer des propriétés structurales, nous avons effectué un calcul de l'énergie totale en fonction du volume des composés K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub>. Le paramètre du réseau à l'équilibre, le module de compression et sa dérivée sont déterminés après ajustement de l'énergie totale E(V) obtenue à partir de l'équation d'état de Murnaghan [7] :

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

Avec V<sub>0</sub> : volume de la maille unitaire à l'équilibre

B<sub>0</sub> : Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe E (V) par la relation suivante :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{IV. 2}$$

B' : La dérivée du module de compressibilité, est donnée par la relation qui suit :

$$B' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad \text{IV. 3}$$

La Figure IV.2 représente les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites doubles cubiques K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub>, et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub>. Le paramètre de maille à l'équilibre correspond au minimum de la courbe de variation de l'énergie totale. Dans le Tableau IV.1, nous avons reporté nos valeurs calculées du paramètre de maille à l'équilibre (a), du module de compression (B<sub>0</sub>), de la dérivée de celui-ci par rapport à la pression (B<sub>0</sub>'), volume (V<sub>0</sub>) et l'énergie (E<sub>0</sub>).

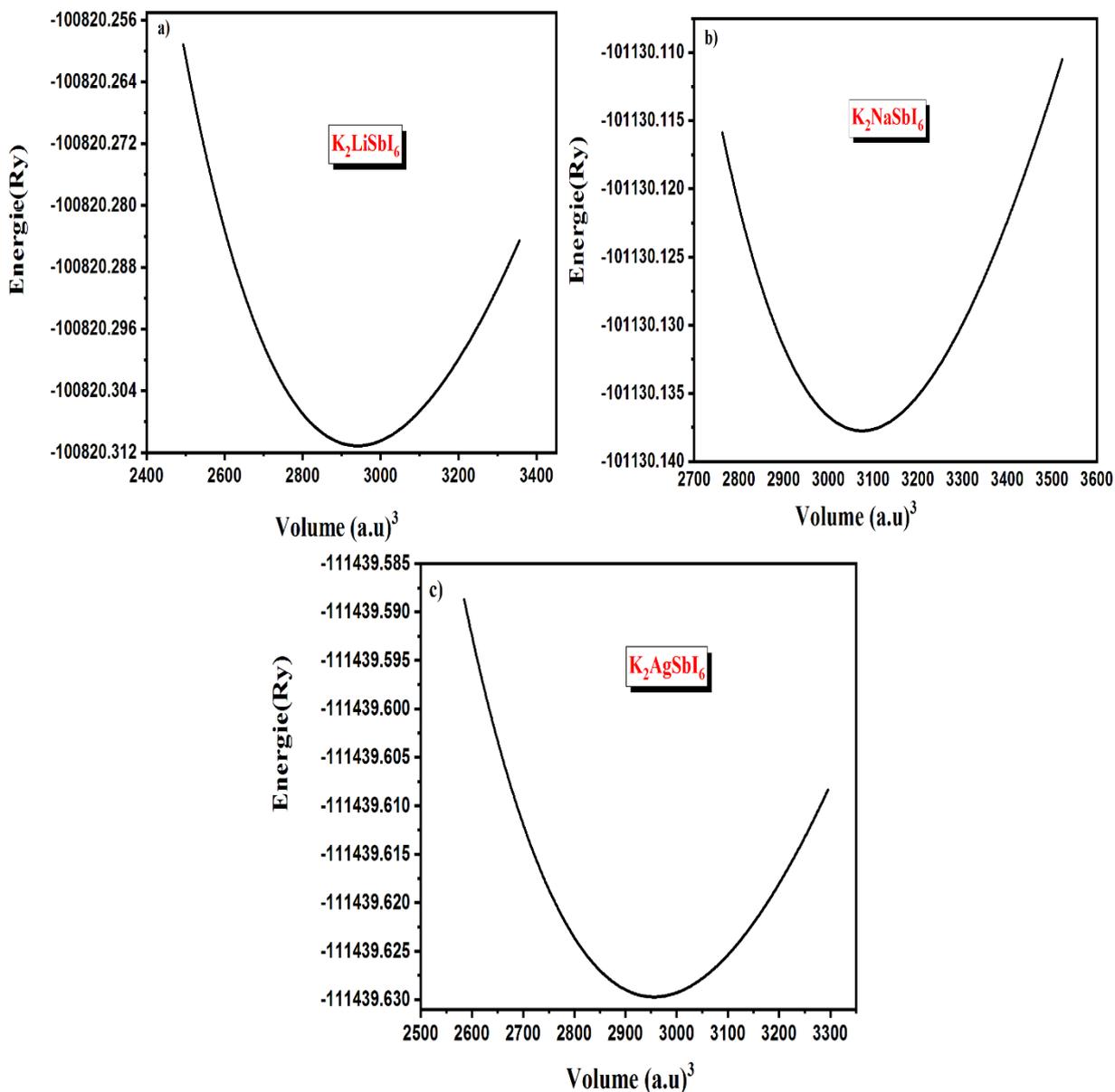


Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour des halides pérovskites double  $K_2BSbI_6$  ( $B=Li, Na$  et  $Ag$ ).

Tableau IV. 2 : Paramètre de maille à l'état d'équilibre( $a$ ), volume ( $a.u.^3$ ), module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ), pour des halides pérovskites doubles composés  $K_2BsbI_6$  ( $B= Li, Na,$  et  $Ag$ ).

Composé	$a(\text{Å})$	$V_0(a.u.)^3$	$B(\text{Gpa})$	$B'(\text{Gpa})$	Energy (Ry)
$K_2LiSbI_6$	12.03	2940.69	16.70	4.26	-100820.311112
$K_2NaSbI_6$	12.21	3074.83	16.16	5.24	-101130.137755
$K_2AgSbI_6$	12.05	2955.66	19.75	4.85	-111439.629704

#### IV.4.1 Facteur de tolérance

Le type de structure utilisé est choisi après le calcul du facteur de tolérance (facteur de Goldschmidt) [8] à partir de la relation suivante :

$$\tau_G = \frac{2(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_{B'} + 2R_X)} \quad \text{IV. 4}$$

Une plage de valeurs de 0,8 à 1,4 est considérée pour des structures cubiques stables des valeurs calculées de  $\tau_G$  pour les halides doubles pérovskites des composés K<sub>2</sub>BSbI<sub>6</sub> (B=Li, Na, et Ag). Les résultats obtenues sont regroupés dans le Tableau IV.2, sont en bon accord avec ce critère de stabilité cubique et prédisent donc leur stabilité en phase cubique [8]. Les structures cristallines construites se sont avérées adaptées pour obtenir des caractéristiques optoélectroniques cohérentes avec une stabilité prolongée.

#### IV.4.2 L'énergie de formation

Pour avoir une idée de la stabilité de phase et de la possibilité de synthétiser les composés à l'étude, nous avons calculé l'énergie de formation de ces composés K<sub>2</sub>BSbI<sub>6</sub> (B= Li, Na, et Ag).

L'énergie de formation est donnée par :

$$E_f = E_{tot}^{K_2BSbI_6} - (2E_K^{Bulk} + E_B^{Bulk} + E_{Sb}^{Bulk} + 6E_I^{Bulk}) \quad \text{IV. 5}$$

Où  $E_{tot}^{K_2BSbI_6}$  est l'énergie totale d'équilibre calculée des composés K<sub>2</sub>BsbI<sub>6</sub> (B= Li, Na, et Ag), et  $E_K^{Bulk}$ ,  $E_B^{Bulk}$ ,  $E_{Sb}^{Bulk}$  et  $E_I^{Bulk}$  correspondent à l'énergie totale de chaque atome pour les atomes K, B= (Li, Na, et Ag), Sb, et I respectivement. Les résultats de ces énergies sont regroupés dans le Tableau IV.2. On remarque que les énergies de formation calculées ont des valeurs négatives ; cela signifie que ces composés sont énergétiquement stables. Nous concluons donc que ces composés pourraient être synthétisés expérimentalement.

*Tableau IV.3 : L'énergie de formation  $E_f$ , facteur de tolérance  $\tau_G$  calculé de la structure cristalline des composés  $K_2BSbI_6$  (B=Li, Na et Ag).*

Composé	$E_f$ (eV)	$\tau_G$	structure
<b>K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub></b>	-1.39	0.87	Structure cubique $0.8 < \tau < 1.04$
<b>K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub></b>	-1.35	0.84	
<b>K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub></b>	-1.12	0.83	

## IV.5 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques du solide (structure de bande et densité d'état) dépendent généralement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que de la valeur du gap. Ces derniers sont calculés pour les composés K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub>.

### IV.5.1 Structure de bande

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui établit les énergies envisageables des électrons dans un matériau et facilite la compréhension de la catégorisation de tous les cristaux en métaux, semi-conducteurs et isolants. Selon la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que de la valeur de l'énergie de gap.

Nous avons calculé les structures de bandes électroniques et densité d'états totale (TDOS) les halides pérovskites double cubiques K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub>, et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin, utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE.

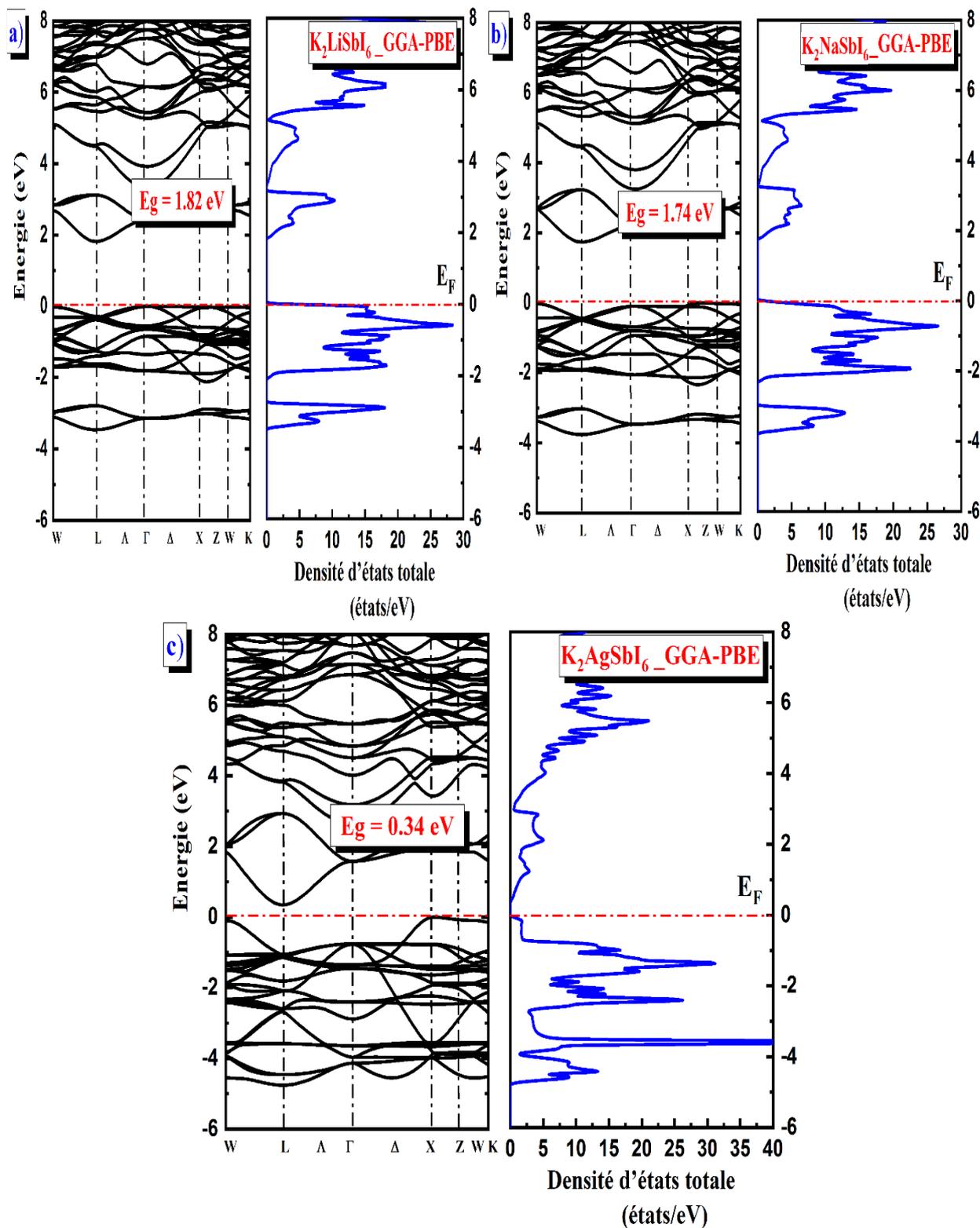


Figure IV.3 : Structure des bandes et densité d'états totale (TDOS) des halides pérovskites doubles  $K_2BSbI_6$  ( $B=Li, Na$  et  $Ag$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBE

La Figure IV.3 (a, b, c) représente les structures de bandes électroniques et densité d'états totale (TDOS) des halides pérovskites doubles cubiques K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub>. Les calculs sont effectués en utilisant les approximations GGA-PBE. On peut remarquer pour ces trois composés que le maximum de la bande de valence (VB) se situe au point X dans la zone de Brillouin et le minimum de la bande de conduction (CB) se trouve au point L. Ainsi, K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> sont des matériaux semi-conducteur avec un gap indirect dans la direction L-X d'environ 1.82, 174, et 0.34 eV respectivement.

### IV.5.2 Densités d'états

La Figure IV.4 (a, b, c), montre les tracés des courbes des densités d'états partielles (PDOS) obtenues par l'approximation GGA-PBE des composés K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub>, le niveau de fermi  $E_F$  étant pris comme référence des énergies des bandes. La densité totale d'états se divise en différentes régions dans la gamme de -4 à 10 eV. Les états électroniques sont regroupés comme suit :

- La bande de valence (VB) se situe dans la gamme d'énergie de (-4 eV à 0 eV). Il peut être attribué principalement à l'orbitale p de l'atome I, hybridés avec les états Sb-p avec une contribution faible des Li-s, Na-s, Na-p, Sb-s pour les matériaux K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub>, lorsque Li est remplacé par Ag provient principalement de les états Ag -d hybridés avec les états I-p avec une contribution faible les états Sb-p

- La bande de conduction (CB) se situe dans la gamme d'énergie de (0 eV à 10 eV). Il est essentiellement composé par la contribution des états Sb-p pour les trois composés, et hybridés avec les états Li-s pour le matériau K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub> et Na-s, Na-p pour le matériau K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> avec une faible participation des états K-s et K-p. Par conséquent, seuls les états constituant le maximum de la bande de valence (VB) et le minimum de la bande de conduction (CB) nous aident à comprendre l'effet de la bande interdite sur les éléments et à expliquer l'origine de propriétés physiques des matériaux des perovskites doubles.

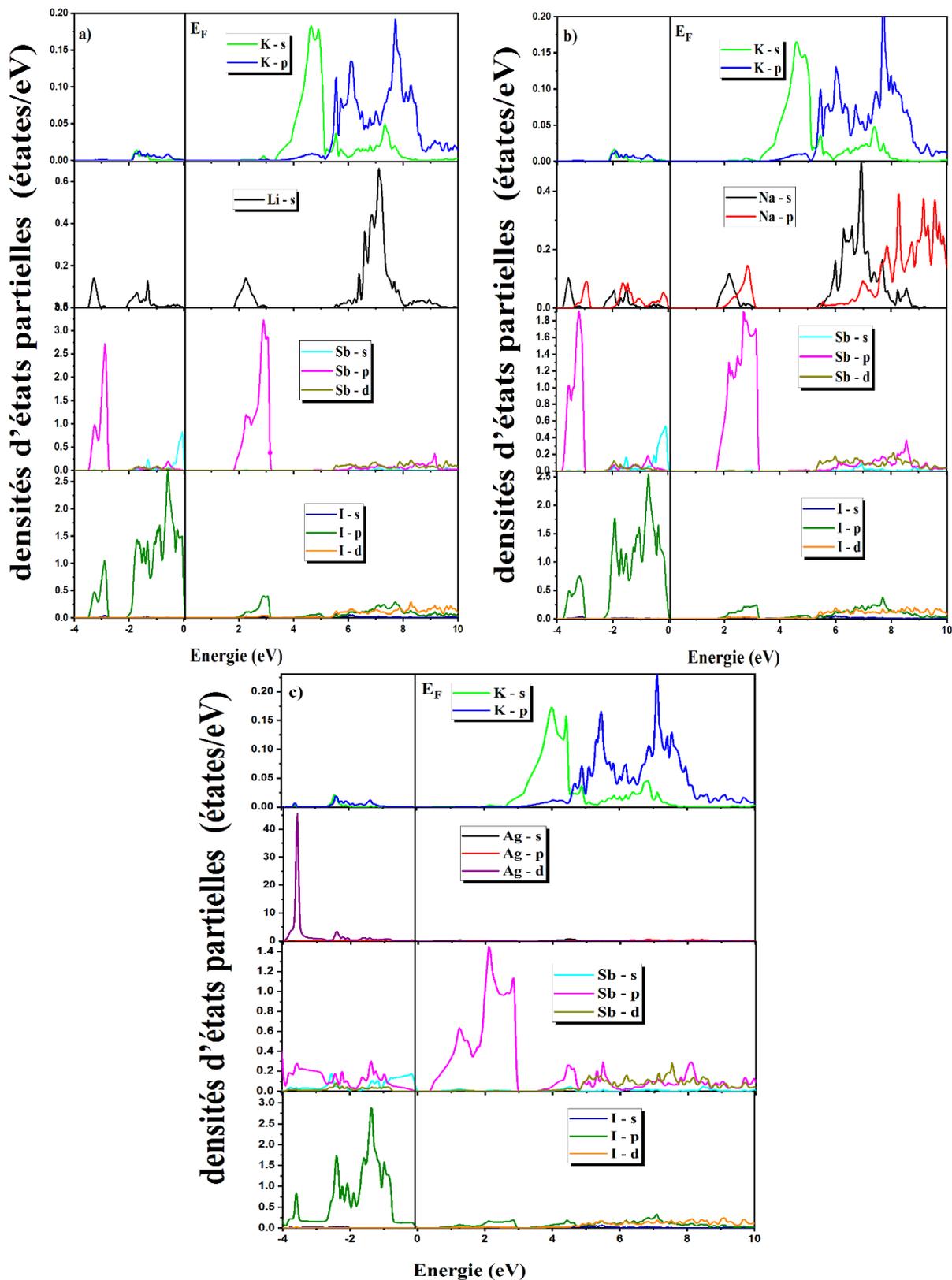


Figure IV.04 : Densité d'états partielle (PDOS) des halides pérovskites doubles  $K_2BSbI_6$  ( $B=Li, Na$  et  $Ag$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBE .

## IV.6 Propriétés élastiques

Le comportement macroscopique d'un solide est décrit par la théorie de l'élasticité, qui décrit la façon dont un solide se déforme lorsque des contraintes externes sont appliquées [9]. Les paramètres élastiques,  $C_{ij}$ , donne des informations importantes sur la résistance, la stabilité, la dureté et la souplesse des matériaux soumis à des contraintes. En utilisant la méthode développée par Charpin, intégrée dans le code Wien2k [10]. Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . et les exigences de stabilité sont formulées par l'étude systématique de la stabilité du réseau faite par Born et Huang [11] (l'équation (IV.6)).

$$C_{11} - C_{12} > 0,$$

$$C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0$$

IV.6

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{12} < B < C_{11}.$$

**Tableau IV.4** : Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , le module de compressibilité  $B$ , les valeurs sont en (GPa) pour les halides pérovskites doubles des composés  $K_2BSbI_6$  (B= Li, Na, et Ag).

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{11-12}$	$B$
$K_2LiSbI_6$	36.55	7.11	6.44	29.44	16.92
$K_2NaSbI_6$	36.39	6.17	4.88	30.22	16.26
$K_2AgSbI_6$	39.95	9.51	6.60	30.44	19.65

Les modules élastiques calculés  $C_{ij}$  sont listés dans le Tableau (IV.4). On peut remarquer que les valeurs des constants élastiques calculées des composés qui nous intéressent ne sont pas très différentes. D'autre part, on peut observer que la constante élastique unidirectionnelle  $C_{11}$  est plus élevée que  $C_{44}$ , donc ces composés présentent une résistance plus faible à la déformation en cisaillement pur par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle.

Nous pouvons voir que toutes les conditions requises données dans l'équation (IV.6) sont simultanément satisfaites, ce qui indique clairement que les halides doubles pérovskites  $K_2BSbI_6$  (B= Li, Na, et Ag), sont mécaniquement stables et la valeur calculée du module de compressibilité  $B$  de la relation  $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$  a presque la même valeur que celle obtenue

à partir de l'équation d'état de Murnaghan, aucune étude comparable n'a été faite pour les constantes élastiques et par conséquent, nos résultats servent de première prédiction de ces propriétés pour référence future et attendent une confirmation expérimentale.

## IV.7 Propriétés mécaniques

Après avoir calculées les constantes élastiques, on peut inférer diverses grandeurs mécaniques, comme le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson et le coefficient d'anisotropie.

L'ensemble des résultats relatifs à ces grandeurs, notamment le module de Young E, le module de cisaillement G, le coefficient de Poisson  $\nu$ , la pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ) et le rapport B/G, est répertorié dans le Tableau (IV.5).

### IV.7.1 Module de cisaillement

Le module de cisaillement, également connu sous le nom « module de rigidité », est une mesure de la capacité d'un matériau à résister à la déformation sous contrainte de cisaillement. Il est souvent représenté par la lettre G dans les équations et est une propriété importante dans l'étude du comportement mécanique des matériaux. Le module de cisaillement G peut être calculé pour une structure poly-cristalline en utilisant la méthode de Voigt-Reus-Hill (VRH) [12-14] en utilisant les relations suivantes :

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad \text{IV. 7}$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad \text{IV. 8}$$

$$G_H = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad \text{IV. 9}$$

Les matériaux ayant un module élevé sont rigides et subissent des déformations faibles sous un effort de cisaillement et inversement pour ceux ayant un module faible.

### IV.7.2 Module de Young

Le module de Young ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction est une grandeur intrinsèque d'un matériau, C'est une constante résultante du rapport

entre la contrainte de traction ou de compression appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte. Il est exprimé sous la forme suivante :

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad \text{IV. 10}$$

Les matériaux ayant un module faible sont flexibles et subissent des déformations importantes sous contraintes. A l'inverse, un module élevé est obtenu pour des matériaux dont les déformations sont faibles.

### IV.7.3 Comportement ductile/fragile des matériaux

Du point de vue de la ductilité et de la fragilité d'un matériau, il est nécessaire de présenter trois facteurs : l'indice de ductilité de Pugh B/G, le coefficient de Poisson  $\nu$ , et la pression de Cauchy, nous avons commencé par la pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ) qui est définie comme la différence entre les deux constantes élastiques  $C_{12}$  et  $C_{44}$  qui sont considérées comme une indication de ductilité : si cette pression est positive (négatif), le matériau est ductile (fragile) [15, 16]. Pour les matériaux  $K_2LiSbI_6$ ,  $K_2NaSbI_6$ , et  $K_2AgSbI_6$ , les valeurs de la pression de Cauchy sont positives. On résulte que ces composés sont classés comme des matériaux ductiles.

Le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est défini selon la règle de Frantsevich [17], la valeur critique du matériau est de 0,26 si le coefficient de Poisson est inférieur à cette valeur, le matériau est fragile, en dehors de cet intervalle le matériau deviendra ductile. Le coefficient de poisson est donné sous la forme suivante :

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad \text{IV. 11}$$

Le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est égal à 0,27, 0,29 et 0,29 pour les matériaux  $K_2LiSbI_6$ ,  $K_2NaSbI_6$  et  $K_2AgSbI_6$ , respectivement. La valeur de Poisson calculée est supérieure à 0,26, donc ce résultat confirme encore la nature ductile de ces composés.

Un autre indice de la caractéristique ductile/fragile des matériaux est le rapport B/G, suivant les critères empiriques de Pugh [18]. Un matériau est ductile si le rapport B/G est supérieur à 1,75, sinon il est fragile ( $\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$ ). Pour les matériaux  $K_2LiSbI_6$ ,  $K_2NaSbI_6$  et  $K_2AgSbI_6$ , le rapport B/G est égal à 1.87, 2.07 et 2.11, respectivement, les résultats accordent la confirmation du comportement ductile.

#### IV.7.4 Anisotropie des matériaux

Un milieu isotrope est un milieu dont les propriétés sont identiques quelle que soit la direction d'observation. Pour le cristal isotrope, le paramètre d'anisotropie  $A$  est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à l'unité signifie qu'il s'agit d'un cristal élastiquement anisotrope. Son expression est donnée sous la forme :

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

D'après les valeurs d'anisotropie calculées listées dans le Tableau IV.5, on constate que ces composés présentent une petite anisotropie élastique.

**Tableau IV.5** : Module de cisaillement  $G$  (GPa), module de Young  $E$  (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$ , pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ) en GPa, et rapport  $B/G$  pour les halides pérovskites doubles des composés  $K_2BSbI_6$  ( $B= Li, Na$  et  $Ag$ ).

	<b>G</b>	<b>E</b>	<b>B/G</b>	<b>A</b>	<b><math>\nu</math></b>	<b>P= <math>C_{12} - C_{44}</math></b>
<b>K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub></b>	9.03	23.01	1.87	0.44	0.27	0.67
<b>K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub></b>	7.83	20.23	2.07	0.32	0.29	1.29
<b>K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub></b>	9.29	24.08	2.11	0.43	0.29	2.91

#### IV.8 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des solides sont un thème majeur à la fois dans la recherche fondamentale et les applications industrielles. La lumière interagit avec la matière avec une énergie discrète, désormais appelée photons. Plus récemment, il a été démontré que dans les solides, et sous l'influence des photons, la distribution de leurs électrons parmi leurs états d'énergie quantifiée est transitoirement modifiée. Comprendre ces effets a d'importantes conséquences d'un point de vue à la fois technologique et fondamental. En effet, les propriétés optiques de la perovskite peuvent être exploitées en tant que matériaux pour la production de composants optoélectroniques, qui sont utilisés dans la fabrication de détecteurs de lumière, de diodes électroluminescentes, de lasers et de cellules solaires. Dans ce but, nous avons calculé différentes grandeurs optiques pour les halides perovskites doubles  $K_2LiSbI_6$ ,  $K_2NaSbI_6$  et  $K_2AgSbI_6$  telles que la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction, la réflectivité, le coefficient d'absorption et perte d'énergie.

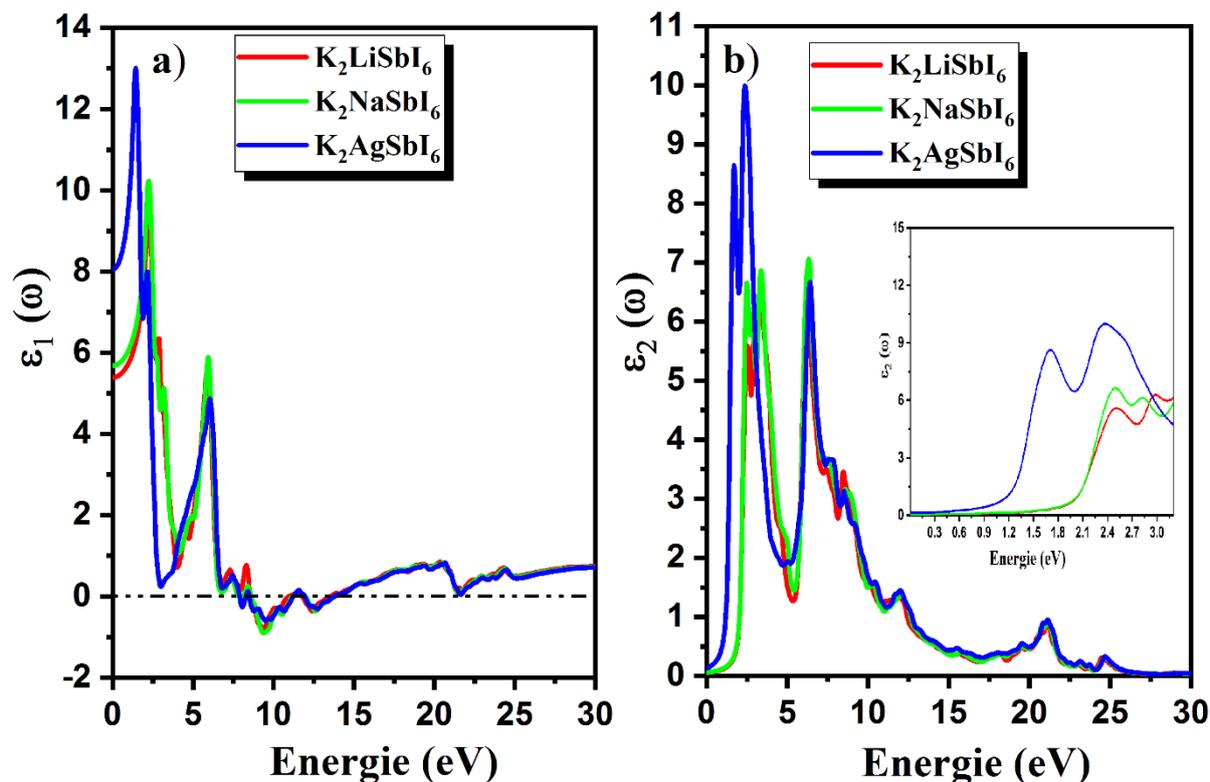
### IV.8.1 La fonction diélectrique

Les fonctions diélectriques complexes en fonction de l'énergie sont exposées dans une gamme d'énergie de 0 à 30 eV pour les composés K<sub>2</sub>BSbI<sub>6</sub> (B=Li, Na et Ag) rapportées sur les Figures IV. 05 (a) et (b)

La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  est présentée sur la Figure IV. 05 (a). La partie réelle de la fonction diélectrique, pour nos composés, commence à partir de la fréquence zéro et augmente jusqu'à sa valeur maximale, puis diminue. La modification des ions affecte la valeur de manière que cette valeur augmente en passant de Li à Ag. Les valeurs  $\epsilon_1(0)$  qui ont été déterminées le long de l'axe des y, est établie à 5.4, 5.68, et 8.05 pour K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub>, respectivement est données dans le Tableau III 4. Ces valeurs ont été déterminées en utilisant le modèle de Penn [19], qui relie la valeur statique de  $\epsilon_1(0)$  à la bande interdite optique  $E_g$ , à travers l'expression :

$$\epsilon_1(0) = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2 \quad \text{IV. 6}$$

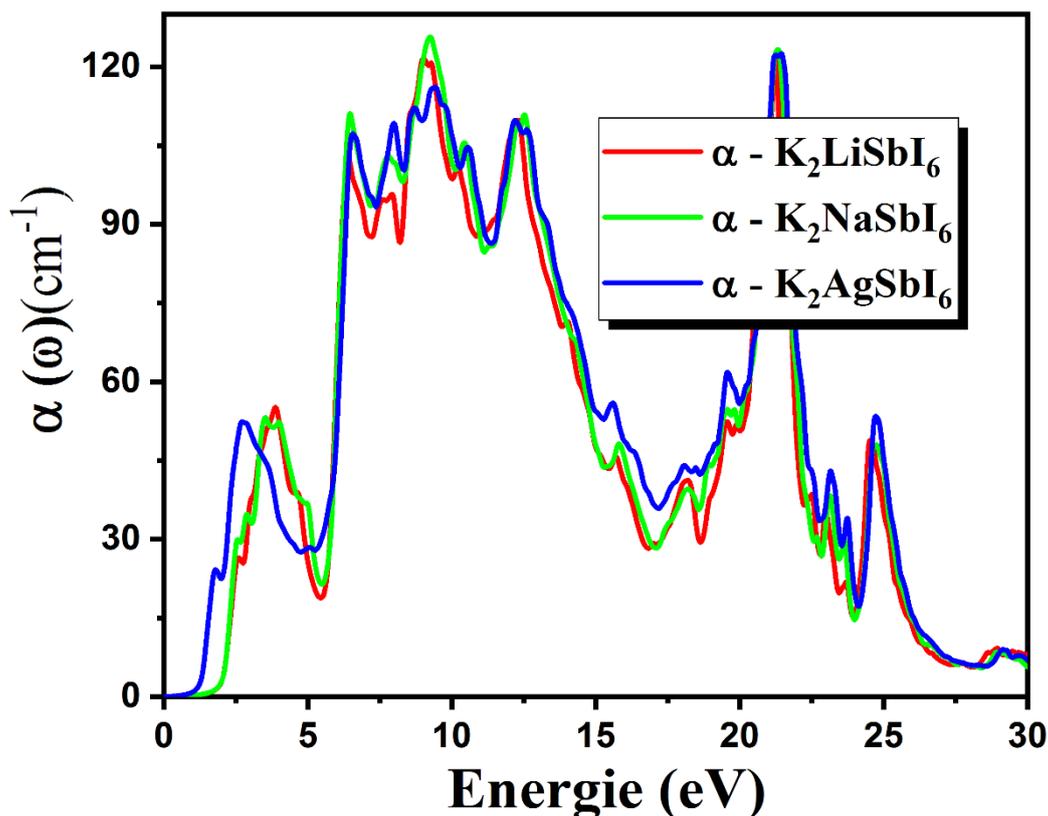
La variation de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie est représentée par la Figure IV.05 (b) pour nos composés K<sub>2</sub>BSbI<sub>6</sub> (B= Li, Na et Ag). La bande interdite optique de K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> sont de 1.90 eV, 1.80 eV et 0.99 eV, obtenue à partir du point limite de  $\epsilon_2(\omega)$ , ce qui est en accord avec le calcul de la bande interdite électronique. La petite différence entre la bande interdite électronique et optique est due aux approches utilisées dans la relation de Kramer-Korong [20] et aux contraintes de la théorie de la fonctionnelle de la densité [20]. La valeur de  $\epsilon_2(\omega)$  varie du seuil au maximum : 2.97, 2.49, et 2.38 eV pour K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub>, respectivement, indiquant leur région de fonctionnement la plus favorable dans le spectre visible. Cela signifie que les halides pérovskites double étudiées sont des candidats essentiels pour les applications cellule solaire.



*Figure IV.05 : Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour les halides pérovskites doubles K<sub>2</sub>BSbI<sub>6</sub> (B=Li, Na et Ag) calculées par l'approximation GGA-PBE.*

### IV.8.2 le coefficient d'absorption optique

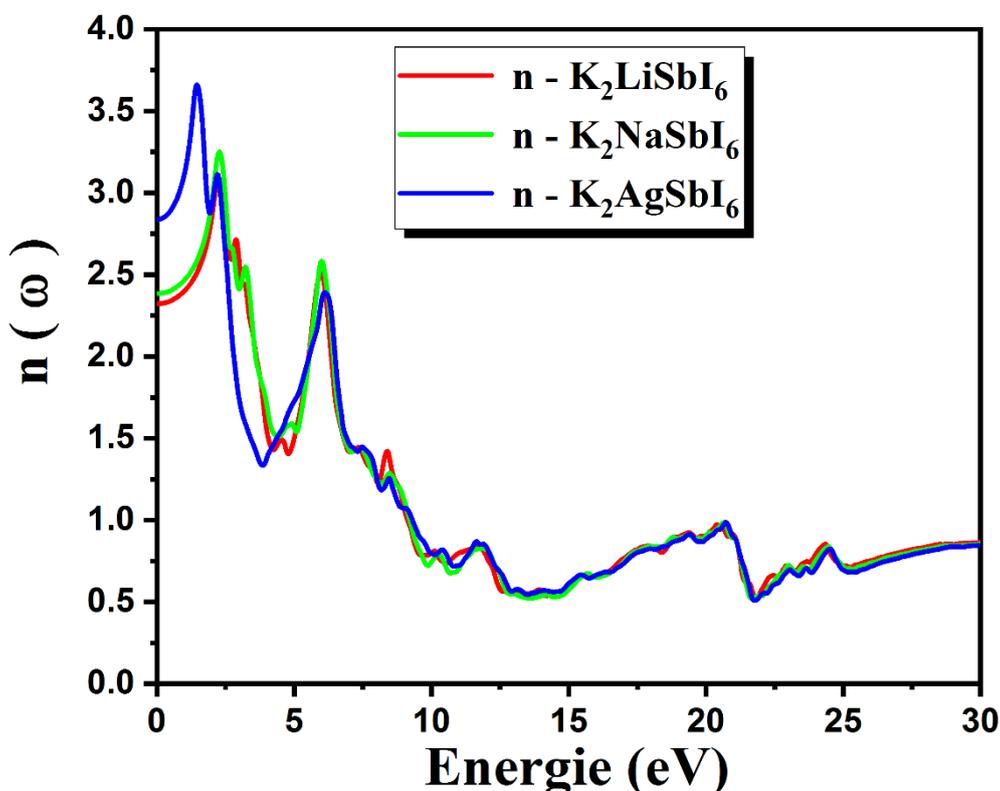
Le spectre d'absorption  $\alpha(\omega)$  est l'évaluation de la longueur d'onde de la lumière pénétrant dans le matériau avant d'être absorbée. La Figure IV.06 représente le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons pour les composés K<sub>2</sub>BSbI<sub>6</sub> (B=Li, Na et Ag). On peut remarquer les coefficients d'absorptions dans la région visible. Les valeurs importantes du coefficient d'absorption montrent la bande interdite optique  $E_g$ , dont les valeurs numériques sont de 1.90 eV, 1.80 eV et 0.99 eV pour K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> respectivement.



**Figure IV.06 :** Coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  des halides pérovskites doubles  $K_2BSbI_6$  ( $B=Na$ ,  $Li$  et  $Ag$ ) calculées par l'approximation GGA-PBE.

### IV.8.3 L'indice de Réfraction

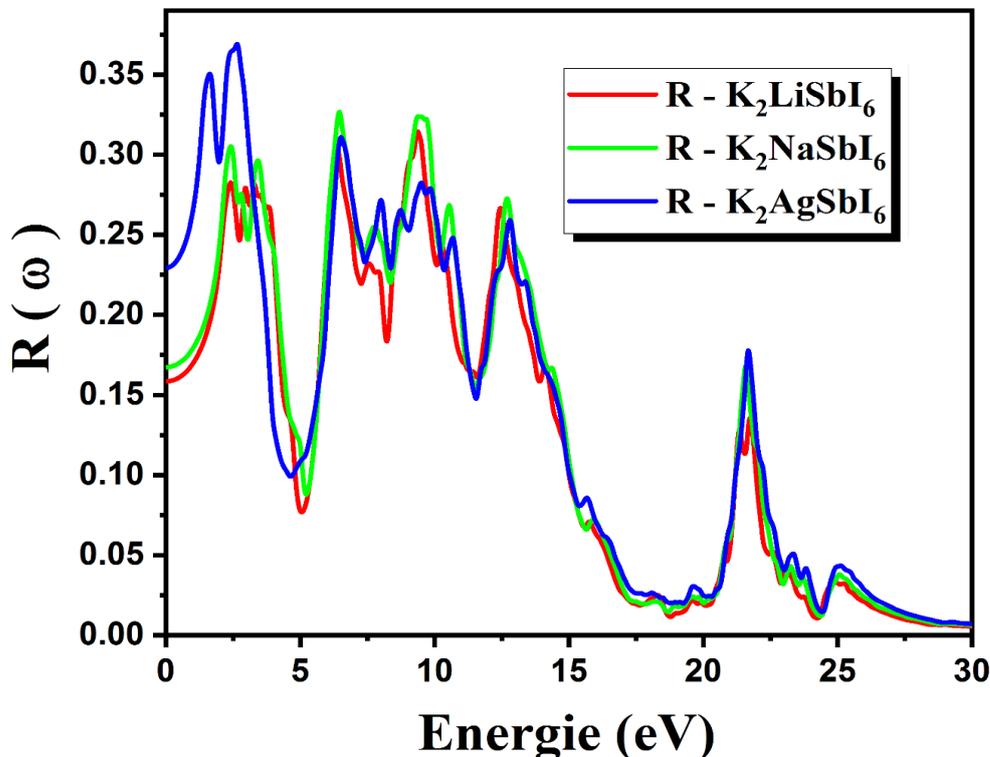
La Figure IV.07 montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les composés  $K_2BSbI_6$  ( $B=Li$ ,  $Na$  et  $Ag$ ). Les valeurs de réfraction statique  $n(0)$  pour  $K_2LiSbI_6$ ,  $K_2NaSbI_6$  et  $K_2AgSbI_6$  sont de 2.32, 2.38 et 2.83 respectivement. On peut remarquer que les valeurs de réfraction statique  $n(0)$  augmentent en passant de  $Li$  à  $Ag$ . La relation suivante entre l'indice de réfraction statique et le constant diélectrique :  $n(0)^2 = \epsilon_1(0)$  a vérifié nos résultats.



**Figure IV.07 :** La variation de l'indice de réfraction des halides pérovskites doubles  $K_2BSbI_6$  ( $B=Na, Li$  et  $Ag$ ) calculées par l'approximation GGA-PBE.

#### IV.8.4 La réflectivité

La Figure (IV.08) présente Le coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons pour les composés  $K_2BSbI_6$  ( $B=Li, Na$  et  $Ag$ ). On peut observer des pics élevés dans la réflectivité,  $R(\omega)$ , à des valeurs d'énergie de 2.40 eV (0.28) pour  $K_2LiSbI_6$ , 2.40 eV (0.30) pour  $K_2NaSbI_6$ , et 2.64 eV (0.36) pour  $K_2AgSbI_6$ , puis décroît jusqu'à atteindre une valeur minimale. Ceci démontre la réduction notable de l'énergie lumineuse par les matériaux examinés. La valeur moyenne du taux de réflectivité  $R(0)$  se situe à 0.15, 0.17, et 0.23 respectivement pour  $K_2LiSbI_6$ ,  $K_2NaSbI_6$  et  $K_2AgSbI_6$ .

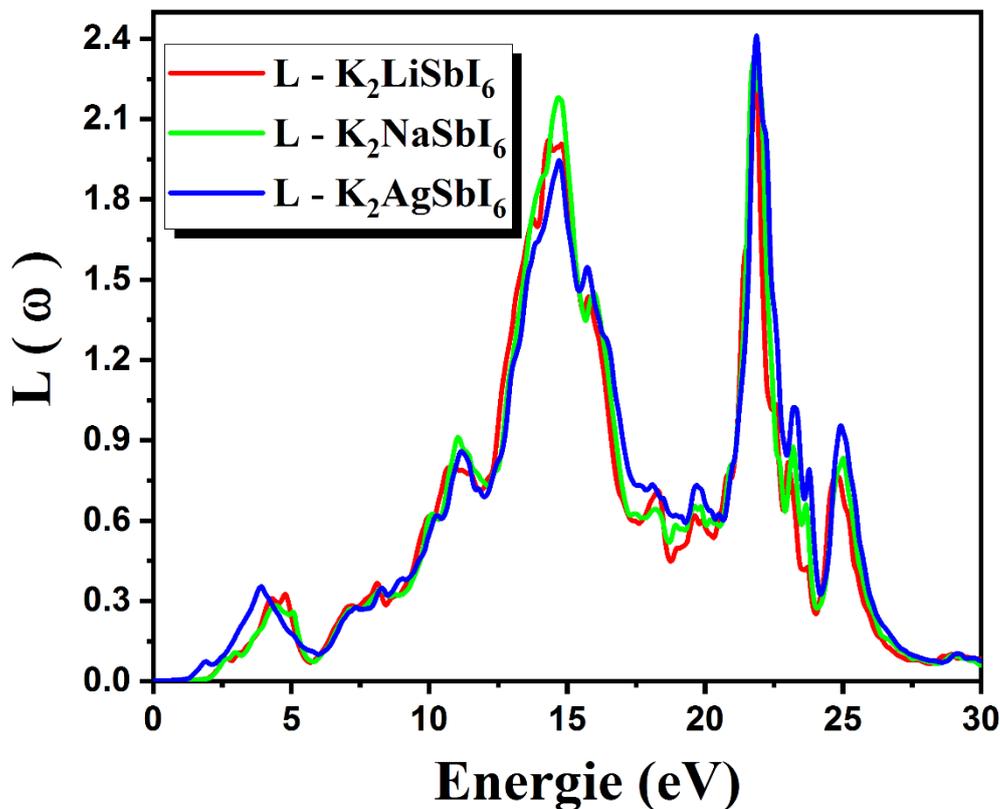


*Figure*

*IV.08 : Réflectivité des halides pérovskites doubles K<sub>2</sub>BSbI<sub>6</sub> (B=Na, Li et Ag) calculées par l'approximation GGA-PBE.*

#### IV.8.5 La fonction de perte d'énergie

La Figure (IV.09) présente la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  pour les composés  $K_2BSbI_6$  (B= Li, Na et Ag). L'analyse des spectres de perte d'énergie  $L(\omega)$  présente des pics à : 4.71, 14.32, 21.74, 24.80 eV pour  $K_2LiSbI_6$  ; 4.49, 14.67, 21.87, 25.02 eV pour  $K_2NaSbI_6$  ; 3.88, 14.67, 21.87, 25 pour  $K_2AgSbI_6$ , qui sont les régions où se produisent les absorptions. Ainsi, les spectres de perte d'énergie calculés montrent que l'efficacité optique des composés étudiés reste inchangée par ce coefficient. Par conséquent, principalement l'absorption dans la région visible, où se produisent une réflexion réprimée, une dispersion et une perte d'énergie, indique que les composés étudiés conviennent aux applications cellule solaire dans le domaine le visible.



Figure

*IV.09 : La fonction perte d'énergie des halides pérovskites doubles K<sub>2</sub>BSbI<sub>6</sub> (B=Li, Na et Ag) calculées par l'approximation GGA-PBE.*

*Tableau IV.6 : La fonction diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$ , indice de réfraction statique  $n(0)$ , et coefficient de réflectivité statique  $R(0)$  pour les halides pérovskites doubles K<sub>2</sub>BSbI<sub>6</sub> (B= Li Na, et Ag) calculées par l'approximation GGA-PBE.*

composé	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$
K <sub>2</sub> LiSbI <sub>6</sub>	5.4	2.32	0.15
K <sub>2</sub> NaSbI <sub>6</sub>	5.68	2.38	0.17
K <sub>2</sub> AgSbI <sub>6</sub>	8.05	2.83	0.23

#### IV.9 Propriétés thermoélectriques

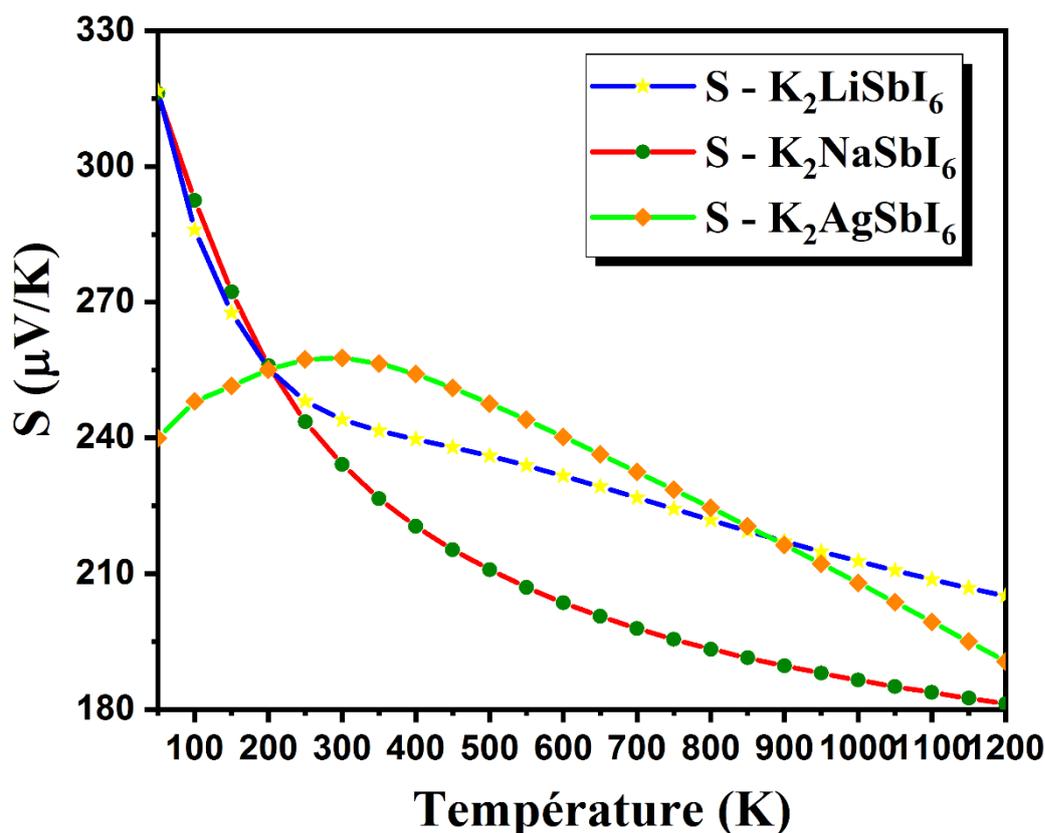
Les propriétés thermoélectriques des composés halides pérovskites doubles K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> ont été réalisées à l'aide du code BoltzTrap [21] implémenté dans le

programme Wien2k, les calculs sont basés sur un traitement semi-classique de la solution de l'équation de Boltzmann [22].

### IV.9.1 Le coefficient Seebeck

La Figure IV.10 affiche la variation du coefficient de Seebeck ( $S$ ) en fonction de la température dans la gamme 50-1200 K pour les composés  $K_2LiSbI_6$ ,  $K_2NaSbI_6$  et  $K_2AgSbI_6$ . Le coefficient Seebeck diminue avec l'augmentation de la température. À la température 100 K, les valeurs du coefficient de Seebeck ( $S$ ) sont les suivantes : 285.42, 252.78, et 248.09  $\mu V/K$  pour  $K_2LiSbI_6$ ,  $K_2NaSbI_6$  et  $K_2AgSbI_6$  respectivement. À la température 1200 K, les valeurs ( $S$ ) sont : 205.06, 181.21, et 190.60  $\mu V/K$  respectivement pour trois les composés.

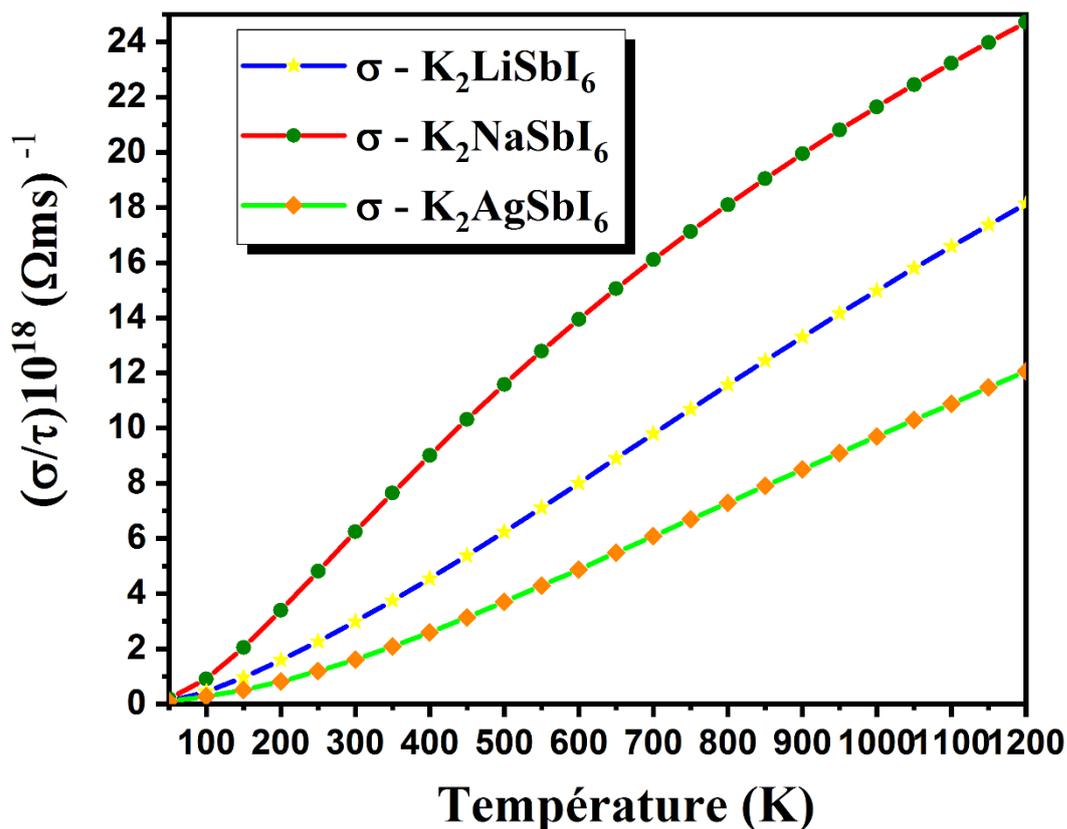
Toutes les valeurs du coefficient de Seebeck obtenues pour les composés étudiés ont un signe positif ce qui est lié à leur type, indiquant un comportement de transport électrique d'une nature de type p.



*Figure IV. 10 : Evolution du coefficient de Seebeck les matériaux  $K_2LiSbI_6$ ,  $K_2NaSbI_6$  et  $K_2AgSbI_6$  en fonction de la température.*

### IV.9.2 Conductivité électrique

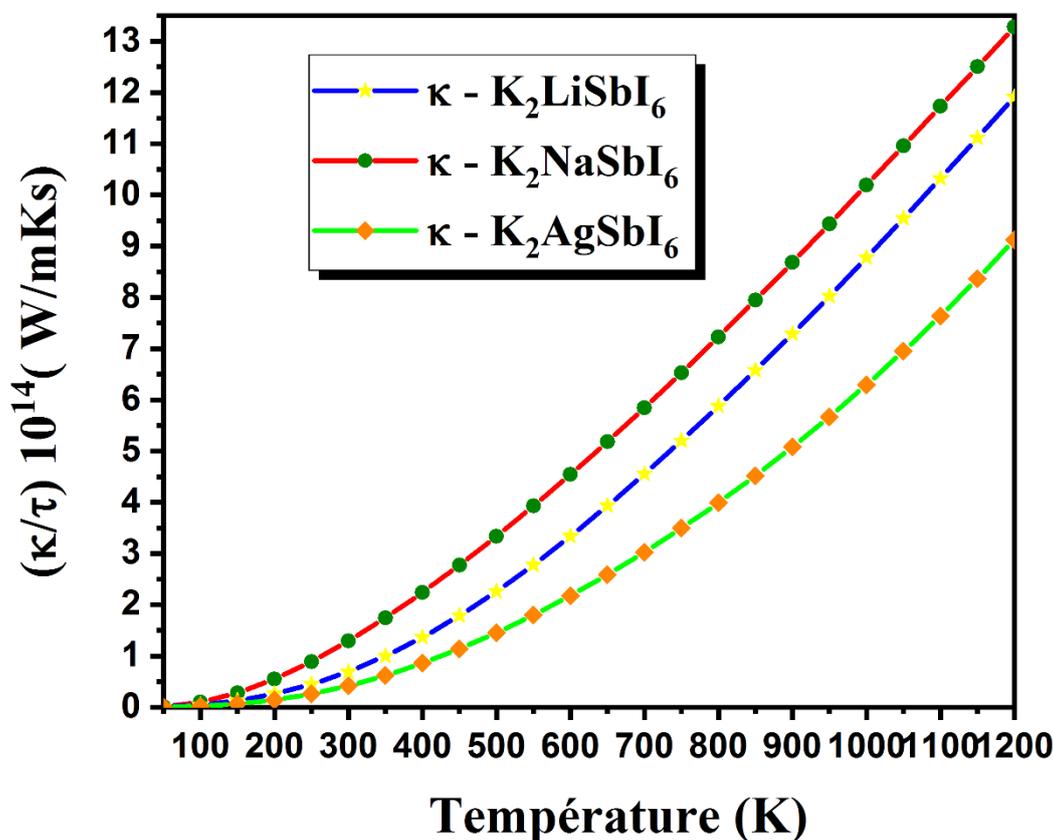
La variation de la conductivité électrique avec la température dans la gamme 50-1200 K pour les matériaux K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> est illustrée par la Figure IV.11. On peut remarquer que les valeurs la conductivité électrique à la température ambiante 300 K sont les suivantes :  $2.98 \times 10^{18}$ ,  $6.24 \times 10^{18}$  et  $1.61 \times 10^{18}$  ( $\Omega\text{ms}$ )<sup>-1</sup> pour K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> respectivement. La conductivité électrique accroît avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale d'environ  $18.26 \times 10^{18}$ ,  $24.61 \times 10^{18}$  et  $12.05 \times 10^{18}$  ( $\Omega\text{ms}$ )<sup>-1</sup> pour K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> respectivement à la température 1200 K. Ces résultats montrent une conductivité électrique très élevée et donc une très faible résistivité de ces deux matériaux ce qui représente un atout majeur pour être un bon matériau thermoélectrique.



*Figure IV. 11 : Evolution de la conductivité électrique les matériaux K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> en fonction de la température.*

### IV.9.3 Conductivité thermique

La Figure IV.12 présente la variation de la conductivité thermique avec la température dans la gamme 50-1200 K pour les matériaux K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub>. On peut voir que l'augmentation de la température augmente également la conductivité thermique, dont les valeurs à la température ambiante 300 K sont :  $0.69 \times 10^{14}$ ,  $1.29 \times 10^{14}$  et  $0.41 \times 10^{14}$  (W/m.K.s) pour K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> respectivement jusqu'à atteindre une valeur maximale d'environ  $11.91 \times 10^{14}$ ,  $13.27 \times 10^{14}$  et  $9.12 \times 10^{14}$  (W/m.K.s) pour K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> respectivement.

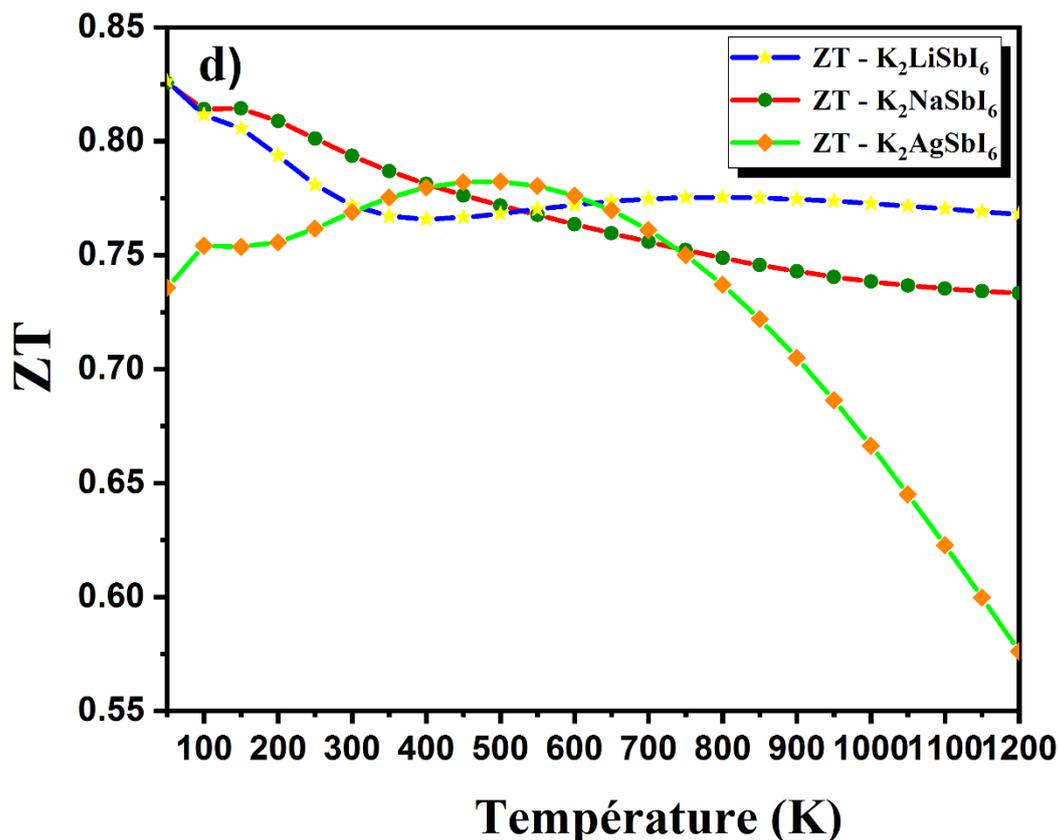


*Figure IV.12 : Evolution de la conductivité thermique les matériaux K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> en fonction de la température.*

### IV.9.4 Figure de mérite

La Figure IV.13 représente le tracé de la variation de la figure de mérite avec la température dans la gamme 50-1200 K pour les matériaux K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub>. La figure de mérite (ZT) décroît avec des températures de plus en plus élevées à partir d'un maximum et de l'ordre de : 0.83, 0.82 et 0.74 correspondant à la température 50 K pour K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et

K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> respectivement jusqu'à atteindre une valeur minimale de : 0.77 ,0.73 et 0.57 correspondant à la de température 1200 K pour K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> respectivement. Ces résultats les matériaux affichent un ZT proche à l'unité ce qui assure que les trois composés sont de bons candidats pour les dispositifs thermoélectriques



**Figure IV.13 :** Evolution de la figure de mérite les matériaux K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> en fonction de la température.

#### IV.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k, pour étudier les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques et thermoélectriques des composés pérovskites doubles K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub>, où nous appliquons l'approximation GGA-PBE. Les coefficients thermoélectriques sont également évalués à l'aide du code BoltzTraP basé sur la théorie du transport de Boltzmann.

La structure de bande calculée par l'approximation GGA-PBE montre que les composés K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> sont des matériaux semi-conducteurs. Nos résultats montrent

que K<sub>2</sub>LiSbI<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>NaSbI<sub>6</sub> et K<sub>2</sub>AgSbI<sub>6</sub> ont une bande interdite indirecte de 1.82 eV, 1.74 eV de 0,34 eV respectivement. Les propriétés élastiques et mécaniques des composés ont été calculées ; indiquant que nos matériaux sont ductiles. Nous avons également calculé la fonction diélectrique, l'absorption, la réflectivité, la réfraction et la fonction de perte d'énergie des matériaux K<sub>2</sub>BSbI<sub>6</sub> (B= Li, Na, Ag).

De plus, concernant les propriétés thermoélectriques : les conductivités électriques élevées, les coefficients de Seebeck positif élevés et les valeurs de la figure de mérite proches de l'unité qu'on a observé à température ambiante ; ces résultats attrayants fournissent des preuves théoriques pour la production de pérovskites doubles sans plomb avec des applications prometteuses dans les dispositifs thermoélectriques

**Référence**

- [1] P. Hohenberg, W. J. P. R. Kohn, Density functional theory (DFT). Phys. Rev, 1964, vol. 136, no 1964, p. B864.
- [2] W. Kohn, L.J.Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 1965, vol. 140, no 4A, p. A1133.
- [3] K. Mun Wong et al. Firstprinciples investigation of the size-dependent structural stability and electronic properties of O-vacancies at the ZnO polar and non-polar surfaces. Journal of Applied Physics, Journal of Applied Physics, 2013, vol. 113, no 1.
- [4] K. Mun Wong, et al. Spatial distribution of neutral oxygen vacancies on ZnO nanowire surfaces: an investigation combining confocal microscopy and first principles calculations. Journal of Applied Physics, 2013, vol. 114, no 3.
- [5] P.Blaha, et al. wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001, 60.
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, & M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 1996, vol. 77, no 18, p. 3865.
- [8] V. Goldschmidt, Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo I, Mat-Naturvidensk Kl, 1926, vol. 8, no 2.
- [9] L. D. Landau, et al. Theory of elasticity: volume 7, Vol. 7. 1986.
- [10] T. Charpin, A package for calculating elastic tensors of cubic phase using WIEN. Laboratory of Geometrix, Paris, 2001.
- [11] J. Wang et al. Crystal instabilities at finite strain. Physical review letters, 1993, vol. 71, no 25, p. 4182.
- [12] W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik, reprint of the 1st Edn. Teubner, Leipzig, 1928.
- [13] A. J. Z. A. M. M. Reuss. Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. Z. Angew. Math. Mech, 1929, vol. 9, no 1, p. 49-58.
- [14] R. Hill. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952, vol. 65, no 5, p. 349.
- [15] V. Kanchana et al. Density functional study of elastic and vibrational properties of the Heusler-type alloys Fe<sub>2</sub>VAl and Fe<sub>2</sub>VGa. Physical Review B, 2009, vol. 80, no 12, p. 125108
- [16] D. G. Pettifor, Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. Materials science and technology, 1992, vol. 8, no 4, p. 345-349.
- [17] I. N. Frantsevich. Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators. Reference book, 1982.

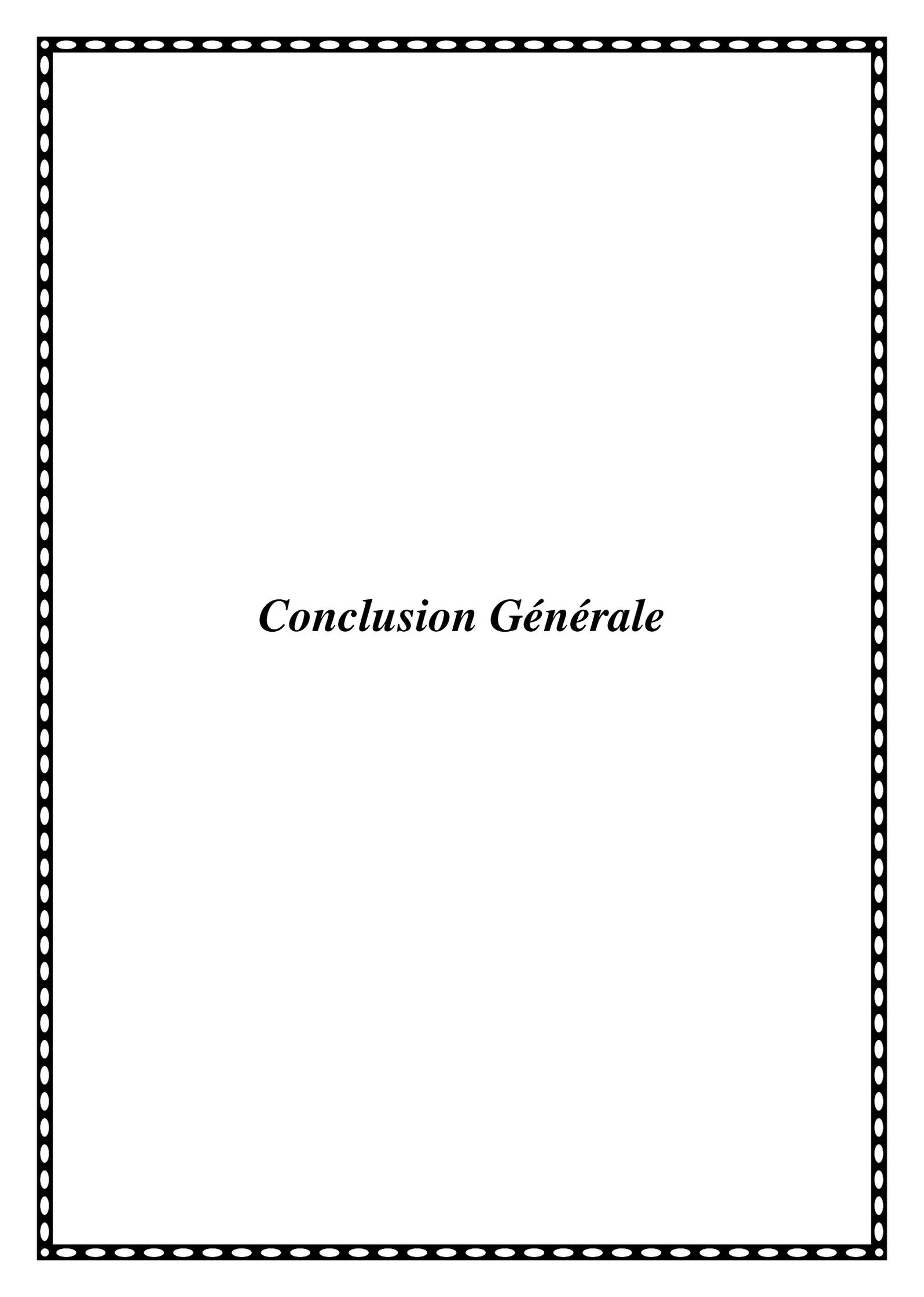
[18] S.F.Pugh. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954, vol. 45, no 367, p. 823-843.

[19] D.R. Penn. Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. Physical review, 1962, vol. 128, no 5, p. 2093.

[20] G. Marius. The physics of semiconductors: Kramers-Kronig relations. 2010.

[21] G.K.H. Madsen, D.J. Singh. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. Computer Physics Communications, 2006, vol. 175, no 1, p. 67-71.

[22] E. Bringuier. E. Bringuier. L'équation de transport électronique de Boltzmann dans les solides et l'approximation du temps de relaxation. European Journal of Physics, 2019.



## *Conclusion Générale*

## *Conclusion Générale*

Au cours des dernières années, les méthodes théoriques sont devenues l'un des domaines de recherche les plus actifs en physique de la matière. Cela implique l'utilisation de méthodes *ab initio* pour interpréter les spectres expérimentaux et prédire la plupart des propriétés physiques de plusieurs nouveaux matériaux. Le besoin croissant de nouveaux matériaux énergétiques alternatifs, notamment les matériaux à l'état solide, a suscité un intérêt particulier pour les matériaux thermoélectriques. D'autre part, des halides pérovskites doubles ternaires représentent une plateforme idéale pour explorer les caractéristiques physiques et chimiques complexes qui influent sur l'efficacité des matériaux thermoélectriques.

Cette thèse avait comme but l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques et thermoélectriques des halides pérovskites doubles  $A_2LiBiX_6$  ( $A= K, Rb, Cs$ , et  $X= F, Cl, Br, I$ ) et l'étude  $K_2BSbX_6$  ( $B= Li, Na$ , et  $Ag$ ) en utilisant la méthode de premier principe FP-LAPW, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) et en combinaison avec la théorie de transport semi-classique de Boltzmann, qui sont respectivement mises en œuvre dans les codes Wien2k et Boltztrap.

Premièrement, nous avons étudié les composés des halides pérovskites doubles  $A_2LiBiX_6$  ( $A= K, Rb, Cs$ , et  $X= F, Cl, Br, I$ )

- Tout d'abord, nous nous sommes concentrés sur une étude des propriétés structurelles des composés  $A_2LiBiX_6$  ( $A= K, Rb, Cs$ , et  $X= F, Cl, Br, I$ ) avec l'approximation PBE-GGA pour déterminer les paramètres de réseaux, le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivé ( $B'$ ). Les composés présentent des structures cubiques et leur stabilité structurale est évaluée à partir de la tolérance de Goldschmidt et l'énergie de formation ( $E_f$ )
- A partir de la structure de bande électronique et de la densité d'état il a été démontré que les composés possèdent des lacunes de bande interdite indirecte.
- Ensuite, nous avons concentré notre attention sur les propriétés élastiques de ces composés, en effectuant une évaluation des constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ). A partir de ces résultats élastiques obtenus, d'autres paramètres élastiques sont extraits. En conséquence, les paramètres élastiques étudiés (constantes élastiques, module de cisaillement, module d'Young, coefficient de Poisson et coefficient d'anisotropie) ont montré que ces matériaux sont élastiquement stables et anisotropes et qualifiés de matériaux ductiles.

- Les propriétés optiques calculées indiquent que ces composés manifestent une absorption notable sur une étendue considérable d'énergies photoniques, particulièrement dans la gamme des rayons ultraviolets. Ainsi, ils se prêtent à être employés dans des dispositifs optoélectroniques qui reposent sur ces rayonnements.
- Les résultats des propriétés thermoélectriques, des composés  $K_2LiBiX_6$ ,  $Rb_2LiBiX_6$  et  $Cs_2LiBiX_6$  ( $X= F, Cl, Br, I$ ) montrent qu'ils ont des conductivités électriques élevées, des coefficients de Seebeck positifs élevés et des valeurs de la figure de mérite proches de l'unité sont observés à température ambiante.

Dans la deuxième partie de ce travail en ce qui concerne l'analyse des résultats des matériaux  $K_2BSbX_6$  ( $B= Li, Na, et Ag$ )

- Les structures de bandes et les densités d'états totales pour  $K_2LiSbI_6$ ,  $K_2NaSbI_6$  et  $K_2AgSbI_6$  présentent un caractère semi-conducteur avec une bande interdite indirecte et des valeurs de gap de : 1.82 eV, 1.74 eV de 0,34 eV respectivement.
- Nous avons effectué une étude des propriétés élastiques (constantes élastiques  $C_{ij}$ , le module de cisaillement  $G$ , module d'Young  $E$ , le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et le paramètre d'anisotropie  $A$ ). Nos constantes élastiques obtenues obéissent aux conditions de stabilité, les valeurs calculées de  $A$ , sont inférieures à 1 indiquant que les composés  $K_2LiSbI_6$ ,  $K_2NaSbI_6$  et  $K_2AgSbI_6$  présentent un comportement anisotrope. Par ailleurs, la valeur du coefficient de Poisson est supérieure à 0,26. La valeur critique du rapport  $B / G$  est supérieure à 1.75, nos composés  $K_2LiSbI_6$ ,  $K_2NaSbI_6$  et  $K_2AgSbI_6$  sont classés comme matériaux ductiles.
- Les propriétés optiques calculées révèlent que ces composés présentent une absorption significative sur une large gamme d'énergies photoniques, notamment dans le spectre des rayons visibles.
- Les propriétés thermoélectriques sont améliorées avec une valeur estimée de la figure de mérite ( $ZT$ ) d'environ 0.78 ,0.79 et 0.77 à  $T=300$  K pour les composées  $K_2LiSbI_6$ ,  $K_2NaSbI_6$  et  $K_2AgSbI_6$  respectivement.

À partir de tous ces résultats, il est évident que les composés des halides perovskites doubles étudiés sont des très bons candidats pour les futures applications dans le domaine de la thermoélectricité ainsi que dans le domaine de l'optoélectronique.