

THÈSE

N° d'ordre : 3753

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires «Unité de Recherche Labellisée CNRST»

Discipline : *Physique*

Spécialité : *Sciences des Matériaux*

Présentée et soutenue le : 04/03/2023 par :

Amina BOUBEKRAOUI

Études des propriétés physiques de la double pérovskite Cs_2PdBBr_6 à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité pour les applications thermoélectriques et optoélectroniques

JURY

Abdallah EL KENZ	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat	Président/Rapporteur
Abdelaziz MHIRECH	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat	Rapporteur/Examineur
Noureddine MASAIF	PES, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences-Kénitra	Rapporteur/Examineur
El Mehdi SALMANI	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat	Rapporteur/Examineur
Abdelilah BENYOUSSEF	PES, Expert, Académie Hassan II des sciences et Techniques- Rabat	Examineur
Omar MOUNKACHI	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat	Examineur
Hamid EZ-ZAHRAOUI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : **2022/2023**

☒ Faculté des Sciences, avenue Ibn Battouta, BP. 1014 RP, Rabat –Maroc

☎ 00212(0) 37 77 18 76, ✉ Fax : 00212(0) 37 77 42 61 ; <http://www.fsr.ac.ma>

"la chose la plus belle qui soit est le mystère de l'Univers,
berceau de l'art et de la science"

Albert Einstein

Dédicace

Je dédie ce modeste travail en signe de respect, reconnaissance et de remerciement

A mes très chers parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie.

A mes frères et mes sœurs

A toutes mes amies.

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.

A toute ma famille.

Remerciement

Ce travail a été réalisé au sein de Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCSsI) à l'université Mohammed V, faculté des sciences Rabat sous la direction du Professeur Hamid EZ-ZAHRAOUY.

*Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUY**, Professeur d'enseignement supérieur, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de diriger ce travail doctoral, pour ses conseils et le temps conséquent qu'il m'a accordé. Je lui suis également reconnaissant pour sa grande disponibilité, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Abdallah EL KENZ**, professeur d'enseignement supérieur de la faculté des sciences de Rabat, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse et rapporter ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Abdelaziz MHIRECH**, professeur d'enseignement supérieur de la faculté des sciences de Rabat pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et d'avoir accepté d'examiner et de rapporter ce manuscrit.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Noureddine MASAIF**, professeur d'enseignement supérieur de la faculté des sciences de Kénitra, d'avoir accepté d'examiner et de rapporter ce manuscrit.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **El Mehdi SALMANI**, professeur habilité à la faculté des sciences de Rabat, d'avoir accepté d'examiner et de rapporter ce manuscrit.*

*Je remercie vivement Monsieur **Abdelilah BENYOUSSEF**, professeur d'enseignement supérieur, expert de l'académie Hassan II des sciences et techniques, qui a bien voulu juger ce travail en acceptant de faire partie de mon jury.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Omar MOUNKACHI**, professeur habilité à la faculté des sciences de Rabat, pour avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse.*

Résumé

Les matériaux double pérovskites sans plomb ont suscité un grand intérêt en raison de leurs propriétés physiques prometteuses. Ils sont considérés comme une alternative la plus encourageante pour surmonter les problèmes de toxicité et de stabilité des pérovskites à halogénure de plomb. L'Hexabromopalladate (IV) de césium est parmi ces matériaux les plus récemment étudiés en vue de leur utilisation dans plusieurs domaines d'application dans les futures technologies.

Dans cette thèse, nous essayons de déterminer les propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques, et thermoélectriques de Cs_2PdBr_6 en utilisant le calcul ab-initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie du transport de Boltzmann mises en œuvre dans les deux codes de simulation ; Quantum ESPRESSO et WIEN2K. Les approximations de gradient généralisées de Perdew - Burke - Ernzerhof (GGA/PBE) et de potentiel de Becke et Johnson modifié (TB-mBJ) ont été adoptées pour le potentiel de corrélation d'échange.

Nos résultats montrent que les effets utilisés tel que la substitution et la déformation uniaxial externe causent d'un changement significatif au niveau des propriétés physiques. Pour les propriétés électroniques, les composés sous ces effets décrivent un comportement semi-conducteur stable à partir de l'analyse des énergies de formations, les constantes élastiques, et la capacité calorifique C_V et C_P , dans le cadre des propriétés mécaniques et thermodynamiques. Cependant, les propriétés optiques démontrent que les composés dopés sont significativement absorbants et productifs dans le domaine visible. Finalement, nous constatons également une amélioration au niveau de la performance thermoélectrique à des températures différentes.

Mots-clés : Double pérovskite, Cs_2PdBr_6 , DFT, Propriété électronique, Propriété optique, Propriété élastique, Propriété thermoélectrique.

Abstract

Lead-free double perovskite materials have attracted great interest due to their promising physical properties. They are considered as a most encouraging alternative to overcome the toxicity and stability problems of lead halide perovskites. Cesium Hexabromopalladate (IV) is among the most recently studied materials for their use in several application areas in future technologies.

In this thesis, we attempt to determine the structural, electronic, elastic, optical, and thermoelectric properties of Cs_2PdBr_6 using ab-initio computation in the framework of density functional theory (DFT) and Boltzmann transport theory implemented in the two simulation codes ; Quantum ESPRESSO and WIEN2K. The generalized Perdew - Burke - Ernzerhof (GGA/PBE) and modified Becke and Johnson potential approximations (TB-mBJ) were adopted for the exchange correlation potential.

Our results show that the effects used such as substitution and external uniaxial strain cause a significant change in physical properties. For electronic properties, the compounds under these effects describe a stable semiconductor behavior from the analysis of formation energies, elastic constants, and heat capacity C_V and C_P , within the framework of mechanical and thermodynamic properties. However, the optical properties demonstrate that the doped compounds are significantly absorbent and productive in the visible range. Finally, we also see an improvement in thermoelectric performance at different temperatures.

Keywords : Double perovskite, Cs_2PdBr_6 , DFT, Electronic property, Optical property, Elastic property, Thermoelectric property.

Liste des abréviations et symboles

Abréviations et symboles les plus couramment utilisées :

E : Énergie.

h : Constante de Plank.

c : Célérité de la lumière.

n : Indice de réfraction.

k : Vecteur d'onde.

eV : Électron volt.

k : Constante de Boltzmann.

T : Température.

τ : Durée de vie des porteurs.

σ : Conductivité électrique.

k : Conductivité thermique.

E_g : Énergie de gap.

m_e^* : Masse effective des électrons.

m_{trou}^* : Masse effective des trous.

$\varepsilon(\omega)$: Fonction diélectrique complexe.

$\varepsilon_1(\omega)$: Fonction diélectrique complexe.

$\varepsilon_2(\omega)$: Partie réelle de la fonction diélectrique.

$\alpha(\omega)$: Coefficient d'absorption.

E_f : Énergie de Fermi.

E : Énergie totale

V : Volume de la maille.

E_0 : Énergie de la maille à l'équilibre.

V_0 : Volume de la maille à l'équilibre.

B_0 : Module de compression à l'équilibre.

B'_0 : Dérivée première du module de compression à l'équilibre par rapport à la pression.

S : Coefficient Seebeck.

ZT : Figure de mérite

cm : Centimètre.

J : Joule.

V : Volt.

BV : Bande de valence.

BC : Bande de conduction.

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

SCF : Auto-Cohérente.

GGA : Approximation du Gradient Généralisé.

GGA-PBE : Approximation du Gradient Généralisé de Perdew, Burk et Ernzerhof.

TB-mBJ : Potentiel de Tran et Blaha et Becke Johnson modifié.

APW : Ondes Planes Augmentées.

PAW : Pseudo-potentiel et onde augmentée (Projector augmented waves).

PP : Pseudo-potentiel (Pseudo-potential).

ZB : Zone de Brillouin.

LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées.

FP-LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total.

DOS : Densités des états.

TDOS/PDOS : Densité d'états totale / partielle.

MBV : Maximum de la bande de valence.

MBC : Minimum de la bande de conduction.

Liste des publications

- Amina Boubekraoui, Hajar Moatassim, Ahmed Al-Shami, Hamid Ez-Zahraouy, “DFT study of structural, electronic, and thermoelectric properties of Cs₂PdX(X=Br, Te) compound,” [Computational Condensed Matter](#) **29**, e00600 (2021).
- Amina Boubekraoui, Meryem Ziati, Hamid Ez-Zahraouy, “First-principles calculations to investigate strain effects on structural, electronic, elastic and transport properties of Cs₂PdBr₆,” [Computational and Theoretical Chemistry](#) **1215**, 113833 (2022).
- Meryem Ziati, Amina Boubekraoui, Hamid Ez-Zahraouy, “Mechanical stability, electronic, and optical properties of bulk and (001)-surfaces of Sr₂RuO_{4-x}F_x quaternary alloy,” [Surface Science](#) **721**, 122071 (2022).
- Nohayla Regragui, Meryem Ziati, Amina Boubekraoui, Hamid Ez-Zahraouy, “Substitution effect by selenium and tellurium elements on electronic structures, optical and thermoelectric features of FeS₂ : DFT + U,” [Computational and Theoretical Chemistry](#) , 114019 (2023).
- Amina Boubekraoui, Ziati Meryem Hamid Ez-Zahraouy, “Computational study of the structural, electronic, optical, and thermoelectric properties of (Ag, B, I) doped Cs₂PdBr₆ compound,” Still in revised by reviewer, (2023).

Table des figures

1.1	Forme simplifiée des bandes d'énergie en fonction du vecteur d'onde k et illustration des cas à gap direct et à gap indirect [9].	5
1.2	Schéma illustrative des bords de la bande de valence, de conduction, et l'emplacement du niveau de Fermi du semi-conducteur intrinsèque [11].	6
1.3	Diagramme des bandes d'énergie à zéro absolu et à température T	6
1.4	Configuration électronique de l'enveloppe extérieure du donneur de type n, le phosphore, le silicium (pour référence) et l'accepteur de type p, le bore. (b) L'impureté du donneur de type n crée un électron libre (c) L'impureté de l'accepteur de type p crée le trou, un porteur de charge positive.	7
1.5	Structure cristalline de Diamant.	8
1.6	Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel.	9
1.7	Représentation d'un état énergétique dans l'espace des nombres quantiques [16].	10
1.8	Densité d'états $Z(E)$ à l'intérieur d'une bande[16].	11
1.9	Maille de Wigner-Seitz du réseau de Bravais bidimensionnel (a) et tridimensionnel (b).	11
1.10	Schéma de la zone réduite de la structure de bande [16].	14
1.11	Structure de bande simple (a), Dérivée première (b) et fonction inverse de la dérivée seconde (c) de la courbe représentée en (a) [16].	14
1.12	Diagramme schématique montrant les processus optiques linéaires qui se produisent à la surface et à l'intérieur d'un milieu. On suppose que le faisceau incident arrive à la surface du milieu à partir du vide (ou de l'air).	15
1.13	Onde électromagnétique.	16
1.14	Spectre électromagnétique.	17
1.15	Absorption fondamentale.	17
1.16	Émission spontané.	18
1.17	Émission stimulé.	18

1.18 Schéma de la réfraction : le faisceau incident va être dévié selon la loi de Snell- Descartes.	19
1.19 Expérience de Seebeck.	23
1.20 Série thermoélectrique [29].	23
1.21 Schéma illustratif de l'effet Thomson.	24
1.22 Schéma illustrative de thermocouple composé de deux branches semi-conductrices n et p (Effet Peltier : réfrigération et Seebeck : génération d'électricité).	27
1.23 Schéma illustrative d'un module thermoélectrique.	28
1.24 Évolution de coefficient Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique électronique et de réseau, et facteur de puissance en fonction de logarithme de la concentration en porteurs de charges à la température ambiante [30].	30
1.25 Figure de mérite ZT en fonction de la température pour des matériaux conven- tionnels [57].	33
1.26 Mini-modules thermoélectriques Thermion pour le refroidissement localisé.	35
1.27 Photographie d'un RTG (en noir) intégré sur une sonde spatiale américaine et son schéma.	36
1.28 Conception d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité à partir de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule (source BMW).	37
2.1 Structure cristalline générale de la pérovskite, (a) cellule unitaire, (b) la structure de la pérovskite simple commune ABX_3 et (b) structure de la pérovskite double $A_2BB'X_6$ [82].	40
2.2 Structure cristalline du composé Cs_2PdBr_6	41
2.3 Image au microscope optique d'un monocristal de composé Cs_2PdBr_6	42
2.4 Illustration schématique de deux sphères atomiques A et B de rayon R_{MT} (région I) et de la région interstitielle entre les sphères (région II).	53
2.5 Organigramme des programmes du code WIEN2k.	59
3.1 Structure cristalline 3D et maille primitive de $Cs_2PdX(X = Br_2Be_2Te_2)$	64
3.2 Densité d'état des phonons.	64
3.3 Structure de bande électronique de $Cs_2PdX(X = Br_2Be_2Te_2)$ dans le cadre de la DFT/GGA (a) et de la HSE (b).	65
3.4 Densité d'états (DOS) totale et partielle (PDOS) pour $Cs_2PdX(X = Br_2Be_2Te_2)$. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV.	66

3.5	Variation du coefficient Seebeck (a, b), de la conductivité électrique (c, d) et de la conductivité thermique (e, f) en fonction du potentiel chimique pour différentes températures et en fonction de la température pour $Cs_2PdX(X = Br_2Be_2Te_2)$.	69
3.6	Variation du facteur de mérite en fonction de la température pour $Cs_2PdX(X = Br_2Be_2Te_2)$.	70
4.1	Schématique de la cellule unitaire de la structure optimisée des composés pérovskites doubles Cs_2PdBr_6 . Les atomes de Cs sont représentés par de grosses sphères bleues, les atomes de Pd par de petites sphères grises et les atomes de Br en jaune.	73
4.2	Paramètres de réseau $b = c$ de Cs_2PdBr_6 en fonction de différentes déformations.	73
4.3	Bande interdite électronique et énergie totale du Cs_2PdBr_6 en fonction de différentes déformations.	74
4.4	Structure de bande électronique, calcul de la densité totale et partielle des états de Cs_2PdBr_6 sous l'effet de contrainte $\eta(\%) = 0\%(a)^\vee(1, 2); +6\%(b)^\vee(1, 2);$ et $-6\%(c)^\vee(1, 2)$, respectivement.	76
4.5	Évolution du rapport Pugh de Cs_2PdBr_6 en fonction de l'effet de la déformation.	80
4.6	Module d'Young E et le coefficient de Poisson ν du Cs_2PdBr_6 en fonction de différentes contraintes.	81
4.7	Coefficient Seebeck pour le type p (a) et le type n (b) sous contrainte à différentes températures pour Cs_2PdBr_6 , respectivement.	84
4.8	Courbe de la conductivité électrique σ/τ (a), de la conductivité thermique K/τ (b), et du facteur de mérite ZT (c) en fonction de la température T sous différentes contraintes.	85
5.1	Vue schématique des composés Cs_2PdBr_6 pur (a) et $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x(Y = B, I, Ag)$ dopé (b).	89
5.2	Optimisation de l'énergie totale calculée en fonction du volume des composés Cs_2PdBr_6 pur et $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x(Y = Ag, B, I)$ avec PBE-GGA.	90
5.3	Chaleur spécifique à pression et volume constants du Cs_2PdBr_6 pur et du $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x(Y = Ag, B, I)$.	94
5.4	Structure de bande (a) et densité d'états totale et partielle (b) du Cs_2PdBr_6 pur. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV.	95
5.5	Densité d'états calculée de $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x(Y = Ag, B, I)$ (a, b, c) basée sur la méthode PBE + mBJ.	96
5.6	Partie imaginaire de la fonction diélectrique de Cs_2PdBr_6 pur et dopé par Ag, B, I .	98

5.7	Bande interdite optique et fonction diélectrique statique du Cs_2PdBr_6 pur et du $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, B, I$).	99
5.8	Partie réelle de la fonction diélectrique de Cs_2PdBr_6 pur et dopé par Ag, B, I	99
5.9	Coefficient d'absorption du Cs_2PdBr_6 pur et du $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, B, I$).	101
5.10	Tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(\nu)$ pour estimer le gap d'énergie optique. La valeur de l'exposant m est de 1/2 pour le composé pur et dopé (gap indirect : $(\alpha h\nu)^{1/2}$).	102
5.11	Tracé de $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ pour estimer l'énergie d'Urbach E_U du Cs_2PdBr_6 pur et du $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, B, I$).	103
5.12	Énergie d'Urbach et comportement de la bande interdite optique du Cs_2PdBr_6 pur et du $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, B, I$).	103
5.13	Variation du coefficient Seebeck (a), de la conductivité électrique (b), de la conductivité thermique (c) et du facteur de mérite ZT (d) du Cs_2PdBr_6 pur et du $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, B, I$).	105

Liste des Tables

1.1	Valeurs moyennes des paramètres thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants à 300K [41].	30
2.1	Données cristallographiques de Cs_2PdBr_6	41
4.1	Les énergies de formation $E_{Formation}$ (eV) du composé pur Cs_2PdBr_6 et sous l'effet de la contrainte.	77
4.2	Paramètres élastiques calculés : module de masse B, module de cisaillement G, module de Young E, et coefficient de Poisson ν en utilisant les approximations de Voigt, Reuss et Hill.	81
4.3	Masses effectives des électrons et des trous en unités de la masse de l'électron.	82
5.1	Groupe d'espace, volume $V(a.u^3)$, module apparent B (GPa), dérivés de pression B' et paramètres de réseau (Å) pour les composés Cs_2PdBr_6 et $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ (Y=Ag, B, I) en utilisant la fonctionnelle PBE.	90
5.2	Énergies de formation $E_{Form}(Ry/atom)$ et énergies totales $E_{Tot}(Ry)$ du Cs_2PdBr_6 pur et des systèmes dopés.	91
5.3	Valeurs de la bande interdite électronique (eV) pour les composés Cs_2PdBr_6 et $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ (Y=Ag, B, I) avec les fonctionnelles PBE et PBE + mBJ. Les valeurs théoriques précédentes sont également citées.	96
5.4	Bande interdite optique (eV) et énergie d'Urbach (eV) des composés Cs_2PdBr_6 pur et $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ (Y = Ag, B, I)	102

Table des matières

Remerciement	i
Résumé	ii
Abstract	iii
Liste des abréviations et symboles	iv
Liste des publications	vi
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	xi
Table des matières	xii
Introduction Générale	1
1 Généralité sur la Science des Semi-conducteurs	3
1.1 Introduction	3
1.2 Semi-conducteur	3
1.2.1 Bandes d'énergie dans un semi-conducteur	4
1.2.2 Bande interdite des semi-conducteurs	4
1.2.3 Conduction électrique des électrons-trous	5
1.2.4 Différent type de semi-conducteur	5
1.2.4.1 Semi-conducteurs intrinsèques	5
1.2.4.2 Semi-conducteurs extrinsèques	6
1.3 Propriétés physiques des semi-conducteurs	8
1.3.1 Propriétés structurelles des semi-conducteurs	8
1.3.1.1 Constante de réseau	8

1.3.2	Propriétés électroniques des semi-conducteurs	9
1.3.2.1	Densité des états	9
1.3.2.2	Zone de Brillouin	11
1.3.2.3	Structure de bande	12
1.3.2.4	Masse effective	12
1.3.3	Propriétés optiques des semi-conducteurs	14
1.3.3.1	Spectre d'un rayonnement électromagnétique	15
1.3.3.2	Interaction rayonnement-matière	17
1.3.3.3	Indice de réfraction n	18
1.3.4	Propriétés diélectriques des semi-conducteurs	19
1.3.4.1	Constante diélectrique	20
1.3.4.2	Relation entre un diélectrique et l'indice de réfraction	20
1.4	Thermoélectricité	21
1.4.1	Effets thermoélectriques	21
1.4.1.1	Historique	21
1.4.1.2	Effet Seebeck	22
1.4.1.3	Effet Peltier	23
1.4.1.4	Effet Thomson	23
1.4.1.5	Effet Joule	24
1.4.2	Coefficients thermoélectriques	24
1.4.2.1	Figure de mérite	24
1.4.2.2	Coefficient Seebeck	25
1.4.2.3	Conductivité électrique	25
1.4.2.4	Conductivité thermique	26
1.4.3	Machines thermoélectriques	27
1.4.3.1	Thermocouple	27
1.4.3.2	Module thermoélectrique	28
1.4.4	Optimisation du facteur de mérite	28
1.4.4.1	Interdépendance des propriétés physiques	28
1.4.4.2	Matériaux les plus adaptés pour la thermoélectricité	29
1.4.4.3	Stratégie d'optimisation	31
1.4.5	Matériaux thermoélectriques	32
1.4.5.1	Matériaux conventionnels	32
1.4.5.2	Matériaux avancés	33
1.4.6	Applications	35

1.4.6.1	Réfrigération thermoélectrique	35
1.4.6.2	Thermogénération	35
1.5	Conclusion	37
2	Matériau et Méthodes Numériques	38
2.1	Introduction	38
2.2	Pérovskite	39
2.2.1	Structure cristalline des péroveskites	39
2.3	Hexabromopalladate (IV) de césium Cs_2PdBr_6	41
2.3.1	Structure cristalline de Cs_2PdBr_6	41
2.3.2	Méthodes de synthèses	42
2.3.2.1	Synthèse de Cs_2PdBr_6	42
2.3.2.2	Préparation du film mince	42
2.3.2.3	Synthèse de microcristaux de Cs_2PdBr_6	43
2.3.2.4	Synthèse de nanocristaux de Cs_2PdBr_6 (NCs)	43
2.3.2.5	Fabrication de la couche mince de Cs_2PdBr_6	44
2.3.3	Stabilité structurelle	44
2.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité	45
2.4.1	Équation de Schrödinger	45
2.4.2	Approximation de base	46
2.4.2.1	Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (1927)	46
2.4.2.2	Approximation de Hartree-Fock	47
2.4.3	Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité	48
2.4.3.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	48
2.4.3.2	Équations de Kohn et Sham	49
2.4.3.3	Approximation de la corrélation d'échange dans la DFT	50
2.4.3.4	Résolution des équations de Kohn-Sham	52
2.4.4	Code de calcul	54
2.4.4.1	Code Quantum ESPRESSO	54
2.4.4.2	Code WIEN2k	57
2.4.4.3	BoltzTraP	59
2.5	Conclusion	61
3	Étude DFT des propriétés Structurales, Électroniques et Thermoélectriques du composé Cs_2PdX ($X = Br_2Be_2Te_2$)	62

3.1	Introduction	62
3.2	Méthode de calcul	63
3.3	Stabilité structurelle	63
3.4	Structure de bande et densité d'états	64
3.5	Propriétés thermoélectriques	66
3.6	Conclusion	70
4	L'effet de la Contrainte sur les propriétés Structurelles, Électroniques, Élastiques et de Transports de Cs_2PdBr_6	71
4.1	Introduction	71
4.2	Méthode de calcul	71
4.3	Propriétés structurelles	72
4.4	Propriétés électroniques	74
4.5	Stabilités structurelles	77
4.5.1	Énergies de formations	77
4.5.2	Propriétés élastiques	78
4.6	Masses effectives	81
4.7	Propriétés de transports	82
4.8	Conclusion	85
5	Étude computationnelle de l'effet de Dopage par (Ag, B, I) sur les propriétés Structurelles, Électroniques, Optiques, et Thermoélectriques du composé Cs_2PdBr_6	87
5.1	Introduction	87
5.2	Méthode de calcul	88
5.3	Propriétés structurelles	88
5.4	Stabilité relative de Cs_2PdBr_2 et $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, I, B$)	91
5.4.1	Énergie de formation des dopants	91
5.4.2	Stabilité mécanique	91
5.4.3	Chaleur spécifique à pression et volume constants	93
5.5	Structure de bande et densité d'états	94
5.6	Propriétés optiques	96
5.6.1	Fonction diélectrique	97
5.6.2	Absorption optique	100
5.6.3	Détermination de la bande interdite optique	101

5.7 Propriétés thermoélectriques	104
5.8 Conclusion	106
Conclusion Générale	107
Bibliography	109

Introduction Générale

La physique de la matière condensée s'oriente toujours vers la compréhension des nouvelles propriétés physiques étonnantes qui peuvent apparaître lorsqu'un très grand nombre d'atomes ou de molécules s'organisent en solides ou en liquides. Elle est liée à comprendre l'exploitation des systèmes d'électron et de noyaux en interaction. Ces propriétés physiques ou chimiques permettent la mise en œuvre de ces matériaux à plusieurs applications dans différent domaine. La conception et la fabrication de ces matériaux est considéré comme étant un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne [1].

Tous les matériaux sont semblables, ils diffèrent selon l'application, il se peut qu'un matériau soit performant pour une application et non pas pour une autre. Alors, pour obtenir les fonctionnalités qu'on veut d'un dispositif conçu, il faut bien choisir les propriétés physiques et chimiques performants du matériau. Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs qui sont des matériaux clé des techniques actuelles, vu la richesse de leur comportement vis-à-vis des sollicitations auxquelles ils sont soumis. Les semi-conducteurs présentent des caractéristiques fixe pour répondre à un besoin. Ils se caractérisent également par l'utilisation sous forme d'alliage qui est considéré comme une solution miracle.

Dans ce contexte, nous avons focalisé notre travail sur l'une des familles des doubles pérovskites qui suscite un grand intérêt de la communauté scientifique en raison de l'absence du plomb qui a un impact sur la santé et l'environnement. C'est l'Hexabromopalladate (IV) de césium Cs_2PdBr_6 . C'est un matériau utilisable dans plusieurs applications dans différents domaines scientifiques et industriels tels que l'optoélectronique [2], le photovoltaïque [3], la détection du cirage des fruits [4], et l'application thermoélectrique à basse température [5], en raison de ses propriétés physiques intéressantes.

L'analyse de ces propriétés nécessite la modélisation du comportement du matériau. Par conséquent, il est nécessaire de simuler pour décrire et prédire les propriétés de ce matériau à partir de sa structure microscopique, et des interactions qui réalisent avec les particules qui le composent. Ces simulations permettent également d'anticiper les conditions de faisabilité de la

synthèse. Ce sont des simulations quantiques du premiers principes "ab-initio", qui utilisent le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des Ondes Plane Augmentées Linéarisées.

Ce travail de thèse a pour objectif d'explorer en détail les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermoélectriques du composé Hexabromopalladate (IV) de césium Cs_2PdBr_6 basée sur la méthode des Ondes Planes Augmentées et des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à potentiel total implémentée dans les deux codes Quantum ESPRESSO et WIEN2K respectivement. Le manuscrit est structuré en cinq chapitres :

Dans le chapitre I, nous présenterons une introduction sur les notions de base des semi-conducteurs, ainsi que leurs propriétés. Notamment, les propriétés structurelles, électroniques, optiques, et diélectriques. Nous aborderons également le domaine de la thermoélectricité. Un bref historique chronologique ainsi les principes de base de la conversion d'énergie par effets thermoélectriques. Nous discuterons ensuite des performances thermoélectriques d'un dispositif idéal afin de montrer que le facteur de mérite adimensionnel ZT représente le paramètre essentiel permettant de comparer les performances de chaque étude. Par la suite, nous verrons comment optimiser les propriétés thermoélectriques des matériaux selon la littérature afin de maximiser ce facteur et nous terminerons par la description de quelques familles de composés dont les performances thermoélectriques sont intéressantes et quelques applications.

Dans le chapitre II, nous y présenterons la famille de la double pérovskite, l'Hexabromopalladate (IV) de césium Cs_2PdBr_6 , sa synthèse, et sa stabilité. Ce chapitre, sera aussi consacré aux méthodes de calcul utilisées pour la simulation, notamment les méthodes basées sur la DFT, en exposant toutes les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation. Nous terminerons par une description des deux codes de calcul Quantum ESPRESSO et WIEN2K afin de déterminer les propriétés structurelles, électroniques, élastiques, optiques, et thermoélectriques de notre composé.

Les trois dernier chapitres résument les résultats obtenus lors de notre étude, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles. Nous clôturerons ce manuscrit par une conclusions générale qui résume les principaux résultats acquis de la présente étude.

Généralité sur la Science des Semi-conducteurs

1.1 Introduction

Les chercheurs de la science des matériaux répartissaient les matériaux en deux classes ; les isolants et les conducteurs selon leur conduction électrique. Vers 1833, Michal Faraday a remarqué qu'il existe des matériaux qui ont de mauvais conduction, et isolants à l'état pure et que leur conductivité varie de manière différente en fonction de la température, la pression et la lumière. En particulier, la conductivité diminue avec l'augmentation de la température. Bien que, pour la nouvelle classe, l'augmentation de la température mène à l'augmentation de la conductivité. Ils ont noté que la variation de la conductivité varie dans un intervalle entre les isolants et les conducteurs. Ce qui induit à le nommer par des matériaux semi-conducteurs.

Ce chapitre introductif est destiné à apporter des notions utiles et des informations de base sur la physique des matériaux, notamment les semi-conducteurs. Ils permettent de comprendre ce type de matériau, ces caractéristiques, et quelque propriétés physiques afin d'évaluer leur domaine d'application. En particulier, nous décrivons brièvement une introduction à la thermoélectricité permettant de poser une partie des bases de cette thèse. Nous introduirons la chronologie des découvertes et les principes des effets fondamentaux de la thermoélectricité, ainsi que les notions générales de ce dernier. Nous présenterons les principes de base et les machines thermoélectriques ainsi que les stratégies de sélection des matériaux. Ensuite, une partie sera dédiée à un état de l'art des dispositifs thermoélectriques conventionnels et avancés. Finalement, nous présenterons les applications thermoélectriques dans le cadre de la réfrigération et la génération d'électricité.

1.2 Semi-conducteur

Un semi-conducteur est composé de deux mots, à savoir semi et conducteur, "semi" signifie non complet ; "conducteur" fait référence à quelque chose qui peut conduire l'électricité

[6]. Il est caractérisé par des propriétés physicochimiques qui varient très sensiblement sous l'influence des conditions extérieures de l'environnement, de la présence des impuretés et de la lumière [7]. Ces propriétés se situent entre un conducteur comme l'aluminium et un isolant comme le verre. Un semi-conducteur est un matériau capable de conduire le flux de charge de façon limitée à température ambiante. La conduction à travers les semi-conducteurs dépend du type de matériau, de sa composition et de sa taille.

1.2.1 Bandes d'énergie dans un semi-conducteur

Le comportement électrique des semi-conducteurs est généralement modélisé à l'aide de la théorie des bandes ; modèle quantique en physique des solides, qui détermine les énergies permises des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de la conductivité électrique, elle est issue de la théorie des orbitales moléculaires.

- Ce modèle stipule qu'un électron peut prendre des valeurs d'énergie qu'on les nomme bandes permises, séparées par d'autres bandes appelées bandes d'énergies interdites.
- Les bandes de faible énergie pleines, correspondant à des électrons participant au maintien de la structure cristalline ; ce sont des bandes dites de valence.
- Les bandes de haute énergie vides, correspondant à des électrons participant à la conduction électrique, sont appelées bandes de conduction [8].

1.2.2 Bande interdite des semi-conducteurs

Dans un semi-conducteur comme dans un isolant, l'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction est appelé largeur de bande interdite, ou tout simplement gap noté E_g , dans lequel, un porteur de charge ne peut se retrouver. C'est un paramètre fondamental, déterminant les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs et évaluant ainsi, leur domaine d'application. Pour les semi-conducteurs, cette bande est suffisamment petite pour qu'une excitation adéquate, permette aux électrons de la bande de valence de rejoindre la bande de conduction, ainsi le semi-conducteur peut transporter de l'électricité et donc devenir conducteur.

Le gap est lié à la représentation de la dispersion énergétique $E = f(k)$ d'un semi-conducteur, donnant la variation de l'énergie en fonction du vecteur d'onde k . Ce diagramme permet de définir les extremums des bandes de conduction et de valence. Autrement dit, il est défini comme étant la différence d'énergie entre le maximum absolu de la bande de valence et le minimum absolu de la bande de conduction. On dit un semi-conducteur à gap direct ou gap indirect

lorsque les extremums des bandes de conduction et de valence sont situés en même points et des points différents de l'espace des k , respectivement (Figure 1.1).

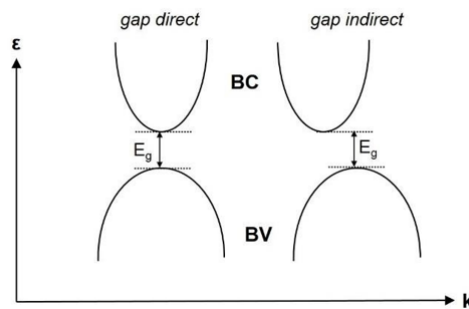


FIGURE 1.1 – Forme simplifiée des bandes d'énergie en fonction du vecteur d'onde k et illustration des cas à gap direct et à gap indirect [9].

Le phénomène de conduction dans les semi-conducteurs est assuré par les porteurs de charge, ces porteurs peuvent être des électrons ou des trous.

1.2.3 Conduction électrique des électrons-trous

Un électron-trou est l'un des deux types de porteurs de charge qui sont responsables de la création du courant électrique dans les matériaux semi-conducteurs. Un trou peut être considéré comme le "contraire" d'un électron. Contrairement à un électron qui a une charge négative, les trous ont une charge positive qui est égale en magnitude, mais opposée en polarité à la charge d'un électron. La neutralité du matériau fait que n_i doit être égal à p_i [10].

1.2.4 Différent type de semi-conducteur

Les semi-conducteurs sont classés globalement de deux type.

1.2.4.1 Semi-conducteurs intrinsèques

Un matériau semi-conducteur intrinsèque est chimiquement très pur. Il possède une faible conductivité et transporte le même nombre de porteurs de charge négatifs et positifs (Figure 1.2). Autrement dit, le nombre d'électrons de conduction est égal au nombre de trous. Il présente un réseau cristallin parfaitement périodique tout en ayant un taux d'impureté très faible.

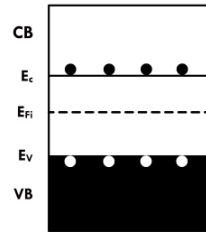


FIGURE 1.2 – Schéma illustrative des bords de la bande de valence, de conduction, et l'emplacment du niveau de Fermi du semi-conducteur intrinsèque [11].

A température zéro absolu, un semi-conducteur pur intrinsèque se comporte comme un isolant. Mais, lorsque la température augmente, certains électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction, comme le montre la Figure 1.3. Par conséquent, les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence contribuent tous les deux à la conductivité électrique.

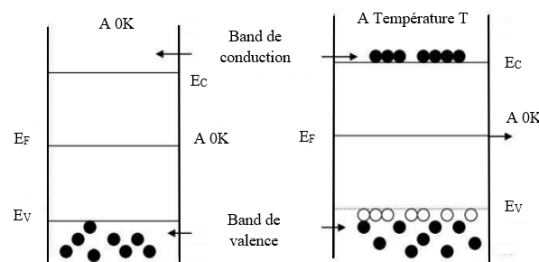


FIGURE 1.3 – Diagramme des bandes d'énergie à zéro absolu et à température T.

1.2.4.2 Semi-conducteurs extrinsèques

Un matériau semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque amélioré. Une petite quantité d'impuretés est ajoutée par le processus de dopage, tous en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage. Cela modifie les propriétés électriques du semi-conducteur. Ce qui produit également une amélioration de la conductivité. Par conséquence, il rend plus adapté aux dispositifs électroniques tels que les diodes, les transistors, et en optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...).

Le processus de dopage crée deux groupes de semi-conducteurs :

a) Conducteur de charge négative (n-type)

Lorsqu'une petite quantité d'impureté pentavalente (élément du groupe V) est ajoutée à un semi-conducteur pur, celui-ci devient un semi-conducteur n. Ces impuretés sont connues sous

le nom d'impuretés donneuses car elles donnent les électrons libres au cristal semi-conducteur. Une impureté pentavalente (arsenic) ayant cinq électrons de valence est ajoutée à un matériau semi-conducteur pur ayant quatre électrons de valence (silicium ou germanium). Les quatre électrons de valence des atomes d'impureté se lient à quatre électrons de valence de l'atome semi-conducteur et l'électron restant de l'atome d'impureté est laissé libre comme le montre la Figure 1.4 - b. Par conséquent, le nombre d'électrons libres augmente, car les électrons sont produits en excès, ils sont les porteurs de charges majoritaire dans le semi-conducteur de type n et les trous sont les porteurs de charges minoritaires. Comme les électrons sont donnés dans ce type de semi-conducteur, le niveau d'énergie de ces électrons donnés est appelé niveau d'énergie du donneur (E_d), il est très proche de la bande de conduction et donc, même à température ambiante, les électrons sont facilement excités vers la bande de conduction. Le flux de courant dans ce type de semi-conducteur est dû aux électrons.

b) Conducteur de charge positive (p-type)

Le semi-conducteur de type p est obtenu en dopant un semi-conducteur intrinsèque avec des atomes d'impureté trivalents (3 électrons dans la bande de valence) comme le bore B, le gallium Ga, l'indium In, etc. Les trois électrons de valence de l'atome d'impureté s'associent aux trois électrons de valence de l'atome semi-conducteur et une position de l'atome d'impureté reste vacante, c'est ce qu'on appelle un trou, comme le montre la Figure 1.4 - c. Comme les trous sont produits en excès, ils sont les porteurs de charge majoritaires dans les semi-conducteurs de type p et les électrons sont les porteurs de charge minoritaires. Puisque l'impureté peut accepter les électrons, ce niveau d'énergie est appelé niveau d'énergie de l'accepteur (E_a) et est présent juste au-dessus de la bande de valence (Figure 1.4 - c). La conduction du courant est principalement due aux trous (les trous sont déplacés d'une liaison covalente à l'autre).

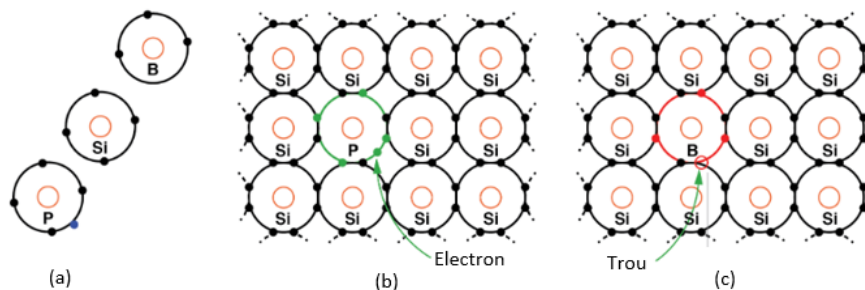


FIGURE 1.4 – Configuration électronique de l'enveloppe extérieure du donneur de type n, le phosphore, le silicium (pour référence) et l'accepteur de type p, le bore. (b) L'impureté du donneur de type n crée un électron libre (c) L'impureté de l'accepteur de type p crée le trou, un porteur de charge positive.

1.3 Propriétés physiques des semi-conducteurs

1.3.1 Propriétés structurelles des semi-conducteurs

La détermination des caractéristiques physiques fondamentales des semi-conducteurs se manifestent lorsque le matériau se trouve à l'état solide particulier, dit état cristallin. Ce dernier est engendré par un assemblage périodique de particules appelé motif du cristal ou maille. Il peut être décrit par translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base qu'on appelle la structure cristalline. Le résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes [12]. La Figure 1.5 montre un exemple de structure cristallin de diamant (Si,Ge)[13].

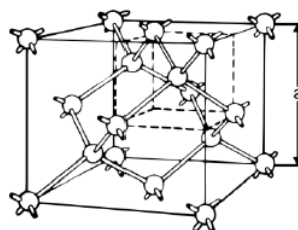


FIGURE 1.5 – Structure cristalline de Diamant.

1.3.1.1 Constante de réseau

Les différentes structures cristallines sont généralement définies par des valeurs relatives de six grandeurs, tel que trois paramètres a, b, c et par trois angles α, β, γ qu'ils font entre eux comme c'est présenté sur la Figure 1.6 [14]. La détermination de ces grandeurs présente la première étape importante pour déterminer la structure cristalline. Ils ont varié en fonction de la température et de la pression.

Le paramètre de maille d'une structure dépend de la nature des éléments chimiques mis en jeu. Une maille cristalline est d'autant plus grande que le numéro atomique des éléments la constituant est grand [15]. Le choix d'un composé semi-conducteur pour une application donnée est basé sur des critères. Ce dernier est fondé sur la possibilité qu'il possède d'incorporer d'autres éléments en fonction du rapport entre le paramètre du réseau et les dimensions des atomes qui le constituent, et ainsi pouvoir étendre sa gamme de longueurs d'onde sur un domaine plus large en fonction, bien sûr, des atomes incorporés et du taux d'incorporation.

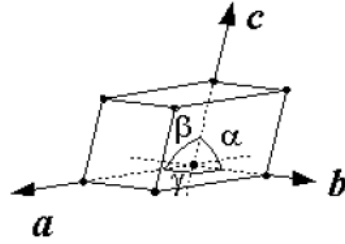


FIGURE 1.6 – Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel.

1.3.2 Propriétés électroniques des semi-conducteurs

1.3.2.1 Densité des états

Nous nous intéressons maintenant à la question de savoir comment les niveaux d'énergie sont répartis sur une bande. Nous limitons pour l'instant notre discussion à la partie inférieure de la bande de valence (la bande 3-s de l'aluminium, par exemple), car les électrons peuvent y être considérés comme essentiellement libres en raison de leur faible force de liaison avec le noyau. Nous supposons que les électrons libres (ou le "gaz d'électrons") sont confinés dans un puits de potentiel carré (boîte) dont ils ne peuvent s'échapper. On pense que les dimensions de ce puits de potentiel sont identiques aux dimensions du cristal considéré. Notre problème est alors similaire au cas d'un électron dans un puits de potentiel de taille a . En utilisant les conditions aux limites appropriées, la solution de l'équation de Schrödinger donne l'équation 1.1.

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2); \quad (1.1)$$

Où n_x, n_y , et n_z sont les nombres quantiques principaux et a est maintenant la longueur du cristal, m est la masse et \hbar est la constante de Planck réduite. Nous choisissons maintenant un ensemble arbitraire de nombres quantiques n_x, n_y , et n_z . À chacun de ces ensembles, nous pouvons trouver un niveau d'énergie spécifique E_n , fréquemment appelé "état d'énergie". Un état d'énergie peut donc être représenté par un point dans l'espace des nombres quantiques (Figure 1.7). Dans cet espace, n est le rayon depuis l'origine du système de coordonnées jusqu'à un point (n_x, n_y, n_z) où :

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2; \quad (1.2)$$

Des valeurs égales de l'énergie E_n se trouvent à la surface d'une sphère de rayon n . Tous les points de la sphère représentent donc des états quantiques dont l'énergie est inférieure à E_n . Le nombre d'états quantiques, dont l'énergie est égale ou inférieure à E_n est proportionnel

au volume de la sphère. Comme les nombres quantiques sont des nombres entiers positifs, les valeurs n ne peuvent être définies que dans l'octant positif de l'espace n . Un huitième du volume de la sphère de rayon n donne donc le nombre d'états d'énergie η dont l'énergie est égale ou inférieure à E_n . Ainsi, avec 1.1 et 1.2, on obtient

$$\eta = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi n^3 = \frac{\pi}{6} \left(\frac{2ma^2}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2}; \quad (1.3)$$

La différentiation de η par rapport à l'énergie E fournit le nombre d'états d'énergie par unité d'énergie dans l'intervalle d'énergie dE , c'est-à-dire la densité des états d'énergie, brièvement appelée densité d'états, $Z(E)$:

$$\frac{d\eta}{dE} = Z(E) = \frac{\pi}{4} \left(\frac{2ma^2}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}; \quad (1.4)$$

Où a^3 est le volume V que les électrons peuvent occuper.

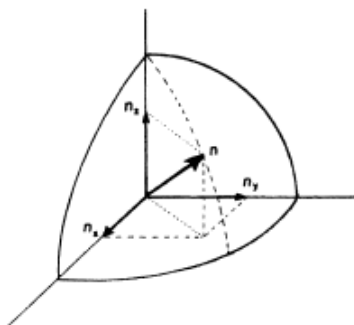


FIGURE 1.7 – Représentation d'un état énergétique dans l'espace des nombres quantiques [16].

La densité d'états tracée en fonction de l'énergie donne, selon l'équation 1.4 une parabole. La Figure 1.8 montre qu'à l'extrémité inférieure de la bande, il y a beaucoup moins de niveaux d'énergie (par unité d'énergie) disponibles qu'à des énergies plus élevées. L'aire à l'intérieur de la courbe de la Figure 1.8 est par définition le nombre d'états qui ont une énergie égale ou inférieure à E_n . On obtient donc, pour un élément de surface $d\eta$.

$$d\eta = Z(E)dE; \quad (1.5)$$

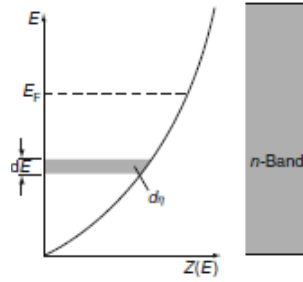


FIGURE 1.8 – Densité d'états $Z(E)$ à l'intérieur d'une bande[16].

1.3.2.2 Zone de Brillouin

L'énoncé le plus important de la condition de diffraction pour la physique de l'état solide fut donné par Brillouin. C'est la seule construction utilisée dans la théorie des bandes d'énergie pour les électrons d'un cristal et dans l'expression des excitations élémentaires des cristaux. Une zone de Brillouin est par définition la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque. La maille de Wigner-Seitz du réseau réel bidimensionnel et tridimensionnels "cubique à face centré" ont été décrites à la Figure 1.9.

La maille centrale du réseau réciproque a une importance particulière dans la théorie des solides, et nous l'appellerons première zone de Brillouin. Cette dernière est le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine. Les zones de Brillouin constituent l'une des bases essentielles de l'analyse de la structure des bandes d'énergie électronique. Il provient de la description en onde de Bloch des ondes dans un milieu périodique.

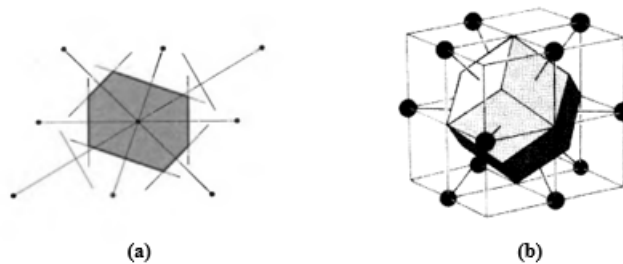


FIGURE 1.9 – Maille de Wigner-Seitz du réseau de Bravais bidimensionnel (a) et tridimensionnel (b).

1.3.2.3 Structure de bande

La structure de bande des solides estime les valeurs des énergies propres associées aux bandes de conduction et de valence le long des directions dans la région de Brillouin de la structure cristalline.

La plus importante raison pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite à travers laquelle nous définissons la différence de comportement entre les différents matériaux et leurs utilisations.

1.3.2.4 Masse effective

Nous avons sous-entendu dans la littérature que la masse d'un électron dans un solide est la même que celle d'un électron libre. Les propriétés physiques des solides déterminées expérimentalement, telles que les propriétés optiques, thermiques ou électriques, indiquent cependant que pour certains solides, la masse est plus grande, tandis que pour d'autres, elle est légèrement inférieure à la masse de l'électron libre. Cette masse d'électrons déterminée expérimentalement est généralement appelée masse effective, m^* .

L'écart de m^* par rapport à la masse des électrons libres m_0 peut être facilement apprécié en indiquant le rapport m^*/m_0 , qui a des valeurs légèrement supérieures ou inférieures à 1. La cause de l'écart entre la masse effective et la masse des électrons libres est généralement attribuée aux interactions entre les électrons dérivants et les atomes d'un cristal. Par exemple, un électron qui est accéléré dans un champ électrique peut être légèrement ralenti à cause de "collisions" avec certains atomes. Le rapport m^*/m_0 est alors supérieur à 1. D'autre part, l'onde électronique dans un autre cristal peut avoir la bonne phase afin d'augmenter la réponse à un champ électrique externe. Dans ce cas, m^*/m_0 est inférieur à 1.

Pour trouver l'expression de la masse effective, nous allons comparer l'accélération d'un électron dans un champ électrique calculé par des moyens classiques et par la mécanique quantique. Dans un premier temps, nous écrivons une expression pour la vitesse d'un électron dans une bande d'énergie.

Nous introduisons la vitesse de groupe, c'est-à-dire la vitesse avec laquelle un paquet d'ondes se déplace. Soit ω la fréquence angulaire, $|k| = 2\pi/\lambda$ le nombre d'onde de l'onde électronique, et h la constante de Planck. Alors, la vitesse de groupe est, selon l'équation 1.6.

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(2\pi\nu)}{dk} = \frac{d(2\pi E/h)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}; \quad (1.6)$$

Par conséquent, on en déduit l'accélération 1.7

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt}; \quad (1.7)$$

En formant la dérivée première de la quantité de mouvement $p = \hbar k$, par rapport au temps, afin de déterminer le facteur dk/dt , on obtient 1.8 où \hbar est la constante de Planck réduite.

$$\frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt}; \quad (1.8)$$

En combinant 1.8 avec 1.7, on obtient l'équation 1.10, où F est la force sur l'électron, et l'accélération classique peut être calculée à partir de la loi de Newton

$$a = \frac{F}{m}; \quad (1.9)$$

$$a = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dp}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{d(mv)}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} F; \quad (1.10)$$

Finalement, en faisant part de chacun des formules 1.9 et 1.10, on accédera à la masse effective 1.11

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (1.11)$$

Nous voyons d'après 1.11 que la masse effective est inversement proportionnelle à la courbure d'une bande électronique. Plus précisément, si la courbure de $E = f(k)$ en un point donné de l'espace k est grande, alors la masse effective est petite (et vice versa). Lorsque l'on examine les structures de bande (Figure 1.10), on nous remarquons certaines régions à forte courbure. Ces régions peuvent se trouver, en particulier, près du centre ou de la limite d'une zone de Brillouin. À ces endroits, la masse effective est considérablement réduite et peut être aussi faible que 1% de la masse de l'électron libre m_0 . Aux points de l'espace k pour lesquels on trouve plus d'une bande d'électrons, il faut définir plus d'une masse effective.

La Figure 1.11 - (a) représente une bande électronique idéale dans la première zone de Brillouin. À partir de cette courbe, la dérivée première et la fonction réciproque de la dérivée seconde, la masse effective m^* ont été calculées. Ces fonctions sont présentées à la Figure 1.11 - (b) et (c).

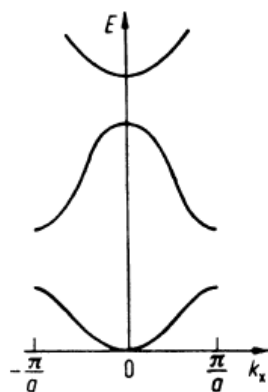


FIGURE 1.10 – Schéma de la zone réduite de la structure de bande [16].

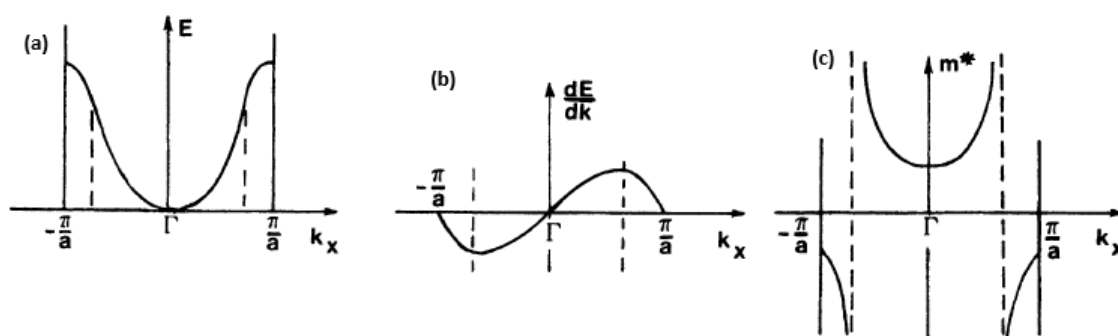


FIGURE 1.11 – Structure de bande simple (a), Dérivée première (b) et fonction inverse de la dérivée seconde (c) de la courbe représentée en (a) [16].

1.3.3 Propriétés optiques des semi-conducteurs

Les écarts d'énergie fondamentaux de la plupart des semi-conducteurs s'étendent de zéro à environ 6 eV. Les photons d'une énergie suffisante peuvent exciter les électrons des bandes de valence remplies vers les bandes de conduction vides. Par conséquent, les spectres optiques des semi-conducteurs constituent une riche source d'informations sur leurs propriétés électroniques. Dans de nombreux semi-conducteurs, les photons peuvent également interagir avec les vibrations du réseau et avec les électrons localisés sur les défauts, ce qui rend les techniques optiques également utiles pour étudier ces excitations. Leurs propriétés optiques sont à la base de nombreuses applications importantes des semi-conducteurs, comme les lasers, les diodes électroluminescentes, et les photodétecteurs, etc. Il convient également de mentionner les utilisations traditionnelles des matériaux optiques pour les fenêtres, les revêtements antireflets, les lentilles, et les miroirs.

La Figure 1.12 montre schématiquement certains des processus optiques qui peuvent se produire lorsqu'un milieu est éclairé par la lumière. À la surface du milieu, une fraction de la lumière incidente est réfléchiée et le reste est transmis. À l'intérieur du milieu, une partie du rayonnement peut être absorbée ou diffusée, tandis que le reste traverse l'échantillon. Une partie des ondes électromagnétiques absorbées peut être dissipée sous forme de chaleur ou réémise à une fréquence différente [17]. Dans cette partie, nous faisons un rappel des notions de base utiles pour décrire ces propriétés.

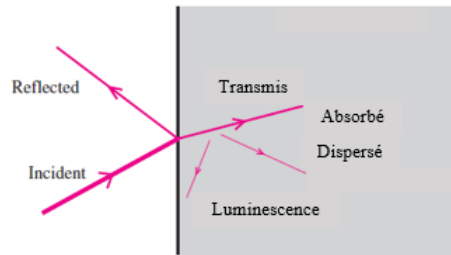


FIGURE 1.12 – Diagramme schématisant les processus optiques linéaires qui se produisent à la surface et à l'intérieur d'un milieu. On suppose que le faisceau incident arrive à la surface du milieu à partir du vide (ou de l'air).

1.3.3.1 Spectre d'un rayonnement électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique correspond à l'ensemble des radiations émises par une source, il présente un mode de transport d'énergie dans l'espace. Du fait de la dualité onde-corpuscule, les rayonnements électromagnétiques peuvent se modéliser de deux manières ; ondes électromagnétiques ou de particules (photon).

a- Ondes électromagnétiques

Les ondes électromagnétiques sont des oscillations synchronisées de champs électriques E et magnétiques B qui se propagent à la vitesse de la lumière dans un vide. Les oscillations des deux champs sont perpendiculaires entre elles et perpendiculaires à la direction de l'énergie et de la propagation des ondes, formant ainsi une onde transversale (Figure 1.13). Toute onde est caractérisée par deux paramètres ; sa fréquence et sa longueur d'onde. La lumière visible, et les ondes radio sont des exemples d'ondes électromagnétiques.

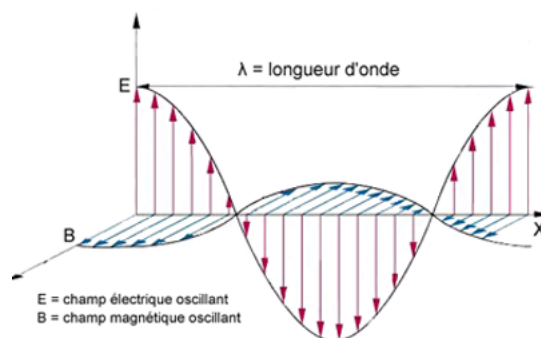


FIGURE 1.13 – Onde électromagnétique.

b- Photon

Après l'exploit théorique réalisé par Max Planck sur son interprétation du spectre du corps noir, Albert Einstein généralisait le concept de perte d'énergie électromagnétique par quanta au transport d'énergie de la lumière par quanta. Selon Albert Einstein, si un corps noir perdait de l'énergie lumineuse par quanta, alors la lumière devait uniquement transporter de l'énergie par quanta. On peut résumer le quanta d'énergie à une quantité d'énergie finie transportée par une seule particule. Cette hypothèse a permis à Albert Einstein d'introduire la notion de photon qui se définit comme une onde-particule qui transporte l'énergie du champ électromagnétique par quanta d'énergie.

La décomposition du rayonnement électromagnétique en ses différentes composantes en termes de fréquence (ou période), d'énergie des photons ou encore de longueur d'onde associée, les quatre grandeurs ; fréquence ν , période T , l'énergie E et la longueur d'onde λ donne ce qu'on appelle le spectre électromagnétique qui englobe toute une gamme d'énergie, depuis l'énergie très faible comme les ondes radio, jusqu'à l'énergie très haute comme les rayons γ (Figure 1.14).

Ces paramètres étant liés par les deux relations suivantes, sachant que h et c présentent, respectivement, la constante de Planck et la vitesse de la lumière.

$$\begin{cases} E = h\nu = \frac{h}{T} & \text{L'énergie transportée par le photon;} \\ c = \lambda\nu = \frac{\lambda}{T} & \text{Le déplacement dans le vide du photon;} \end{cases}$$

Par conséquent

$$E = \frac{hc}{\lambda}; \quad (1.12)$$

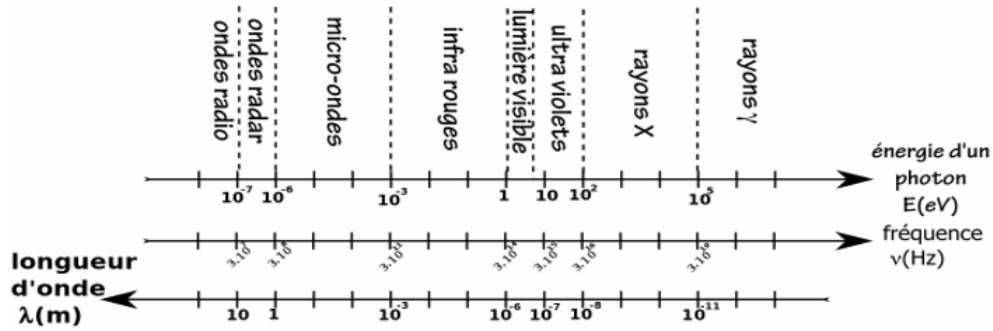


FIGURE 1.14 – Spectre électromagnétique.

1.3.3.2 Interaction rayonnement-matière

L'étude des interactions de la lumière avec la matière rayonnement du corps noir a jeté les bases de la théorie quantique. Aujourd'hui, les méthodes optiques sont parmi les outils les plus importants pour élucider la structure électronique de la matière.

L'interaction avec les atomes et plus particulièrement avec les électrons du semi-conducteurs, peut se faire selon trois processus : l'absorption, l'émission spontanée (instantanée) et l'émission stimulée [12, 18].

L'absorption de la lumière est un phénomène optique au cours duquel l'énergie lumineuse ou électromagnétique est absorbée par une substance quelconque. Autrement dit, lorsqu'un photon d'énergie $h\nu$ peut induire le saut d'un électron d'un état occupé de la bande de valence d'énergie E_1 , vers un état libre de la bande de conduction d'énergie E_2 appelé état excité ($h\nu = E_2 - E_1$), c'est l'absorption fondamentale. Elle est présentée sur la Figure 1.15.

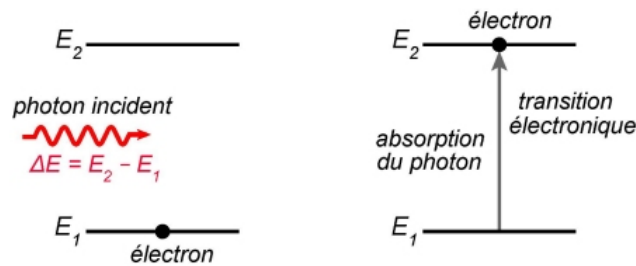


FIGURE 1.15 – Absorption fondamentale.

Un électron excité de la bande de conduction peut retomber spontanément sur un état vide de la bande de valence avec émission d'un photon afin de revenir à son état d'équilibre, c'est l'émission spontanée (Figure 1.16). Ce processus sera mis à profit dans les émetteurs de rayonnements tels que les diodes électroluminescentes [12].

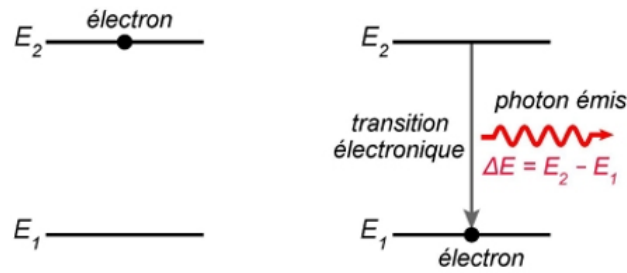


FIGURE 1.16 – Émission spontanée.

Un photon est émis vers un électron excité. L'électron, "bousculé" par le photon incident, libère un deuxième photon exactement égal au premier et retombe dans son état d'énergie inférieur (Figure 1.17). Le photon émis possède la même fréquence, la même direction, la même phase et la même polarité que le photon incident : on dit qu'ils sont dans le même état.

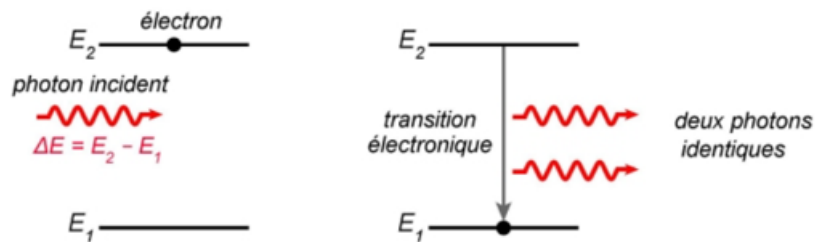


FIGURE 1.17 – Émission stimulée.

1.3.3.3 Indice de réfraction n

Lorsque la lumière passe d'un milieu optiquement "mince" à un milieu optiquement dense, on observe que dans le milieu dense, l'angle de réfraction β , (c'est-à-dire l'angle entre le faisceau lumineux réfracté et une ligne perpendiculaire à la surface) est généralement plus petit que l'angle d'incidence α comme illustre dans la Figure 1.18. Ce phénomène bien connu est utilisé pour la définition du pouvoir de réfraction d'un matériau et est appelé loi de Snell.

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_{\text{milieu}}}{n_{\text{vide}}} = n; \quad (1.13)$$

En général, l'indice de réfraction du vide, est arbitrairement fixé à l'unité. La réfraction est causée par les différentes vitesses c , de la lumière dans les deux milieux.

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_{vide}}{c_{milieu}}; \quad (1.14)$$

Ainsi, si la lumière passe du vide à un milieu, on trouve

$$n = \frac{c_{vide}}{c_{milieu}} = \frac{c}{v}; \quad (1.15)$$

La valeur de l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente. Cette propriété est appelée dispersion. L'indice de réfraction dépend du type de matériau utilisé qu'il soit monocristallin, polycristallin ou amorphe et du taux d'impuretés dans le matériau. Il est également lié au gap énergétique du matériau ; plus le gap est grand, plus l'indice est petit. En résumé, connaître l'indice de réfraction d'un matériau est très important pour la réalisation des dispositifs électroniques tels que les guides d'ondes, les cellules solaires, etc. La mise en application peut se faire par l'affinement de la structure du matériau (gap).



FIGURE 1.18 – Schéma de la réfraction : le faisceau incident va être dévié selon la loi de Snell-Descartes.

1.3.4 Propriétés diélectriques des semi-conducteurs

La réponse d'un cristal à un champ électrique appliquée est complètement décrite par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega, k)$. Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides [19].

1.3.4.1 Constante diélectrique

La constante diélectrique appelée aussi permittivité électrique, décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. La permittivité électrique notée $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ avec ε_r la permittivité électrique relative, et ε_0 la permittivité électrique du vide. La constante diélectrique intervient dans de nombreux domaines, notamment, dans l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques, en particulier en optique, dans la détermination de l'indice de réfraction, la réflexion et l'absorption de la lumière.

Autrement dit, les excitations propres d'un matériau sont décrites par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega, \vec{k})$, cette fonction dépend essentiellement de la fréquence ω et du vecteur d'onde \vec{k} . Pour les petites valeurs de k , cette fonction sera seulement fonction de la fréquence, on parlera ainsi de la constante diélectrique statique qui correspond à l'équilibre thermodynamique, la constante diélectrique $\varepsilon(\infty)$ correspondant à sa limite pour les hautes fréquences ; appelée aussi constante diélectrique optique.

La fonction diélectrique peut être exprimée sous la forme complexe 1.16 [20] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega); \quad (1.16)$$

La partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu, tandis que la partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau.

1.3.4.2 Relation entre un diélectrique et l'indice de réfraction

La réponse d'un système à une onde électromagnétique plane peut être décrite par l'indice de réfraction complexe N .

$$N = n + ik = \sqrt{\varepsilon}; \quad (1.17)$$

Où n correspond à l'indice normal du cristal dans une région de transparence, tandis que la partie imaginaire correspond à l'absorption optique du cristal.

La constante diélectrique sera déduite de la relation 1.16 et finalement on l'obtient sous sa forme complexe [21] :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2; \quad \varepsilon_2(\omega) = 2nk; \quad (1.18)$$

Alors, si on simplifiant par $k=0$ on peut conclure la relation entre l'indice de réfraction et la constante diélectrique 1.19.

$$n = \sqrt{\varepsilon_1(\omega)}; \quad (1.19)$$

1.4 Thermoélectricité

La thermoélectricité est l'électricité engendrée par l'effet thermoélectrique, un phénomène physique par lesquels l'énergie thermique est convertie directement en énergie électrique (génération d'électricité), et vice versa (application de réfrigération). Les effets thermoélectriques ont été découverts au début du XIXe siècle. Cependant, les matériaux thermoélectriques ne commençaient à être utilisés qu'à la fin du XXe siècle à cause de leur faible efficacité.

1.4.1 Effets thermoélectriques

1.4.1.1 Historique

L'archive la plus célèbre de la découverte de l'effet thermoélectrique est fait en 1821 par le physicien Thomas Johann Seebeck. Il a pu percevoir qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de nature différentes par des jonctions à leur extrémité à des températures différentes. Il illustre ce phénomène par la présence d'un lien entre le champ magnétique et la différence de température. Primordialement, il pense ainsi offrir une explication à l'origine du champ magnétique terrestre [22]. Mais, en réalité l'effet observé est d'origine électrique, d'une autre manière, qu'il y a une différence de potentiel apparaît à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température. L'utilisation la plus connue de l'effet Seebeck est la mesure de température à l'aide de thermocouples (effet Seebeck).

En 1834, Jean-Charles Peltier a redécouvert une nouvelle notion sur le second effet thermoélectrique qu'il y a une apparition d'une différence de température aux jonctions de deux matériaux de nature différentes soumis à un courant électrique (effet Peltier). Des années plus tard, en 1838, le physicien Lorenz a pu expliquer que la chaleur est absorbée ou libérée à une jonction thermoélectrique suivant le sens du courant. En fit la démonstration en gelant de l'eau au niveau d'une jonction en bismuth puis en la faisant fondre en inversant la direction du courant. Mais après ce que Seebeck et Peltier ont introduit, le physicien William Thomson en 1851 intervint de montrer que les effets Seebeck et Peltier sont liés entre eux : un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur.

Réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur. La différence fondamentale entre les effets Seebeck et Peltier considérés séparément et l'effet Thomson est que ce dernier existe pour un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction.

Alors qu'au bout de l'année de 1909, le physicien Edmund Altenkirch calcule pour la pre-

mière fois correctement l'efficacité énergétique d'un générateur thermoélectrique exploitant l'effet Seebeck. Il expose une théorie sur la génération et la réfrigération thermoélectrique et montre que les matériaux les plus performants électriquement doivent avoir de bons coefficients de Seebeck avec une conductivité thermique faible pour maintenir un gradient de température suffisant, ainsi qu'une faible résistivité électrique pour diminuer la chaleur perdue par effet Joule. Alors, la performance d'un matériau thermoélectrique pour un écart de température est colligée par un terme sans dimension appelé facteur de mérite ZT introduit par Altenkirch en 1911 [23].

Le début de développement des matériaux semi-conducteurs thermoélectriques a été semblé par Y. Maslakovets [24] lorsqu'il développe le premier générateur thermoélectrique à base de PbS en 1949. Dans des années plus tard, la découverte de deux innovations qui conduisirent à d'importants progrès tel que ; la notion de Photon Glass Electron Crystal (PGEC) par Slack en 1995 [25], qui a permis l'apparition de matériaux conçus pour faciliter le transport des électrons en limitant celui des phonons, et la réduction de la dimensionnalité a été rendue possible par le développement de la nanotechnologie. R. Venkatasubramanian et al. [26] rapportons une valeur de ZT de 2.4 avec un dispositif de super-réseau Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 de type p à température ambiante après un grande développement du modèle théorique sur le confinement électronique par des puits quantiques afin d'augmenter le coefficient Seebeck et de diminuer la conductivité thermique, par le physicien L. D. Hicks et M. S. Dresselhaus [27, 28].

L'histoire de la thermoélectricité est donc encore en développement au cours des années et requiert un examen précis des transports électroniques et thermiques.

1.4.1.2 Effet Seebeck

L'effet Seebeck est un phénomène dans lequel l'emplacement de deux extrémités d'un conducteur ou semi-conducteur à un gradient de température différentes, induit que les porteurs de charge ; e^- (électrons) ou e^+ (trou) ; diffuse de la jonction chaude vers la jonction froide. Cela résulte à une différence de potentiel entre les deux extrémités (Figure 1.19). Cette dernière est liée aux propriétés du matériau et est proportionnelle à la différence de température. L'impact des propriétés est identifié par le coefficient Seebeck noté S , ainsi que le pouvoir thermoélectrique définie par l'équation 1.20. Le coefficient Seebeck peut avoir des signes différents pour différents matériaux, négatif pour les porteurs chargés négativement (électrons) et positif pour les porteurs chargés positivement (trous). Seebeck a disposé une série de métaux, après avoir étudié les propriétés thermoélectriques de différentes paires de ces derniers. Il l'a appelé la série thermoélectrique. Ce dernier montre le symbole de l'élément avec son numéro atomique

et sa masse organisée comme le montre la Figure 1.20.

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}; \tag{1.20}$$

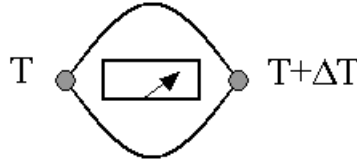


FIGURE 1.19 – Expérience de Seebeck.

83	28	78	29	25	89	82	50	79	47	30	48	26	51	52
Bi	Ni	Pt	Cu	Mn	Hg	Pb	Sn	Au	Ag	Zn	Cd	Fe	Sb	Te
208.98	58.69	195.08	63.55	54.93	200.59	207.2	118.71	196.97	107.87	65.38	112.41	55.84	121.76	127.6

FIGURE 1.20 – Série thermoélectrique [29].

1.4.1.3 Effet Peltier

Inversement, la découverte du deuxième effet thermoélectrique; l'effet Peltier qui se produit lorsqu'un courant est amené à circuler à travers une jonction entre deux conducteurs différentes, la chaleur peut être générée ou évacuée à la jonction. Autrement dit; le courant appliqué impose un déplacement des porteurs de charge d'une extrémité à l'autre et qui conduit à un transfert de chaleur (refroidissement d'une extrémité et réchauffement de la seconde). Le coefficient de Peltier Π est alors défini par la quantité de chaleur Q dégagé ou absorbée par unité de courant électrique I . Il s'exprime en Volts (équation 1.21) :

$$\Pi = \frac{Q}{I}; \tag{1.21}$$

1.4.1.4 Effet Thomson

Le découvert du troisième effet thermoélectrique qui établit un lien entre l'effet Seebeck et l'effet Peltier. Lorsqu'un courant passe le long du même métal d'une extrémité froide à l'autre extrémité chaude ou vice versa, absorption ou émission de la chaleur se produirait (Figure 1.21). Cette chaleur est appelée la chaleur de Thomson Q et est défini par la relation 1.22.

$$Q = -\tau j \nabla T; \tag{1.22}$$

Où τ est le coefficient de Thomson, j est la densité de courant et ∇T est le gradient de température. Par conséquent, les coefficients Seebeck S et Peltier Π sont interdépendants et reliés par les relations de Kelvin (Équation 1.23 et 1.24).

$$\Pi = ST; \quad (1.23)$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT}; \quad (1.24)$$

Le signe de la chaleur de Thomson change avec le sens du courant, c'est à dire le matériau absorbe de la chaleur lorsque la densité de courant est dans le sens inverse de la différence de température et en émettre lorsque les deux ont le même sens [30].

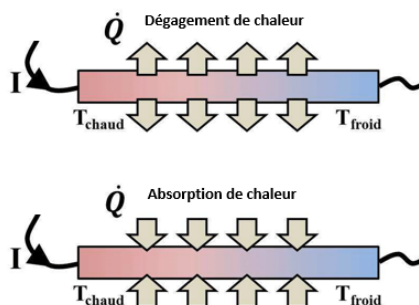


FIGURE 1.21 – Schéma illustratif de l'effet Thomson.

1.4.1.5 Effet Joule

L'effet Joule est un effet thermique qui se matérialise par la chaleur qui se produit lors de la circulation d'un courant électrique à travers un matériau conducteur. Cette chaleur correspond à la résistance opposée par le conducteur et leurs atomes au courant électrique. La chaleur de joule s'exprime par la relation 1.25, où P correspond à la puissance instantanée dissipée par effet joule (Watt), R est la résistance électrique du matériau (Ω) et I l'intensité (Ampère).

$$Q_{joule} = P = RI^2; \quad (1.25)$$

1.4.2 Coefficients thermoélectriques

1.4.2.1 Figure de mérite

En thermoélectricité, le facteur de mérite forme une grandeur physique d'une grande importance qui caractérise la performance d'un matériau thermoélectrique pour un écart de

température colliger que l'on désigne par la relation suivante 1.26.

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T = \frac{P}{\kappa} T; \quad (1.26)$$

Où S est le coefficient Seebeck (V/K), σ la conductivité électrique ($\Omega^{-1}.m^{-1}$), (inverse de la résistivité électrique $\rho(\Omega.m)$), T la température absolue (en Kelvin), κ la conductivité thermique (W/m.K), et $P = S^2 \sigma$ le facteur de puissance ($W.m^{-1}.K^{-2}$) qui présentent les propriétés de transports du matériau. La conductivité électrique, la résistivité et la conductivité thermique sont des propriétés physiques de tous les matériaux de gestion thermique.

1.4.2.2 Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck ou la thermopuissance du matériau est le rapport entre la tension thermoélectrique induite et la différence de température à travers le matériau. Le coefficient Seebeck d'un bon matériau thermoélectrique (semi-conducteur dégénéré et fortement dopé) est généralement de l'ordre de centaines de $\mu V/K$ et est donné par l'équation 1.27 selon le modèle de Boltzmann [31].

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}}; \quad (1.27)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, m^* est la masse effective du porteur, T est la température, e est la charge électronique, h est la constante de Planck, et n est la concentration du porteur. On peut montrer que à partir de l'équation 1.27, à une température donnée, le coefficient Seebeck est proportionnel à la masse effective et l'inverse de la concentration du porteur (équation 1.28).

$$S \propto \frac{m^*}{n^{\frac{2}{3}}}; \quad (1.28)$$

Par conséquent, pour avoir un grand coefficient Seebeck, le matériau doit avoir une masse effective élevée et une faible concentration de porteurs. C'est pourquoi les semi-conducteurs ont des coefficients Seebeck élevés par rapport aux métaux.

1.4.2.3 Conductivité électrique

La conductivité électrique est la mesure de la capacité du matériau à conduire le courant électrique et se mesure en Siemens par mètre (S/m) [32]. C'est le rapport entre la densité du courant J (A/m^2) et l'intensité du champ électrique (V/m) décrit par l'équation 1.29. Il

s'oppose à la résistivité, qui ralentit le courant en lui résistant.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{J}{E} = ne\mu; \quad (1.29)$$

Où n est la concentration des porteurs de charge, μ est la mobilité des porteurs de charge qui se traduit par trois notions ; la charge élémentaire $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C, le temps de relaxation des porteurs de charge τ , et la masse effective m^* ; obtenue à partir de l'équation 1.30.

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}; \quad (1.30)$$

1.4.2.4 Conductivité thermique

La conductivité thermique est la propriété d'un matériau qui indique sa capacité à transférer la chaleur en réponse à un gradient thermique. Ce transfert de chaleur est lié soit par l'électron, soit par les vibrations du réseau, appelées phonons. Par conséquent, la conductivité thermique est la somme de ces deux contributions κ_e et κ_r exprimé par l'équation 1.31 [30].

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_r; \quad (1.31)$$

Les deux contributions qui s'effectuent par le déplacement des charges électriques k_e et par les vibrations du réseau κ_r sont définie par les équations 1.32 et 1.33 respectivement [32, 33, 34].

$$\kappa_e = \frac{\pi^2 n \kappa_B^2 T \tau}{m} = \frac{\pi^2 n^2 \kappa_B^2 T \mu}{e}; \quad (1.32)$$

$$\kappa_r = \frac{C\nu l}{3}; \quad (1.33)$$

L'équation de la conductivité thermique k_e est directement proportionnelle à la mobilité μ et au carré de la concentration des porteurs de charges n . La conductivité thermique k_r dépend de la capacité thermique C des phonons par unité de volume, la vitesse moyenne des phonons ν et le libre parcours moyen des phonons l .

Pour les métaux, avec l'approximation du gaz d'électron où l'on considère uniquement des mécanismes de diffusion des électrons par des impuretés [35], la loi de Wiedemann Franz [36] stipule que la conductivité électrique et la conductivité thermique sont reliées à l'aide de l'équation 1.34 (la conductivité électrique à la conductivité thermique k_e est proportionnelle à la température).

$$k_e = L\sigma T; \quad (1.34)$$

Où L est le nombre de Lorenz ou rapport de Wiedemann-Franz en $W.\Omega.K^{-2}(V^2.K^{-2})$ et T est la température en K. Pour les métaux, le nombre de Lorenz est une constante définie dans le modèle des électrons libres par la relation 1.35.

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{K_B}{2} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} V^2 K^{-2}; \quad (1.35)$$

Par conséquent, l'effet de la mobilité des porteurs sur la conductivité thermique n'est pas aussi important. La conductivité thermique due aux électrons peut être négligée à des températures plus basses puisque sa contribution à la conductivité thermique totale devient faible.

1.4.3 Machines thermoélectriques

1.4.3.1 Thermocouple

L'association d'un seul matériau de type n (transport électrique majoritairement dû aux électrons) avec un autre de type p (transport électrique majoritairement dû à des trous) par des connections métalliques appelée un thermocouple ou couple thermoélectrique. Ces éléments sont connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle [37]. La Figure 1.22 illustre un thermocouple qui représente la structure élémentaire d'un dispositif thermoélectrique. L'effet Peltier permet d'utiliser ce type de dispositif comme une pompe à chaleur ou un réfrigérateur et l'effet Seebeck offre la possibilité de générer du courant électrique. Par conséquent, le mode de fonctionnement de ces deux thermocouples est totalement différent.

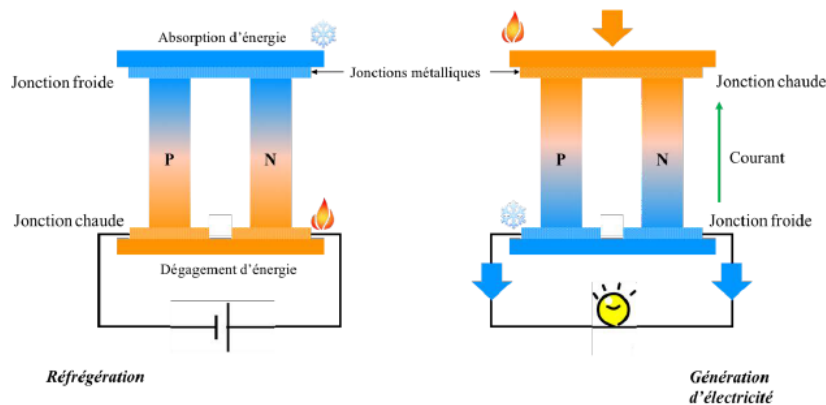


FIGURE 1.22 – Schéma illustrative de thermocouple composé de deux branches semi-conductrices n et p (Effet Peltier : réfrigération et Seebeck : génération d'électricité).

Pour la génération thermoélectrique, le module est placé dans un gradient thermique, le plus souvent entre une source de chaleur et l'air ambiant via un dissipateur thermique, et relié

à une charge extérieure. La différence de température va entraîner un mouvement des porteurs de charge vers la face froide produisant un courant dans le circuit externe. Concernant la réfrigération, le sens du courant imposé par le générateur entraîne un déplacement des porteurs de charges d'une face à l'autre, provoquant le refroidissement de la première et le réchauffement de la seconde à condition que le flux thermique engendré par le mouvement des porteurs de charge soit plus important que celui de la conductivité thermique.

1.4.3.2 Module thermoélectrique

Les tensions mise en jeu par un seul thermocouple sont faible (plusieurs centaines de microvolts par degré pour les meilleurs matériaux), c'est pour cette raison, un module associe, plusieurs thermocouple suivant l'usage qui en est fait et l'espace disponible avec une compatibilité des deux matériaux n et p qui forme le couple [38]. C'est à dire les deux matériaux doivent avoir des propriétés physiques proches de façon à ce que la géométrie des branches soit similaire (Figure 1.23). L'ensemble est complété par deux plaques isolantes électriques (une de chaque côté), le plus souvent en matériau céramique, permettant ainsi l'utilisation du module au contact de surfaces métalliques et la protection des éléments. Celui-ci est composé d'une dizaine à une centaine de couples qui fonctionnent de la même façon parce qu'ils sont soumis au même gradient de température et au même courant électrique.

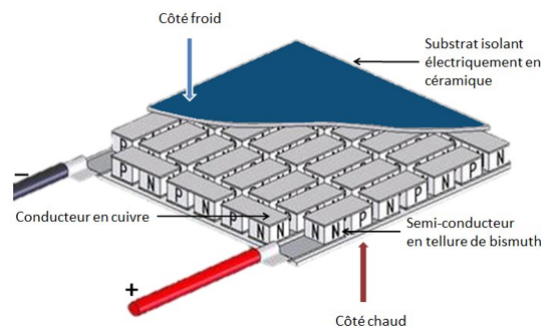


FIGURE 1.23 – Schéma illustrative d'un module thermoélectrique.

1.4.4 Optimisation du facteur de mérite

1.4.4.1 Interdépendance des propriétés physiques

Depuis l'introduction du paramètre du facteur de mérite dans le domaine de la thermoélectricité par le physicien Russe A. Ioffe [39], l'optimisation du facteur de mérite est devenue une préoccupation majeure des chercheurs, ils sont nommés par le "Saint Graal" [40]. La maxi-

l'optimisation de ce paramètre est le principal problème, il a besoin d'optimiser les trois propriétés liées au facteur de mérite que nous avons vu dans la section précédente et qui sont interdépendantes. Le matériau doit posséder simultanément un grand facteur de puissance et une faible conductivité thermique. Par conséquent, l'optimisation de facteur de mérite ZT est liée par trois problèmes.

Primordialement, le premier problème qui survient naturellement est le lien entre la conductivité électrique et la conductivité thermique associées aux porteurs de charge. L'équation 1.34 prouve que la conductivité thermique électronique et la conductivité électrique augmentent ou diminuent à la fois avec une variation de la concentration de porteurs. C'est-à-dire, l'augmentation de la conductivité électrique mène à l'augmentation de la contribution électronique k_e à la conductivité thermique. Même si dans l'expérimentale, la mesure directe de la contribution des phonons est impossible. Par conséquent, on peut le déduire par la mesure de la conductivité électrique en combinaison avec la loi de Wiedemann Franz et la valeur total mesuré de la conductivité thermique.

Deuxièmement, la dépendance inverse du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique par rapport à la concentration de charge. Ce qui montre dans les équations 1.27 et 1.29. Il est évident de montrer à partir de ces deux équations que l'augmentation de nombre de porteur de charge est compatible pour la conductivité électrique, par contre, on note une diminution du coefficient Seebeck.

Et enfin, le problème de la dépendance inverse entre la masse effective et la mobilité. L'équation 1.27 implique que plus la masse effective est grande, plus le coefficients Seebeck est élevé. On note aussi que cette dernière offre à lourdeur des porteurs de charges et qui se déplacent avec des vitesses réduites, c'est-à-dire la mobilité plus petite. Par conséquent, la conductivité électrique diminue car, il est directement proportionnel à la mobilité comme il montre dans l'équation 1.29. Ces trois problèmes liés à l'optimisation du ZT ne laissent pas un plus grand champ d'action à l'optimisation.

1.4.4.2 Matériaux les plus adaptés pour la thermoélectricité

Le choix d'un matériau thermoélectrique dépend du facteur de mérite, qui dépend du coefficient de Seebeck et de la conductivité. Le Tableau 1.1 compare les propriétés thermoélectriques des métaux, des semi-conducteurs et des isolants. De ce Tableau, on peut observer que les métaux ont une conductivité électrique élevée, mais qu'ils ont un coefficient de Seebeck relativement faible. Cela conduit à un faible facteur de mérite. Par conséquent, les métaux ne sont pas considérés comme les meilleurs matériaux pour les applications thermoélectriques.

D'autre part, les isolants ont un coefficient de Seebeck élevé, mais une conductivité électrique très faible. Il en résulte également un faible facteur de mérite, ce qui les rend inadaptés aux applications thermoélectriques. Contrairement aux métaux et aux isolants, les semi-conducteurs ont un facteur de mérite élevé, car ils ont une conductivité électrique élevée et un coefficient Seebeck relativement élevé. Les semi-conducteurs sont donc les plus adaptés aux applications thermoélectriques.

TABLE 1.1 – Valeurs moyennes des paramètres thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants à 300K [41].

Propriétés	Métaux	Semi-conducteurs	Isolants
$S(\mu V.K^{-1})$	~ 5	~ 200	$\sim 10^3$
$\sigma(\Omega^{-1}.cm^{-1})$	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{-12}$
$Z(K^{-1})$	$\sim 3.10^6$	$\sim 2.10^{-2}$	$\sim 5.10^{-17}$

D'une autre manière, le choix des semi-conducteurs comme étant des matériaux optimaux pour les applications thermoélectriques est confirmé par la Figure 1.24. La Figure 1.24 illustre l'évolution de coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique du réseau, et le facteur de puissance, qui est proportionnel au facteur de mérite, en fonction de la concentration des porteurs de charge libre. Il montre que le matériau thermoélectrique optimal qui a une grande valeur de $S^2\sigma$ est situé dans la région du semi-conducteur proche du métal [32, 42]. Cela signifie que le meilleur matériau devrait être un matériau semi-conducteur avec une bande interdite étroite, donc ayant une concentration de porteurs intrinsèques élevée.

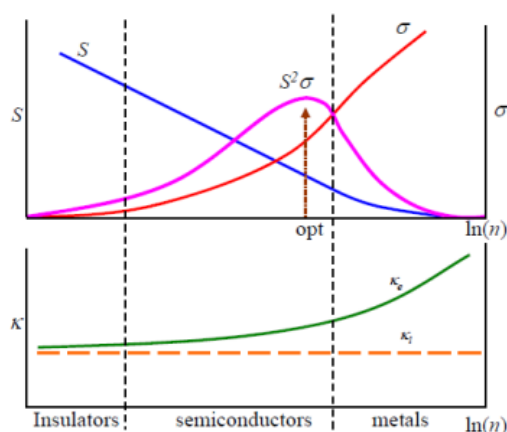


FIGURE 1.24 – Évolution de coefficient Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique électronique et de réseau, et facteur de puissance en fonction de logarithme de la concentration en porteurs de charges à la température ambiante [30].

1.4.4.3 Stratégie d'optimisation

Pour améliorer les propriétés des matériaux semi-conducteurs, différentes stratégies peuvent être utilisées pour moduler les propriétés thermiques ou électroniques afin de posséder des ZT élevés.

Comme nous avons mentionné dans l'historique sur le concept de "monocristal électronique de verre à phonon" (Phonon-Glass-Electron-Crystal : PGEC) qui a introduit pour la première fois par Glen Slack afin de chercher des nouveaux matériaux complexes. Ces derniers doivent être un semi-conducteur à bande interdite étroite avec des porteurs à haute mobilité (0.25 eV à 300 K) [43], ils possèderaient des propriétés de conduction électronique comme celle d'un métal (monocristaux électronique : electron-crystal), et auraient des propriétés thermiques normalement associées aux matériaux amorphes (verre-phonon : phonon-glass). Autrement dit, ils devraient posséder des propriétés de type cristal d'électron et verre de phonon. La mise en application peut se faire par substitutions chimiques, c'est à dire l'utilisation de structures complexe comporte des sites interstitiels vides. Ces derniers sont remplis par des atomes lourds qui sont relativement libres de s'entrechoquer et réduisent ainsi le transport thermique par les phonons. Par conséquent, ils permettant de diminuer la conductivité thermique [44]. Les matériaux qui remplissent ces conditions sont les clathrates et les skutterudites [45, 46].

Dans la seconde approche [47], la recherche d'amélioration est basée sur les effets provoqués par la réduction des dimensions mises en jeu au sein du matériau par la nanostructuration. Selon la taille, deux améliorations peuvent avoir lieu. La nanostructuration permet d'accroître le nombre d'interfaces, de joints de grain dans les matériaux entraînant une diffusion des phonons et provoquant ainsi une baisse de la conductivité thermique de réseau [48]. Pour les éléments de petites dimensions, une amélioration pourrait provenir également du facteur de puissance grâce à l'effet de confinement quantique [49]. Nous avons ainsi la stratégie de régler la structure des bandes afin d'ajuster la bande interdite, régler la masse effective et atteindre la convergence de bande pour maximiser le coefficient Seebeck [47, 50].

Les différentes stratégies qui viennent d'être énoncées ont permis de créer une base théorique sur laquelle s'appuie pour la recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques. L'amélioration du facteur de mérite est liée au développement des propriétés qui définissent ce facteur. Dans la suite de ce paragraphe nous allons présenter des exemples de matériaux thermoélectriques conventionnels et les nouvelles familles de matériaux qui, pour certaines, présentent des valeurs de facteur de mérite qui excèdent l'unité.

1.4.5 Matériaux thermoélectriques

Le développement des matériaux thermoélectriques a commencé par des semi-conducteurs simples dits conventionnels, suivie par la découverte de nouveaux matériaux selon les approches développées mentionnées ci-dessus pour améliorer les performances et élargir les domaines d'application.

1.4.5.1 Matériaux conventionnels

La Figure 1.25 illustre les performances en fonctions de la température pour les matériaux conventionnels. On peut noter que ces matériaux sont regroupés par trois classes selon trois gammes de température.

Les premiers, ce sont des alliages à base de Bismuth et d'antimoine, et des alliages de tellure de bismuth et d'antimoine. Ils présentent des valeurs de facteurs de mérites élevés mais, ils sont utilisables que à basse température pour le premier et autour de la température ambiante pour le second. Ces matériaux possèdent généralement un coefficient Seebeck élevé, une bonne conduction électronique et une conductivité thermique relativement basse [47, 51]. Ils ont été considérés comme les meilleurs matériaux pour le refroidissement thermoélectrique et la génération d'électricité [52].

Les suivants à base de tellure de plomb et tellure-antimoine-germanium-argent (TAGS : Tellurium-Antimony-Germanium-Silver). Pour le premier composé, le facteur de mérite atteint plus de l'unité autour de la température de 700K et 800K [53] et de 2.2 à température 915 K [54]. Concernant le deuxième composé, il est considéré comme un des meilleurs matériaux thermoélectriques de type p qui enregistre un facteur de mérite de 1.5 à 730 K [55]. Relativement au troisième composé, basé de la phase β du disiliciures de fer qui figure une faible performance par rapport à l'autre alliages précédents, mais ayant des points forts résident dans leur stabilité chimique ainsi que le coût plus modéré de ces matériaux. Par conséquent, cette catégorie de matériaux est utilisable à des températures intermédiaires.

Et finalement, les semi-conducteurs de type de silicium-germanium qui présentent des facteurs de mérite plus faibles mais peuvent fonctionner à des hautes températures. Un facteur de mérite de 1,3 à 1173 K [56]. Ce composé sont utilisés dans les générateurs thermoélectriques à radio-isotope [47].

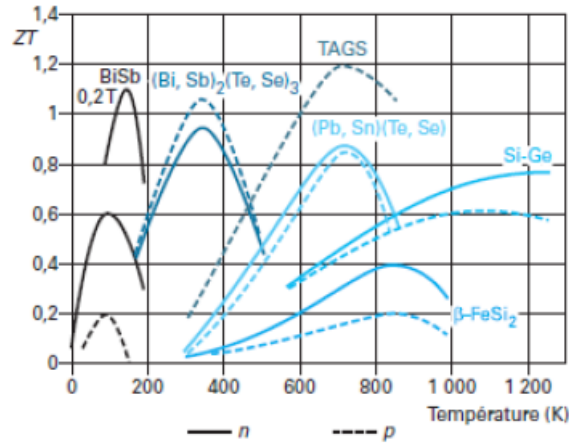


FIGURE 1.25 – Figure de mérite ZT en fonction de la température pour des matériaux conventionnels [57].

1.4.5.2 Matériaux avancés

La découverte de tellure de bismuth par Goldsmid comme un matériau optimal pour les applications thermoélectriques, conduit l'intensification significative de la recherche de nouveaux matériaux performants suivant les axes de recherches indiqués précédemment. Autrement dit, la recherche de nouveaux matériaux présentant des ZT supérieurs à l'unité. D'autre part, de nouvelles contraintes doivent être prises en compte, liées aux besoins croissants d'énergie, le coût, l'abondance des constituants dans la croûte terrestre et aux impératifs de réduction de l'impact environnemental (la toxicité). Ceci a permis de développer un grand nombre de matériaux très prometteurs sous des conditions d'utilisation limitée, notamment la température.

Parmi les nouveaux matériaux, on trouve sans être exhaustif les familles de matériaux nommées "skutterudites", "clathrates", "chalcogénures" ou encore "LAST" pour Lead-Antimony-Silver-Tellurium (composés à base de plomb-antimoine-argent-tellure).

La première famille "skutterudite" a été identifiée par Oftedal en 1928 [58], son nom dérive d'un minéral naturel, le $CoAs_3$, découvert pour la première fois à Skutterud, en Norvège. Le terme skutterudite regroupe des composés binaires MX_3 , où M est un atome de métal comme le cobalt (Co), le rhodium (Rh) ou l'iridium (Ir), et X un atome pnictogène comme le phosphore (P), l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb) [30]. Les composés binaires de la skutterudite, comme le $CoSb_3$, présentent des propriétés intéressantes utiles pour la thermoélectricité. Il a rapporté une valeur de facteur de mérite de 1 - 1,3 à des températures élevées de 700K - 900K [59]. Les skutterudites possèdent une grande cellule unitaire, des masses atomiques constitutives importantes, de faibles différences d'électronégativité entre les atomes constitutifs et de grandes mobilités des porteurs. Elles forment également des structures sous la forme MX_6

ou M_4X_{12} avec une structure cubique contenant deux lacunes par maille. Cela offre la possibilité d'incorporer des atomes dans les vides relativement grands. Il est donc possible de former des composés dans lesquels les atomes remplissent les vides de la structure de la skutterudite [60].

Pour la deuxième famille, les clathrates ont une structure en forme de cage similaire à celle des skutterudites. Ils peuvent être classés en deux types. Le premier type a la formule générale de $X_2Y_6E_{46}$, tandis que le deuxième type a une notation générale de $X_8Y_{16}E_{136}$. Ici, X et Y sont des métaux alcalins, alcalino-terreux ou des terres rares, et E désigne un élément du groupe 14, tel que Si, Ge, Sn. Des cristaux de $X_8Ga_{16}Ge_{30}$ ont été synthétisés et leurs propriétés ont été étudiées [61]. Un facteur de mérite de 0.25 a été enregistré à température ambiante et il est estimé à une valeur supérieure à 1, pour les hautes températures pour $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ [62]. Ces deux familles servent d'exemple très typique d'un matériau thermoélectrique idéal défini selon le PGEC (phonon-glass electron-single-crystal).

Pour la troisième famille, les chalcogénures, ils ont fait l'objet d'une attention considérable, en raison de leur application potentielle comme matériaux optiques non linéaires, photoélectriques et thermoélectriques. Les chalcogénures sont constitués de structures bidimensionnelles ou tridimensionnelles de chalcogénure de bismuth, de chalcogénure du groupe IV ou de chalcogénure stabilisées par des atomes de métal alcalin faiblement liés qui résident dans des cavités ou des tunnels de la structure. Le célèbre dispositif thermoélectrique bien connu est le Bi_2Te_3 . C'est un membre typique des chalcogénures du groupe V, possède un facteur de mérite $ZT \sim 1$ à température ambiante. Il a été utilisé pour la réfrigération depuis le début des années 1950 [63].

Et finalement, les LAST de formule générale est $AgPb_mSbTe_{m+2}$. Ce sont des matériaux thermoélectriques massifs à haut indice de mérite. En fonction de la fraction m, la conductivité thermique du réseau de ces matériaux avoisine $0.45 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [64]. Les matériaux du titre avec $m = 10$ et 18 sont des semi-conducteurs de type n présentant un facteur de mérite thermoélectrique élevé d'environ 2,2 à 800 K. Ils ont trouvé à des applications dans la production d'énergie thermoélectrique à partir de sources de chaleur, telles que les gaz d'échappement des véhicules, les installations de combustion du charbon ou les services publics d'électricité [65].

Par conséquent, jusqu'à aujourd'hui, de nombreuses études ont été réalisées sur d'autres familles de matériaux ; semi-Heusler [66], les clathrates [67], perovskite [68], etc, dans l'espoir de synthétiser des phases répondant aux critères des futures applications en termes de stabilité thermique et chimique à haute température, de non-toxicité et bien sûr d'efficacité suffisante.

1.4.6 Applications

Le champ d'application de la thermoélectricité s'élargit en réfrigération contrôlée et à la production de la thermoélectricité.

1.4.6.1 Réfrigération thermoélectrique

La réfrigération est l'une des seules méthodes qui peut fonctionner dans un environnement à haute température, et même aboutir à des valeurs négatives de résistance thermique. Par conséquent, les avantages de la réfrigération comprennent le maintien de basses températures de jonction tout en dissipant des flux de chaleur élevés, l'augmentation potentielle des performances des microprocesseurs à des températures de fonctionnement plus basses et l'augmentation de la fiabilité des puces. Toutefois, ces avantages doivent être mis en balance avec la complexité et le coût accru du système de refroidissement, les augmentations possibles du volume du système de refroidissement et les incertitudes quant à la fiabilité du système dues, par exemple, aux pièces mobiles du compresseur.

Un certain nombre de systèmes de réfrigération sont disponibles dans plusieurs domaines de commerce. Par exemple ; un système de refroidissement des transistors de puissance ou de détecteurs optoélectroniques dans le domaine d'électronique (Figure 1.26), l'ajustement de la température des cellules détectrices infrarouge ou des lasers de télécommunication dans l'instrumentation, dans le secteur médical ; l'entretien du refroidissement des enceintes servant au transport du plasma sanguin, ou pour des platines de microscopes, dans des dispositifs portatifs, des glacières commerciales de 12 V qui peuvent être branchés dans les automobiles, et la climatisation à des fins domestiques ou dans le domaine de l'automobile.

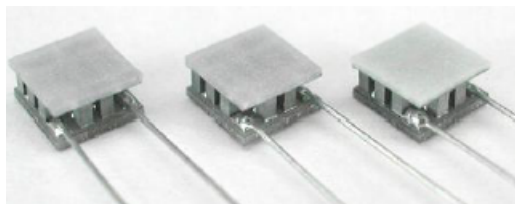


FIGURE 1.26 – Mini-modules thermoélectriques Thermion pour le refroidissement localisé.

1.4.6.2 Thermogénération

Depuis 1961, grâce à l'effet Seebeck que des générateurs thermoélectriques ont été développés avec succès pour alimenter notamment sur de longues périodes les sondes spatiales de la NASA (Voyager I et II, Cassini, Galileo...) [69], ou plus récemment le Rover Curiosity sur

Mars. Ces générateurs (RTG : Radioisotope Thermoelectric Generator) ont comme source de chaleur des radio-isotopes (Figure 1.27) et peuvent atteindre une puissance électrique d'environ 300 Watts. Le dioxyde de plutonium (PuO_2) est un combustible nucléaire utilisé comme étant la source chaude qui, par désintégration, fournit la chaleur nécessaire aux modules thermoélectriques.

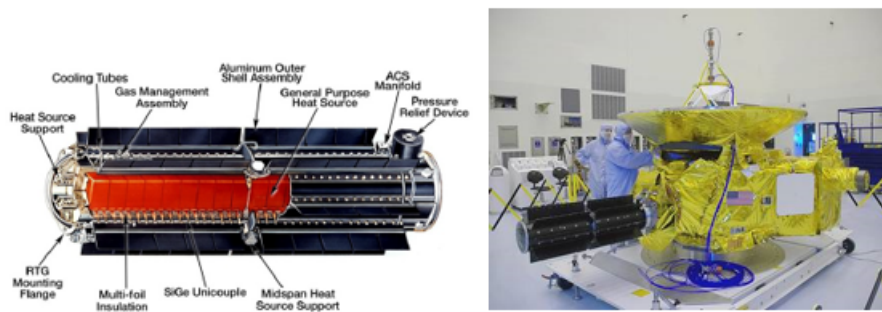


FIGURE 1.27 – Photographie d'un RTG (en noir) intégré sur une sonde spatiale américaine et son schéma.

L'utilisation de la chaleur perdue par de nombreux système en tant que source d'énergie occupe un grand nombre de secteur d'activité industrielles ou même domestiques. En effet, dans le domaine de l'automobile, plusieurs efforts s'intensifient à travers le monde pour rendre possible la récupération de l'énergie thermique perdue dans les véhicules [70]. Par exemple, la conversion de la chaleur perdue au niveau du moteur, d'autres points chauds de la voiture et en sortie de pots d'échappement permettrait de soulager partiellement l'alternateur, fournir une puissance électrique supplémentaire pour recharger la batterie et alimenter divers composants électroniques de l'automobile. Ceci permettrait de réduire sensiblement la consommation en carburant [70]. Dans ce contexte, de nombreux projets de constructeurs automobiles (BMW, Ford, General Motors, FIAT...) se sont intéressés cette dernière décennie à la technologie thermoélectrique [71]. En effet, le projet du constructeur BMW, dans le cadre du programme 'Efficient Dynamics', a réussi à équiper la ligne d'échappement de la série 535i avec un ensemble de 24 modules Bi_2Te_3 (Figure 1.28) qui est capable de générer suffisamment d'électricité à 130 km/h pour entraîner le véhicule sans recourir à l'alternateur [72].



FIGURE 1.28 – Conception d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité à partir de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule (source BMW).

1.5 Conclusion

L'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques, et thermoélectriques exige la compréhension de la théorie des atomes. Ce chapitre est consacré en premier lieu aux notions de base de semi-conducteur qui sont caractérisé par des propriétés physicochimiques variant très sensiblement sous nuance des conditions extérieurs de l'environnement. Ensuite, nous présentons quelques propriétés physiques des semi-conducteurs tel que les propriétés structurales, électroniques, et optiques. Tous ces propriétés sont basées sur le fonctionnement des populations d'électrons et de trous dans chacune des bandes de conduction et de valence. Nous avons également introduit les différents effets thermoélectriques tel que, l'effet Seebeck, l'effet Peltier, et l'effet Thomson, qui nous permis d'entrevoir la dépendance des paramètres thermoélectriques. En particulier, l'importance du facteur de mérite adimensionnel qui nous a permis de localiser l'optimisation intrinsèque des matériaux thermoélectrique. Finalement, la mise en évidence sur quelques familles de matériaux thermoélectriques, conventionnels et avancées, dévoilés les bons éléments pour les applications thermoélectriques. Tous ces propriétés sont contrôlables par l'utilisateur par des méthodes différentes comme le dopage, l'application d'un champ électrique, la contrainte, etc. La connaissance de ce contrôle est évidemment essentielle pour l'évaluation de domaine d'application du composé.

Matériau et Méthodes Numériques

2.1 Introduction

La détermination des propriétés d'un système, exige l'analyse de trois principales approches ; la première purement empirique consiste à faire des synthèses et prendre les mesures pour avoir les valeurs des paramètres qui permettent de décrire les propriétés du système. La seconde semi-empirique compte sur l'introduction d'une modélisation théorique avec l'utilisation des études expérimentaux pour moduler les valeurs des paramètres de la modélisation. Finalement, la manipulation avec l'approche ab-initio à partir des premiers principes dont le but d'expliquer et prédire ses propriétés. La compréhension de ces propriétés complexes nécessite une connaissance macroscopique et microscopique des états électroniques régissant leurs mouvements et leurs interactions mutuelles. Le calcul de la structure électronique des molécules et des solides est une discipline qui est née au cours du siècle dernier et qui a connu un développement fulgurant ces quarante dernières années parallèlement au développement de l'informatique à travers la puissance de calcul des ordinateurs [73]. La description quantique d'un système à plusieurs corps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Plusieurs approximations ont été proposées pour donner une solution exacte à cette équation et pour n'importe quel système atomique simple ou complexe.

Dans ce chapitre, nous introduirons tout d'abord l'historique du matériau étudié, et sa méthode de synthèse selon la littérature. Ensuite, nous présenterons des généralités sur la solution de l'équation de Schrödinger, puis nous allons décrire les théories et méthodes qui ont été utilisées tout au long de cette thèse afin de calculer les propriétés structurales, électroniques, optiques, et thermoélectriques. Tous les calculs sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnel de la densité (DFT). Nous avons utilisé les deux codes de calcul ; Quantum ESPRESSO [74] et Wien2k [75].

2.2 Pérovskite

Le terme "peroskite" vient du nom minéralogiste russe Lev Alekseevich Perovski (1792-1856). Il a été inventé pour désigne un minéral d'oxyde de calcium et de titane $CaTiO_3$ en 1839 d'après des échantillons provenant du coeur de l'Oural en Russi par le géologue Allemand Gustav Rose [76, 77]. Aujourd'hui, ce terme est utilisé pour désigner une large gamme de comopsé a la formule chimique générale ABX_3 ($CsPbI_3$, $CsPbBr_3$, $CsSnI_3$, etc), représentant le même type de structure cristalline ionique. A et B sont respectivement des cations monovalent et divalent, et X désigne un anion ou une combinaison d'anions qui se lie aux deux (A et B). Les structures pérovskites est bien connue pour présenter une large gamme de propriétés intéressantes à cause de la flexibilité structurelle et compositionnel de la structure pérovskite. Ces propriétés ont permis aux pérovskites d'être appliquées avec succès dans différents domaines, notamment la catalyse [78], la spintronique [79], la piézoélectricité [80] et l'optoélectronique [81]. De plus, il développe un nombre important de structure, à savoir qu'environ 80% des éléments du Tableau périodique peuvent se retrouver dans cette structure. C'est pour ces raisons les pérovskites ont beaucoup attiré l'attention des chercheurs.

2.2.1 Structure cristalline des péroveskites

Les pérovskites développe un nombre important de structures. La Figure 2.1 montre la cellule unitaire de la structure de la pérovskite ABX_3 . Le cation central du site B se lie à six anions du site X pour former un octaèdre BX_6 , et les cations du site A restent en position de coin. Ces octaèdres BX_6 sont reliés par le mode de partage des coins pour former une structure tridimensionnelle (3D), où les cations du site A occupent les cavités formées par quatre octaèdres BX_6 . En plus, il existe une autre structure pérovskite double proposé par Longo and Ward en 1961. Ce dernier peut être dérivé de la structure pérovskite simple. Le doublement de l'unité de formule de la structure pérovskite résulte la formule chimique $A_2BB'X_6$. Deux cations de type différents sont remplacés sur le site B. Compte tenu du large éventail de possibilités pour deux cations différents sur le site B, les doubles pérovskites offrent d'immenses possibilités en termes de chimie combinatoire [82]. Des exemples typiques de ce type de composés sont $Cs_2BiAgBr_6$ [83], $Cs_2SbAgCl_6$ [84]. Par conséquent, les dimensions de la cellule unitaire doublent dans les trois directions et la symétrie du groupe d'espace est abaissée de $Pm\bar{3}m$ à $Fm\bar{3}m$.

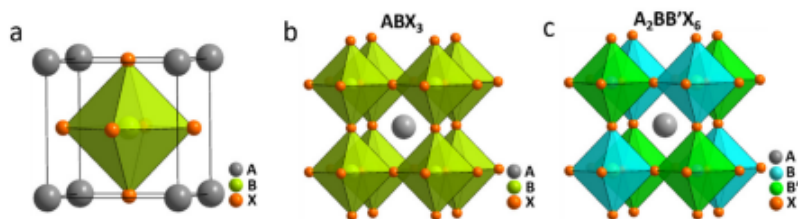


FIGURE 2.1 – Structure cristalline générale de la pérovskite, (a) cellule unitaire, (b) la structure de la pérovskite simple commune ABX_3 et (c) structure de la pérovskite double $A_2BB'X_6$ [82].

Récemment, le cation de site B dans la formule de pérovskite $A_2BB'X_6$ est remplacé par une vacance, ce qui donne une pérovskite à défaut variable ordonnée par une vacance avec la formule chimique A_2BX_6 . Cette structure présente des caractéristiques similaires aux pérovskites ABX_3 et la plupart d'entre elles possèdent une structure cubique. La structure de A_2BX_6 peut être considérée comme une anti-fluorite (K_2PtCl_6) avec un état d'oxydation du cation B +4 pour satisfaire la condition de neutralité de la charge totale [85]. Comme dans les pérovskites simples ABX_3 , les propriétés électroniques et autres propriétés connexes des variantes de la pérovskite dépendent largement des états électroniques des atomes B et X aux bords des bandes de valence et de conduction près du niveau de Fermi [86].

L'interaction des atomes du site B avec les légendes des halogénures fournit des lacunes optiques et la position des bandes électroniques [85, 87, 88, 89]. Malgré le fait que les états électroniques du cation A sont normalement très éloignés des états électroniques de frontière dans les variantes de double pérovskite A_2BX_6 , le changement du cation A de manière régulière peut modifier de manière significative leurs propriétés, telles que la bande interdite et les mobilités des porteurs [87].

Bien que ces propriétés structurales de doubles pérovskites étaient étudiées dans le passé, un grand nombre de matériaux alternatifs ont récemment été découverts et synthétisés pour étudier les différentes propriétés physiques plus pertinentes pour les applications électroniques, optiques et thermoélectriques. Parmi ces matériaux, on trouve, le site A occupe Rb , Cs , Ga , etc, le site B occupe Sn , Pb , Te , Ge , Zr , Hf , Se , Pd , etc, et le site X occupe très souvent I , Cl , Br .

Dans cette thèse, nous nous contenterons d'étudier la double pérovskite d'Hexabromopalladate (IV) de césium Cs_2PdBr_6 [90, 91].

2.3 Hexabromopalladate (IV) de césium Cs_2PdBr_6

2.3.1 Structure cristalline de Cs_2PdBr_6

Le Hexabromopalladate (IV) de césium Cs_2PdBr_6 est de nature de double pérovskite. Il a une structure cubique avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (N°.225) à température ambiante. Les cations de Césium de site A sont entourés de douze ions halogène et situé sur le site 8c de Wyckoff avec des coordonnées fractionnaires $(1/4,1/4,1/4)$. Les cations de Palladium de site B occupent les sommets du cube et sont situés au site 4a de Wyckoff et au coordonnées $(0,0,0)$, et les atomes de brome de site X sont situés au site 24e de Wyckoff et coordonnées fractionnaires $(x,0,0)$. La variable de x prend une valeur d'environ 0,2. Les paramètres de maille sont $a = b = c = 10.6212\text{\AA}$, les angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, et le volume égal à 1198.18\AA^3 [2]. Le Tableau 2.1 reprend les coordonnées atomiques pour cette structure qui est indiquée sur la Figure 2.2.

TABLE 2.1 – Données cristallographiques de Cs_2PdBr_6 .

Sites atomiques	Positions de Wyckoff	X	Y	Z	Occupation
Cs	8c	0.25	0.25	0.25	1
Pd	4a	0	0	0	1
Br	24e	0.2340	0	0	1

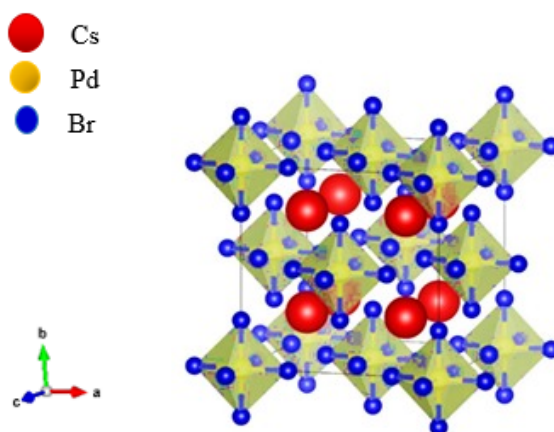


FIGURE 2.2 – Structure cristalline du composé Cs_2PdBr_6 .

2.3.2 Méthodes de synthèses

Nous distinguerons dans cette partie les méthodes de synthèse suivant Sakai et al. [2] et Zhou et al. [92]. La formation de monocristaux et les voies chimiques qui permettent l'obtention des couches minces.

2.3.2.1 Synthèse de Cs_2PdBr_6

Le Cs_2PdBr_6 a été synthétisé pour la première fois en 2017, par Sakai et al. [2]. Le monocristau (Figure 2.3) a été préparé par des processus de réaction séquentielle dans une solution aqueuse d'acide bromhydrique (HBr). 2M de $CsBr$ et 1M de PdBr ont été dissous dans 5 mL de solution aqueuse de HBr dans une étuve à 85 °C pendant 5 min. Lorsque les précurseurs ont été complètement dissus pour former une solution claire dans HBr, 10 vol% de diméthylsulfoxyde (DMSO) pour HBr a été ajouté dans la solution chaude de précurseurs à 120 °C sur la plaque chauffante. Par l'ajout de DMSO dans la solution, un précipité de cristaux noirs de Cs_2PdBr_6 à été produit, et celle-ci a été refroidie à la température ambiante. Les cristaux ont été lavés avec le toluène et de l'eau à plusieurs reprises. Les cristaux ont été séchés sur une plaque chauffante sous la hotte à 60 °C pendant 15 à 20 minutes, puis ils ont été séchés dans le four à 100 °C pendant une nuit.

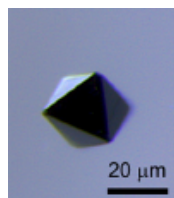


FIGURE 2.3 – Image au microscope optique d'un monocristal de composé Cs_2PdBr_6 .

2.3.2.2 Préparation du film mince

La fabrication d'un film mince de Cs_2PdBr_6 a été préparée à partir de la solution de monocristaux dissous dans le solvant diméthylformamide (DMF). La solution à été maintenue sur la plaque chauffante à 150 °C pendant cinq minutes, dont le but de dissoudre les monocristaux. Le substrat de verre revêtu d'Indium Tin Oxide (ITO) et de verre simple ont été lavés avec de l'Hellmanex à 2% dans l'eau, l'eau désionisée et de l'iso propanol dans un bain de sonication pendant 10 min avec chaque solvant. Les dernières traces organiques ont été éliminées par un nettoyage au plasma d'oxygène pendant 10 min. Les substrats ont été chauffés à 120 °C sur la plaque chauffante afin de réaliser un film uniforme. La solution a été appliquée sur le substrat

ITO pour la mesure de J-V et sur le substrat en verre pour la mesure photo-physique par un procédé de revêtement par centrifugation à 2000 tr/min pendant 45 seconds dans des conditions de faible humidité (15 à 20% à 20 °C) avec un parachute à air comprimé sec dans la boîte sèche. Les films séchés ont été traités à 150 °C pendant 15 minutes dans une boîte sèche. L'épaisseur finale des films était d'environ 800 nm. Enfin, 100 nm de couche de contact en Ag métallique ont été déposés sur le film de Cs_2PdBr_6 en tant que contre-électrode par évaporation thermique pour la mesure du J-V [2].

Zhou et al. [92] ont été synthétisés le composé NCs- Cs_2PdBr_6 selon deux étapes : microcristaux et nanocristaux (NCs) de Cs_2PdBr_6 par une méthode antisolvant à température ambiante.

2.3.2.3 Synthèse de microcristaux de Cs_2PdBr_6

La synthèse de microcristaux a été préparée suivant la procédure de Sakai et al. [2] avec une légère modification des conditions de synthèse. D'abord, dans un ballon à fond rond, le bromure de césium solide ($CsBr$: 0.851 g, 4 mmol) et bromure de palladium ($PdBr_2$: 0.532 g, 2 mmol) ont été dissous dans l'acide bromhydrique (HBr : 10 mL, 48% en poids) à une température de 85 °C pendant 5 minutes. Ensuite, la solution de précurseur a été chauffée à 120 °C pour former une solution claire. Après cela, 10 vol% de diméthylsulfoxyde (DMSO), pour HBr ont été ajoutés dans la solution de précurseur chaude, et des microcristaux noirs de Cs_2PdBr_6 ont été précipités de la solution de précurseur immédiatement. Les cristaux ont été filtrés lorsque la solution était chaude, puis lavés à l'eau plusieurs fois, et enfin séchés dans un four à 70 °C pendant 1 heure.

2.3.2.4 Synthèse de nanocristaux de Cs_2PdBr_6 (NCs)

Dans une réaction typique, 10 mg de poudre de microcristaux de Cs_2PdBr_6 ont été dissous dans 2 mL de diméthylformamide (DMF) à 130 °C pour former la solution de précurseur. Après refroidissement à température ambiante, 200 μ L de solution de précurseur ont été rapidement injectés dans l'acide propanoïque sous agitation vigoureuse. Ensuite, une solution de nanocristaux colloïdale noire cendrée a été obtenue en quelques secondes. Notez que les NCs obtenus peuvent être utilisés directement pour des caractérisations ultérieures sans aucun traitement de purification post-centrifuge, ce qui indique le rendement élevé des petites nanoparticules. Pour recueillir les poudres de nanocristaux de Cs_2PdBr_6 , la solution de suspension a été centrifugée à 7000 tr/min pendant 3 minutes, puis séchée à 70 °C pendant 1 heure.

2.3.2.5 Fabrication de la couche mince de Cs_2PdBr_6

Les films minces de NCs de Cs_2PdBr_6 ont été fabriqués par un procédé de coulée par centrifugation. Les substrats Fluorine Tin Oxide (FTO) ont été nettoyés par sonication successivement dans l'eau dés-ionisée, de l'alcool et de l'acétone, chacun pendant 10 minutes. Avant le processus de moulage par centrifugation, le substrat FTO a été découpé en tranches d'environ 1 cm x 3 cm, et placé dans un tube à centrifuger de 10 ml avec la face conductrice vers le bas. La solution colloïdale NC Cs_2PdBr_6 dans l'acide propanoïque a ensuite été ajoutée dans le tube de centrifugation avant l'être centrifugée à 7000 tr/min pendant 3 min. Les films minces ainsi préparés, d'une épaisseur de ~ 700 nm, ont été séchés à $70^\circ C$ pour évaporer complètement le solvant résiduel lors des tests préalables. Pour la préparation de films minces de microcristaux, une solutions de précurseur (10mg/ml) obtenue par dissolution de cristaux en vrac dans DMF a été appliquée par centrifugation sur des verres FTO qui ont ensuite été recuits à $150^\circ C$ pendant 15 minutes dans une boîte sèche [92].

2.3.3 Stabilité structurelle

Sakai et al. [2] ont fait l'examen de stabilité à l'humidité. Ils ont été immergés les monocristaux de Cs_2PdBr_6 dans l'eau distillée pendant 10 minutes à température ambiante ($25^\circ C$). La morphologie des monocristaux a été obtenue par microscope optique. Les diagrammes XRD de la poudre avant et après le test ont été mesurés par un diffractomètre de poudre Panalytical X'pert à température ambiante. Tandis que Zho et all. [92] ont étudiés expérimentalement la stabilité structurelle à long terme du NC- Cs_2PdBr_6 selon l'examination de la résistance à l'humidité, à la lumière, et à la chaleur à l'aide de Diffraction des Rayons X (XRD).

Pour le test d'humidité, ils ont placé le film NC- Cs_2PdBr_6 dans une boîte en téflon scellée dans l'obscurité à température ambiante et le fond a été rempli d'une solution saturée de $Mg(NO_3)_2$ pour maintenir une humidité moyenne de 70 % dans toute la boîte. Le deuxième test est pour la stabilité, la poudre été placée dans un four sec à $120^\circ C$. Finalement, la stabilité à la lumière a été réalisée sous un éclairage constant (source de lumière LED, 100 mW cm^{-2}) à une environnement $25^\circ C$.

Selon ces expériences, les résultats confirment la théorie. Le diagramme de diffraction des rayons X prouve la nature de structure cubique avec le groupe spatial $Fm\bar{3}m N^\circ 225$. La dimension de cellule unitaire est de 1.06 nm ($a=b=c$). La stabilité de NC- Cs_2PdBr_6 dans des conditions constantes d'éclairage, de chaleur et d'humidité.

2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de modélisation de la mécanique quantique utilisée en physique et en chimie pour étudier la structure électronique des systèmes à plusieurs corps, en particulier les atomes, les molécules et les phases condensées. Son objectif est la compréhension quantitative des propriétés des matériaux à partir des lois fondamentales de la mécanique quantique [93].

2.4.1 Équation de Schrödinger

Généralement, un solide est un ensemble de particules, où les particules sont constituées d'électrons et d'un noyau en interaction électronique. En 1925, le physicien Autrichien Erwin Schrödinger a formulé l'équation de Schrödinger qui décrit comment les états quantiques du système physique évoluent dans le temps. Il est donné par l'équation :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

\hat{H} est l'opérateur Hamiltonien dont la valeur propre est l'énergie E du système, ψ sa fonction d'onde propre, cette fonction d'onde dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent (Noyaux et électrons). L'hamiltonien H associé à un système à plusieurs particules est défini par la somme de l'énergie cinétique des noyaux et des électrons, terme d'attraction électrons-noyaux, la répulsion électron-électron et la répulsion noyaux-noyaux, il est donné par l'équation suivante

$$\hat{H}_{Total} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (2.2)$$

Notons que les expressions de :

— T_n est l'énergie cinétique des N noyaux de masse M_k ,

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_k^N \Delta_k \quad (2.3)$$

— T_e est l'énergie cinétique des n électrons de masse m_e ,

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i \quad (2.4)$$

— V_{e-n} est l'énergie potentielle d'attraction noyau-électron,

$$V_{n-e} = -\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k e^2}{R_{ki}} \quad (2.5)$$

— V_{e-e} est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,

$$V_{e-e} = \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

— V_{n-n} est l'énergie potentielle répulsive entre les noyaux,

$$V_{n-n} = \sum_{k>l}^N \frac{Z_k Z_l e^2}{R_{kl}} \quad (2.7)$$

Tel que \hbar est la constante de Planck réduite, e est la charge de l'électron, r_{ij} la distance entre l'électron i et l'électron j , R_{kl} la distance entre les centres des noyaux k et l , et Z_k, Z_l sont les nombres atomiques des noyaux k et l .

Alors, l'opérateur Hamiltonien correspondant à cette énergie totale est :

$$\hat{H}_{Total} = -\frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_k \Delta_k - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k e^2}{R_{ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k>l}^N \frac{Z_k Z_l e^2}{R_{kl}} \quad (2.8)$$

Le but ultime de la plupart des approches en physique du solide et en chimie quantique est la solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps et non relativiste. La forme de l'hamiltonien est très compliquée et impossible à résoudre lors de son application à des systèmes réels incluant un grand nombre de particules (atomes et électrons). C'est pour cette raison, il est nécessaire d'utiliser des approches simplificatrices.

2.4.2 Approximation de base

2.4.2.1 Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (1927)

En 1927, Born et opperheimer [94] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation 2.1, en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde. Cette approximation est basée sur le fait que la masse du noyau est nettement plus important que celle des électrons (environ 1800 fois). Ces derniers se déplacent beaucoup plus rapidement que les premiers. Ainsi la vitesse des noyaux peut être négligée devant celle des électrons. Dans ce contexte, leur énergie cinétique \hat{T}_{e-n} peut être négligée dans un premier temps et leur énergie potentielle répulsive \hat{V}_{n-n} devient une constante. Selon cette approximation, l'hamiltonien du système se réduit à :

$$\hat{H}_{Total} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.9)$$

Cela permet d'éliminer tous les termes hamiltoniens impliquant les noyaux. Cependant, cette approximation seule n'est pas suffisante pour résoudre l'équation de Schrödinger en raison de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée avec l'approximation de Hartree.

2.4.2.2 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation a proposée par Hartree [95] en 1928. Il consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créée par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créée par les autres électrons et noyaux. De ce fait, Hartree considère la fonction d'onde multi-électronique comme le produit des fonctions à particule unique (monoélectron). Ainsi, l'approximation de Hartree est une approximation de champ moyen qui remplace le problème compliqué des corps multiples par des problèmes simples dans un potentiel de champ moyen [96]. La fonction d'onde du système s'écrit comme suit :

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3)\dots\psi_N(r_N) \quad (2.10)$$

Cependant, comme l'électron est un fermion, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques, ce qui est négligé par l'approximation de Hartree. Pour corriger cela, le principe d'exclusion de Pauli est pris en compte dans l'approximation de Hartree-Fock [97, 98, 99, 100]. Dans cette approximation, la fonction d'onde multi-électronique est exprimée comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde mono-électroniques Ψ_i .

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(x_1) & \Psi_2(x_1) & \cdots & \Psi_3(x_1) \\ \Psi_1(x_2) & \Psi_2(x_2) & \cdots & \Psi_3(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(x_N) & \Psi_2(x_N) & \cdots & \Psi_3(x_N) \end{vmatrix}$$

Sachant que $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est une constante de normalisation.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Elle ne peut donc traiter que des systèmes comportant peu d'électrons, comme les petites molécules [101]. Elle ne prend pas en compte les effets des corrélations électroniques, tandis que le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile à appliquer. En effet, l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendu que celui couvert par un déterminant de Slater. Néanmoins, on montre que l'on s'approche progressivement de l'état fondamental en l'écrivant comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait ce calcul très lourd d'un point de vue numérique. Pour cette raison, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui simplifie les calculs, est souvent utilisée.

2.4.3 Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité

En matière condensée, les approches directes sur la fonction d'onde ne sont plus guère utilisées. En revanche, une voie de recherche permis des avancées significatives. Cette vois adoptée consiste à réduire le nombre de degrés de liberté du problème sans toucher à l'hamiltonien de départ. C'est la philosophie des techniques Ab-initio basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) dont le but est la détermination des différentes propriétés de l'état fondamental d'un système quantique en utilisant sa densité électronique ρ qui ne dépend que de trois variables.

La théorie fonctionnelle de la densité est basée sur le fait que l'énergie totale d'un système quelconque est une fonctionnelle de la densité de charge électronique $\rho(r)$. Cela veut dire que pour trouver l'énergie de l'état fondamental, on est amené à varier la densité électronique au sein d'un cycle auto-cohérent (en anglais : Self Consistent Cycle) pour minimiser l'énergie totale en vertu du principe variationnelle. Le concept d'une énergie totale fonctionnelle de la densité à été introduit pour la première fois par Thomas (1926) et Fermi (1928). Cette étape a été suivie d'un pas historique accompli principalement par le théoricien Walter Kohn [102, 103] et qui lui a valu le prix Nobel de chimie en 1998 avec John Pople.

2.4.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Hohenberg et Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontré par Hohenberg et Kohn [104].

Théoreme 1 : *L'énergie totale d'un système électronique à l'état fondamental est une fonctionnelle universelle de la densité électronique ρ .*

$$E = E(\rho) \quad (2.11)$$

Ce théorème est la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui explique l'appellation donnée à cette théorie. Hohenberg et Kohn expriment cette fonctionnelle comme suit :

$$E(\rho) = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F_{HK}(\rho) \quad (2.12)$$

Où F_{HK} représente la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn et V_{ext} le potentiel externe agissant

sur ces particules.

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn est un principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique. Ce théorème stipule que la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel et il s'énonce de la manière suivante :

Théoreme 2 : *L'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la valeur exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$.*

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.13)$$

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne fournit pas une expression bien définie de cette fonctionnelle $E(\rho)$.

2.4.3.2 Équations de Kohn et Sham

Le théorème de Kohn et Sham [105] permet de ramener le traitement d'un système de N électrons en interaction à un système fictif d'électrons sans interaction mutuelle ($V_{e-e} = 0$), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales Ψ_i des électrons et dont la densité électronique est la même que celle du système réel d'électrons en interaction. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de l'équation dite de Kohn-Sham, qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel réel dans lequel se déplacent des quasi-particules [105, 106].

Walter Kohn et Lu Sham ont montré que la densité réelle est donnée par la solution auto consistante de l'ensemble des équations à une seule particule de type Schrödinger, appelées les équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (2.14)$$

$$\rho(r) = \sum |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.15)$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_{XC}(r) + V_H(r) \quad (2.16)$$

Où $V_{ext}(r)$ est le potentiel externe créé par les noyaux, $V_{XC}(r)$ est le potentiel de l'énergie d'échange-corrélation, et $V_H(r)$ est le potentiel classique de Hartree donnés par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (2.17)$$

$$V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} dr' \quad (2.18)$$

Par conséquent, l'énergie totale du système est obtenue en résolvant les équations de Kohn-Sham avec l'équation suivante :

$$E(r) = \sum \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r) \cdot \rho(r')}{|r - r'|} . dr . dr' + E_{XC}(\rho) . \int V_{XC}(r) \rho(r) dr \quad (2.19)$$

Notons que l'équation 2.14 est similaire à l'équation de Schrödinger, mais ce n'est qu'une équivalence, car en particulier, les valeurs propres de l'équation de Kohn-Sham sont des paramètres vibrationnels purs et ne représentent donc pas fortement les énergies propres du système et les vecteurs propres ne sont pas les fonctions d'ondes électroniques réelles.

2.4.3.3 Approximation de la corrélation d'échange dans la DFT

La théorie DFT est au niveau des équations de Kohn et Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système à N électrons en interaction. La seule ambiguïté dans cette approche est le terme de la corrélation d'échange E_{XC} . La complexité formelle de ce terme rend difficile la résolution des équations de Kohn-Sham. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Afin de permettre la résolution des équations de Kohn-Sham, trois classes de fonctionnelles sont disponibles. La première fonctionnelle propre DFT, proposée dans ce sens est l'approximation de la densité locale (LDA) [107]. Elle a été proposée dans le document original de Kohn-Sham en 1965, mais la philosophie était déjà présentée dans la théorie de Thomas-Fermi-Dirac [108]. D'autres approximations ont par la suite été proposées afin d'améliorer le traitement de l'échange-corrélation proposé au niveau de LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prises en compte de la non-homogénéité, comme dans les approximations du gradient généralisé (Gradient Generalized Approximation GGA), et la TB-mBJ.

a) Approximation par gradient généralisée (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité

électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogènes et de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation)[109, 110], parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale l'énergie d'échange corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \cdot \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \cdot d\vec{r} \quad (2.20)$$

Dans laquelle $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation dépendant de la densité électronique et de son gradient.

L'introduction de ces fonctionnalités de type GGA a conduit à l'utilisation généralisée de la DFT au sein de la communauté chimique dans les années 1990. L'utilisation de la fonction de type GGA augmente significativement la précision des calculs par rapport à la description fournie par la LDA, notamment pour l'énergie de liaison des molécules. Les fonctions de type GGA fournissent également une meilleure description des volumes d'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés par rapport au LDA.

La GGA est donné par différentes version ; WC (Wu-Cohen)[111] et EV (Engel Vosko) [112], et la plus utilisées actuellement en physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [113] et qui ont été utilisés dans cette étude.

b) Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha [114] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA et GGA. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans Physical Review Letters, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [115], qui a été implémentée dernièrement dans le code WIEN2k. Tran et Blaha [116] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé (PEO). Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées [117]. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de

leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnels hybrides [118, 119, 120, 121, 122]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{6}}\sqrt{\frac{t_{\alpha}(r)}{\rho_{\alpha}(r)}} \quad (2.21)$$

Sachant que $\rho_{\alpha}(r)$ est la densité des électrons, $t_{\alpha}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique, $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [123] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créée par le trou d'échange. Avec :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}}(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2}x_{\sigma}(r)e^{-x_{\sigma}(r)}) \quad (2.22)$$

Tandis que le terme $b_{\sigma}(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivant :

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^8(r)e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right]^3 \quad (2.23)$$

L'indice σ est la notation de spin.

2.4.3.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Dans cette partie, nous aborderons les méthodes les plus populaires pour résoudre les équations de Kohn-Sham, à savoir la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) et la méthode du pseudopotentiel.

a) Onde Plane Augmentée Linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW : Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) est l'une des méthodes les plus précises. La méthode FP-LAPW développée par Andersen est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) développée par Slater [124, 125, 126, 127]. Cette méthode est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham. En 1937 Slater [128] introduisit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Schrödinger à un électron. Pour faciliter cette tâche, Slater considère le cristal comme un ensemble de régions atomiques séparées par des espaces vides (régions interstitielles) (voir Figure 2.4).

- Région I : Correspond à des sphères atomiques non superposées (A et B) de rayon RMT (MT=Muffin-Tin), où une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angu-

lares sont utilisées.

- Région II : La région interstitielle entre les sphères, qui peut être décrite par des expansions d'ondes planes.

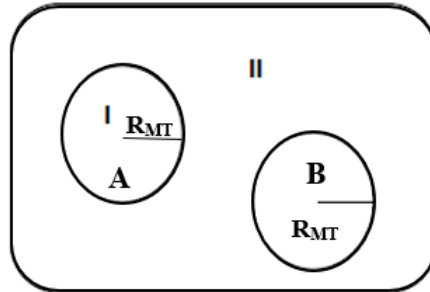


FIGURE 2.4 – Illustration schématique de deux sphères atomiques A et B de rayon R_{MT} (région I) et de la région interstitielle entre les sphères (région II).

La convergence de cette base est contrôlée par le paramètre de coupure " $R_{MT} \times K_{max}$ ", qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de Muffin-Tin et de l'énergie de coupure de la base du plan d'onde.

Cette méthode permet de considérer un potentiel réaliste (FP = Full-Potential), qui n'est pas limité à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudopotentiels, les électrons du noyau sont inclus dans les calculs. Cela permet d'obtenir une description correcte des fonctions d'onde à proximité du noyau. Cette méthode est la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul.

b) Méthode des pseudopotentiels

Une base d'ondes planes nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire le système. Une façon de réduire la base est de retirer les ondes dont l'énergie cinétique est supérieure en valeur absolue à une certaine énergie, que l'on appelle " E_{cut-of} ". Cette base, bien que réduite, n'est cependant pas bien adaptée car un très grand nombre d'ondes planes sont encore nécessaires pour décrire correctement les orbitales fortement liées des électrons du noyau.

Les éléments comportant peu d'électrons nécessitent peu d'ondes planes, tandis que les éléments lourds ou les métaux de transition exigeront des ressources informatiques extrêmement puissantes. Cependant, dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques. Les électrons du noyau sont donc regroupés avec les noyaux : cette approximation est appelée approximation du noyau gelé, un pseudopotentiel est alors introduit [129].

Phillips et Kleiman ont établi les premiers pseudopotentiels en 1958. Les pseudopotentiels actuellement utilisés sont déterminés à partir de calculs "tout électron", ce qui rend la méthode plus précise [130, 131]. Les pseudopotentiels associés à des énergies de coupure élevées sont dits "Hard" par rapport à ceux dits "Soft". En 1990, David Vanderbilt [132] a introduit une nouvelle approche. Il a développé une base de forme d'onde plus petite que ces pseudopotentiels traditionnels, avec des énergies de coupure encore plus basses, appelées "ultra-doux". Cela a permis de considérer des systèmes plus complexes [133]. Bien que, Peter Blöchl développa en 1994 l'algorithme PAW [134]. Il a combiné les principes des méthodes à base de pseudopotentiels et à base d'onde plane augmentée linéarisée (LAPW) [135]. Cette méthode permet de décrire de manière plus correcte des zones proches des atomes où les fonctions d'ondes varient fortement. La taille de la base d'ondes planes est équivalente à celles des pseudo-potentiels ultra softs, mais nous avons de plus accès à la "vraie" densité électronique du système. La méthode PAW est donc a priori aussi précise qu'une méthode "tous électrons". En résumé que cette méthode des pseudo-potentiels est extrêmement précise, et raisonnablement rapide pour la modélisation des matériaux [135].

2.4.4 Code de calcul

L'ensemble des calculs présentés dans ce travail ont été réalisés en utilisant les deux outils de calcul de DFT : Quantum ESPRESSO, et WIEN2k.

2.4.4.1 Code Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO [74] est une suite intégrée de codes informatiques pour les calculs de structure électronique et la modélisation des matériaux.



L'acronyme ESPRESSO signifie opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization. Il est librement accessible aux chercheurs du monde entier selon les termes de la licence publique générale GNU.

Quantum ESPRESSO met en œuvre une variété des méthodes et d'algorithmes visant à une modélisation chimiquement réaliste des matériaux à partir de l'échelle nanométrique, basée sur la résolution du problème de la théorie de la fonction de la densité (DFT) [136, 137], en

utilisant un ensemble de base d'ondes planes (PWs) et des pseudopotentiels (PPs) [138] pour représenter les interactions électron-ion.

Les codes sont construits autour de l'utilisation de conditions limites périodiques, ce qui permet un traitement direct des systèmes cristallins infinis, et une convergence efficace vers la limite thermodynamique pour les systèmes aperiodiques mais étendus, tels que les liquides ou les matériaux amorphes.

Les systèmes finis sont également traités à l'aide de supercellules ; si nécessaire, des conditions au limites ouvertes peuvent être utilisées par le biais de la méthode densité-contrecharge [139]. Quantum ESPRESSO peut donc être utilisé pour toute structure cristalline ou supercellule, et pour les métaux comme pour les isolants.

Les noyaux atomiques peuvent être décrits par des PP séparables [140], des PP conservant la norme (NC : Norm-Conserving) [141], des PP ultra-doux (US : Ultra-Soft) [142] ou des ensembles d'ondes augmentées par projecteur (PAW : Projector-Augmented Wave)[134].

a) Paquets de Quantum ESPRESSO

La distribution complète de Quantum ESPRESSO est assez large. La version de Quantum ESPRESSO comprend des milliers de lignes de code Fortran, code C, et code de langage de commande de l'outil (Tcl : Tool Command Language), ainsi que des parties de bibliothèques externes telles que FFTW, BLAS, LAPACK et la boîte à outils externe iotk [143] et fonctionne sous système d'exploitation Linux. Avec une base de code aussi importante, la modularisation devient nécessaire. Quantum ESPRESSO est actuellement divisé en plusieurs exécutable, effectuant différents types de calculs, bien que certains d'entre eux aient des fonctionnalités qui se chevauchent. Typiquement, il y a un seul ensemble de fonctions/sous-routines ou un seul module Fortran 90 qui réalise chaque tâche spécifique (par exemple, les diagonalisations de matrices, ou les mises à jour de potentiel), mais il existe encore d'importantes exceptions à cette règle, reflétant l'origine différente et les styles différents des composants originaux.

Quantum ESPRESSO a en fait été construit à partir de la fusion et de la ré-ingénierie de différents paquets. Nous avons décrit brièvement les composants principaux.

- PWscf :

PWscf met en œuvre une approche itérative pour atteindre l'auto-consistance, en utilisant à chaque étape des techniques de diagonalisation itérative, dans le cadre de la méthode du pseudopotentiel à ondes planes. Une première version de PWscf est décrite dans [144].

Les deux PP séparables NC et US sont implémentés ; récemment, la méthode d'onde aug-

mentée par projecteur [134] a été ajoutée. Dans le cas des PPs US, les fonctions d'onde électroniques peuvent être rendues plus lisses au prix de l'augmentation de leur module carré avec des contributions supplémentaires pour récupérer les densités de charge physiques réelles.

PWscf peut utiliser les fonctions d'échange-corrélation LDA et GGA bien établies, y compris la polarisation de spin et peut traiter le magnétisme non colinéaire [145, 146] ou par des interactions magnétiques complexes. L'auto-consistance est obtenue par la méthode de Broyden modifiée [147]. L'échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB) peut être effectué en utilisant des k points spéciaux [148, 149] fournis en entrée ou ceux calculés automatiquement à partir d'une grille uniforme. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour réduire les coûts de calcul, en limitant l'échantillonnage de la ZB au seul coin irréductible.

- PHonon :

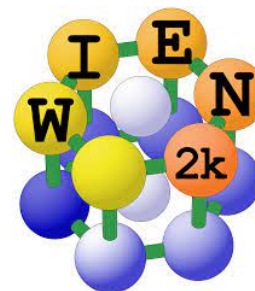
Le paquet PHonon met en œuvre la théorie de perturbation de densité fonctionnelle (DFPT) [150, 151] pour le calcul des dérivées de deuxième et troisième ordre de l'énergie par rapport aux déplacements atomiques et aux champs électriques. Les fonctions avancées de ce paquet comprennent le calcul des dérivés énergétiques du troisième ordre et des coefficients d'interaction électron-phonon ou phonon-phonon. Les interactions électron-phonon sont calculées directement à partir de la réponse du potentiel auto-consistant à une distorsion du réseau.

Par suite, on peut mettre en place les étapes nécessaires de chaque calcul sur le code Quantum ESPRESSO.

1. Préparation du fichier d'entrée (case.in) qui contient tous les détails de la structure, tel que les paramètres de maille (celldem), l'énergie de coupure (ecutrho), les pseudo-potentiels utilisés ainsi leur type, l'approximation (LDA ou GGA), les positions et les masses atomiques de chaque élément, les méthodes de calcul de la densité électronique, et finalement les vecteurs d'ondes k de la première zone de Brillouin.
2. Nous accomplissons un calcul afin de déterminer l'influence de l'énergie de coupure, et l'échantillonnage de la zone de Brillouin, sur la précision et la fiabilité des résultats.
3. Afin de déterminer les paramètres du réseau optimisés et la phase la plus stable. Nous avons effectué un calcul de l'énergie totale du système pour des paramètres fixés par leurs valeurs expérimentales. Ensuite, nous avons laissé la structure se relaxer totalement jusqu'à un état d'énergie minimale. Tout ça, à l'aide de PWscf.
4. À la fin du calcul auto-cohérent SCF, on peut déterminer plusieurs propriétés, parmi lesquelles ; propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés optiques, les propriétés élastiques, thermodynamiques, et thermoélectriques...etc.

2.4.4.2 Code WIEN2k

Le code WIEN2k permet d'effectuer des calculs de structure électronique de solides en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [75].



Il est constitué de plusieurs sous programmes indépendants en langage FORTRAN liés par le script C-Shell et nécessite un système d'exploitation de type UNIX .

La procédure de calcul passe par trois étapes :

1. La préparation du cycle auto-cohérent (SCF) appelé l'initialisation :

Nous avons générés le fichier d'entrée principale pour tous les programmes suivants "case.struct". Ce fichier contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions, et le nombre atomique de tous les éléments, le type de réseau, le groupe d'espace, et les rayons des sphères muffin-tin. Cette procédure de calcul exécutera plusieurs étapes automatiquement :

- a)- La vérification de non chevauchement des sphères muffin-tin donne les distances des plus proches voisins par le programme NN;
- b)- Le choix du potentiel d'échange de corrélation, l'énergie qui sépare les états de valence et les états centraux (énergie de coupure), les densités atomiques et la sélection de type de potentiel. Cela se fait avec le programme LSTART;
- c)- La vérification et la génération des opérateurs de symétrie du groupe spatial, la détermination du groupe de points des sites atomiques individuels à l'aide du programme x SYMMETRY.
- d)- La génération des k-points de la maille dans toute la zone de Brillouin, grâce au programme KGEN.
- e)- La génération de la densité de charge de départ par superposition des densités atomique générées dans LSTART, au moyen de programme DSTART.
- f)- La détermination du point et les groupes d'espace pour la structure donnée par SGROUPE.

2. Cycle du calcul auto-cohérent (SCF) :

Le cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ceci s'inscrit avec l'ensemble des sous programmes suivantes.

-
- a)- La génération des différences de potentiels à partir de la densité électronique par le programme LAPW0 ;
 - b)- Le calcul des valeurs et les vecteurs propres par le programme LAPW1 ;
 - c)- La détermination de la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi par le programme LAPW2, ainsi que la densité de charge des états de cœur à l'aide du programme LCORE ;
 - d)- Le mixage de la densité de charge calculée dans le cycle avec la densité de charge du cycle précédent suivant la procédure de Pratt ou Broyden par le programme MIXER ;
3. Le calcul des propriétés :
- À partir du calcul auto-cohérent, il est possible de déterminer diverses propriétés physiques (structurelle, électronique, optique, thermoélectrique, élastique,....etc), à l'aide des programmes suivants :
- a)- Détermination de volume à l'équilibre ainsi que le module de compressibilité et sa dérivée par l'équation de Murnaghan, et cela se fait par le programme xOPTIMIZE ;
 - b)- Le calcul des densités d'états totales et partielles par le programme TETRA ;
 - c)- La construction de la structure de bande à partir des valeurs propres générées par LAPW1, à l'aide du programme SPAGHETTI ;

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la Figure 2.5.

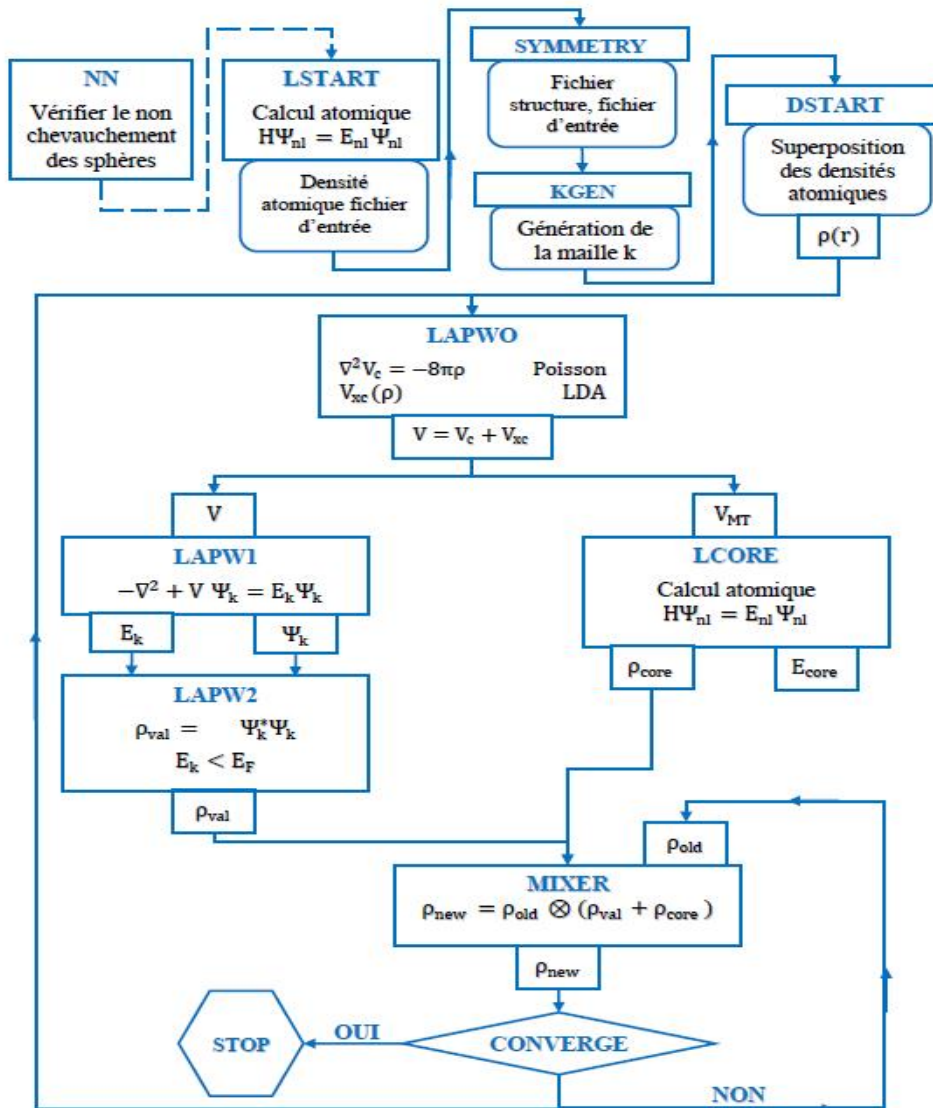


FIGURE 2.5 – Organigramme des programmes du code WIEN2k.

2.4.4.3 BoltzTraP

Primordialement, le package BoltzTraP [152] contient les programmes de "Boltzmann Transport Properties" pour calculer les coefficients de transport semi-classiques d'un matériau à partir de propriété telle que la structure de bande d'un matériau. Le programme a été initialement interfacé avec le code WIEN2k, mais peut facilement être interfacé avec d'autres codes comme VASP, ABINIT, et Quantum ESPRESSO. BoltzTraP est considéré comme le premier programme qui a fourni une méthode numériquement stable et efficace pour obtenir des représentations analytiques des énergies des quasi-particules. Il a été largement adopté pour l'application de l'équation de transport de Boltzmann à des domaines aussi divers que les supraconducteurs [153], les conducteurs transparents, et la thermoélectricité [154].

En ce qui concerne les formats d'entrée de calcul ; pour VASP, seul les fichiers "vasprun.xml" est nécessaire, tandis que pour WIEN2K, les informations nécessaires sont lues dans "case.struct", "case.energy" et "case.scf", et pour Quantum ESPRESSO, nous avons besoin de la sortie du fichier nscf "nscf.out".

Finalement, dans le paragraphe suivant, on fera un rappel sur la théorie de transport semi-classique de Boltzmann.

La théorie de transport traite le flux des charges et le flux de chaleur qui passent à travers un matériau solide sous l'effet d'un champ externe (champ électrique et/ou gradient de température). Il existe deux approches pour un tel transport en état hors équilibre, à savoir la théorie de Green-Kubo [155] et la théorie de transport semi-classique de Boltzmann [156]. La première concerne les coefficients de transport de la fonction de corrélation du flux de courant ou de chaleur, la seconde considère les effets des diverses diffusions dans les mécanismes des propriétés de transport, en termes de temps de relaxation.

Afin d'écrire l'équation de Boltzmann, on considère la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ de l'espace des phases à une particule. Puis on se place à une échelle suffisamment grande pour que les inhomogénéités dues à la structure atomique s'effacent, et suffisamment petite pour que les variations des forces extérieures soient faibles. Alors, si les électrons ne subissent pas de chocs, leurs nombre dans l'élément de volume $d\Omega = d^3r d^3p$ se conserve, et en utilisant le théorème de Liouville on obtient :

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) = f\left(\vec{r} + \frac{\vec{p}}{m}dt, \vec{p} + \vec{F}dt, t + dt\right) \quad (2.24)$$

Si on prend compte la diffusion des électrons par les phonons, les impuretés,...etc, cette démonstration est incorrecte car pendant dt un certain nombre d'électrons entrent et sortent de $d\Omega$. On tient compte de cela en écrivant :

$$\frac{\partial f}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{p}, t) |_{coll} dt + f(\vec{r}, \vec{p}, t) = f\left(\vec{r} + \frac{\vec{p}}{m}dt, \vec{p} + \vec{F}dt, t + dt\right) \quad (2.25)$$

Sachant que, $\frac{\partial f}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{p}, t) |_{coll} dt$ est le terme qui décrit les collisions dans et hors de $d\Omega$. L'équation 2.25 peut s'écrire :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F} = \frac{\partial f}{\partial t} |_{coll} \quad (2.26)$$

C'est l'équation de Boltzmann.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présentés des généralités disponibles jusqu'à présent sur le matériau double pérovskite Hexabromopalladate (IV) de césium de point de vue leur structure cristalline, les différentes méthodes de synthèse ainsi que leurs stabilité suivant la littérature. Ce type de matériau halogénures sans plomb présentant des caractéristiques physiques attrayantes sont considérées comme l'une des alternatives les plus prometteuses pour surmonter les problèmes de toxicité et de stabilité des pérovskites halogénure de plomb qui a un impact sur la santé et l'environnement. Il suscite une grande curiosité de la part de la communauté scientifique. Vu cet intérêt, nous avons exposé les différentes méthodologies nécessaires pour l'étude théorique d'un système solide périodique à N corps et qui nous avons servi tout au long de cette thèse. En particulier, les méthodes ab-initio qui reposent sur la DFT implémentée dans les deux codes de simulation ; Quantum ESPRESSO et WIEN2K. Ces méthodes permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux ou elles anticipent sur de nouvelles propriétés inexplorées. C'est ce que nous montrerons dans les chapitres suivants en l'appliquant au composé que nous avons présenté précédemment afin d'extraire des nouvelles propriétés de cette famille de double pérovskite.

Étude DFT des propriétés Structurelles, Électroniques et Thermoélectriques du composé $Cs_2PdX(X = Br_2Be_2Te_2)$

3.1 Introduction

Depuis la découverte du nouveau type de double pérovskite d'Hexabromopalladate (IV) de césium Cs_2PdBr_6 qui présente d'excellentes propriétés en optoélectroniques, photovoltaïques, et en thermoélectriques à basse température [2, 3, 5]. Les chercheurs ont mené plusieurs efforts pour extraire et prouver les meilleures propriétés de ce matériau. Cependant, certaines questions restent sans réponse quant à la recherche d'un nouveau type de pérovskite à halogénure de palladium présentant d'excellentes propriétés thermoélectriques à haute température. Pour cette raison, nous sommes motivés pour rechercher d'autres éléments applicables à la thermoélectricité et ayant un impact moins dangereux sur l'environnement. Par conséquent, cette partie d'étude a été réalisée essentiellement pour connaître la possibilité de mettre en œuvre une application thermique sur l'industrie actuelle à travers la représentation de l'étude théorique des propriétés structurelles, électroniques et thermoélectriques de $Cs_2PdX(X = Br_2Be_2Te_2)$ lorsque quatre atomes de brome ont été remplacés par deux atomes de béryllium et deux atomes de tellurium à l'aide de calculs de premier principe. Le choix des atomes est basé sur le rôle positif que joue le tellure et le béryllium sur les propriétés thermoélectriques [157, 158]. La simulation de la structure de bande montre que le matériau présente une bande interdite directe et que les propriétés thermoélectriques sont améliorées, en particulier le facteur de mérite à haute température. En fait, cette étude révèle que le composé $Cs_2PdX(X = Br_2Be_2Te_2)$ est un candidat idéal pour les applications thermoélectriques.

3.2 Méthode de calcul

Les calculs actuels de cette partie sont implémentés dans la distribution Quantum ESPRESSO [74] basée sur la DFT [104]. Le paquet PWSCF (Plan-Wave Self-Consistent Field) a été utilisé pour obtenir les propriétés structurales et électroniques de Cs_2PdX ($X = Br_2Be_2Te_2$), ainsi que les propriétés thermoélectriques où nous utilisons le code BoltzTrap, qui est basé sur les équations de Boltzmann [152]. Au cours de notre calcul, les interactions électron-ion sont décrit à l'aide du pseudopotentiels PAW [134] et l'approximation du gradient généralisée (PBE-GGA) [109, 110]. Pour les atomes Cs , Pd , Br , Be , et Te nous avons utilisé le potentiel d'échange et corrélation relativiste non linéaire. Ainsi qu'une énergie de coupure au voisinage de 680 eV.

Les intégrations de la zone de Brillouin sont effectuées à l'aide de grilles de Monkhorst-Pack de points spéciaux $6 \times 4 \times 6$ pour calculer les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques. Les électrons $6s^1, 4d^{10}, 4s^2 3d^{10} 4p^5, 2s^2, 5s^2 4d^{10} 5p^4$ sont traités comme des électrons de valence pour le césium, le palladium, le brome, le béryllium, et le tellure, respectivement. En outre, les calculs des propriétés de transport sont effectués dans la gamme de température de 100 K - 2000 K. Tous les calculs présentés dans cette partie ont été obtenus en utilisant la maille unitaire primitive (Figure 3.1).

3.3 Stabilité structurale

Avant d'identifier les propriétés électroniques et thermoélectriques. La structure cristalline du nouveau matériau a été déterminée et optimisée. Ainsi, la structure cristalline de Cs_2PdX ($X = Br_2Be_2Te_2$) est présentée dans la Figure 3.1. La structure se cristallise dans la structure triclinique avec les constantes de réseau $a = 7.15 \text{ \AA}$, $b = 9.11 \text{ \AA}$, et $c = 7.66 \text{ \AA}$ qui sont obtenues en permettant à toutes les positions atomiques de se relaxer à un état d'énergie minimum. Les coordonnées atomiques fractionnaires sont données par $Cs_{(1)} : 1a(0, 25, 0, 25, 0, 25)$; $Cs_{(2)} : 1a(0, 75, 0, 75, 0, 75)$; $Pd : 1a(0, 00003, 0, 00003, 0, 99)$; $Br_{(1)} : 1a(0.82, 0.18, 0.18)$; $Br_{(2)} : 1a(0.18, 0.82, 0.82)$; $Be_{(1)} : 1a(0.32, 0.67, 0.32)$; $Be_{(2)} : 1a(0.67, 0.32, 0.67)$; $Te_{(1)} : 1a(0.34, 0.34, 0.66)$; $Te_{(2)} : 1a(0.66, 0.66, 0.34)$.

L'analyse de l'existence du composé est déterminée par l'énergie de formation qui s'est avérée être égale à - 26.99eV. Ce résultat montre qu'il correspond aux conditions nécessaires pour être synthétisé expérimentalement. De plus, il est plus proche de l'énergie de formation du composé Cs_2PdBr_6 [159]. La stabilité dynamique de ce composé est analysée par l'étude des propriétés des phonons montrées dans la Figure 3.2. Les densités d'états phononiques ne montrent qu'une petite partie négative, ce qui explique la nature stable de ce composé.

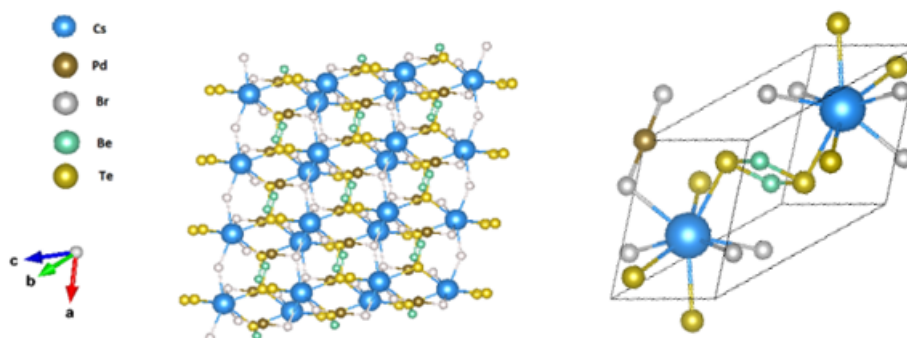


FIGURE 3.1 – Structure cristalline 3D et maille primitive de Cs_2PdX ($X = Br_2Be_2Te_2$).

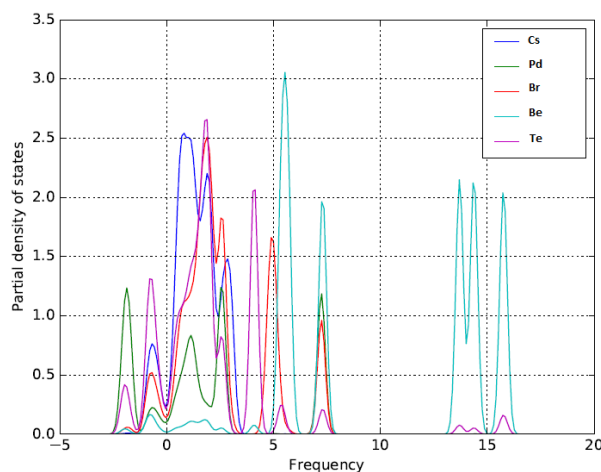


FIGURE 3.2 – Densité d'état des phonons.

3.4 Structure de bande et densité d'états

Afin de déterminer la nature de la structure de bande électronique, nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) sur la base des paramètres structuraux optimisés. En utilisant l'approximation du gradient généralisée à la théorie fonctionnelle de la densité (DFT/GGA) [113]. La structure de bande d'énergie de Cs_2PdX ($X = Br_2Be_2Te_2$) calculée a été réalisée avec les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin présentées sur la Figure 3.3. Le chemin k choisi pour cette série du composé est $\Gamma - U - Y - \Gamma - V - Z - R - \Gamma$. Les résultats obtenus indiquent que ce composé présente une bande interdite directe égale à 1,3 eV au point U favorable dans la gamme optimale [0.9 eV, 1.6 eV] des pérovskites sans plomb, où le niveau de Fermi est considéré comme une source d'énergie (voir Figure 3.3 - a). La bande interdite électronique est clairement améliorée et atteint la

valeur d'environ 1,93 eV lorsque la fonction hybride Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [160] est appliquée (voir Figure 3.3 - b). On observe que le composé Cs_2PdX ($X = Br_2Be_2Te_2$) reste un semi-conducteur avec une bande interdite directe.

En revanche, la première observation de la structure de bandes du composé parent Cs_2PdBr_6 a été effectuée par Sakai et al. [2]. Ils ont démontré la présence d'une bande interdite indirecte de 0,65 eV avec l'approche GGA ; sans aucune correction. Dont le but est corriger la sous-estimation de la bande interdite, Sakai et al. ont appliqué la fonctionnelle HSE hybride [160]. Ils ont montré que l'énergie de gap prend une valeur de 1.65 eV conformément avec les expériences réalisées par la photoluminescence. Cette dernière analyse, valide que la substitution avec le béryllium et le tellure s'accompagne d'une augmentation significative de l'énergie de gap sous les deux approximations.

De plus, à notre connaissance, aucun résultat de bande interdite n'a été cité précédemment pour ce nouveau composé. Par conséquent, les calculs actuels pourront avoir un impact significatif sur les futures références.

Une analyse détaillée de l'existence des bandes nécessite une corrélation entre l'énergie des bandes qui est élaborée par la densité totale et partielle. On peut clairement voir que l'état "p" du Cs démontre la contribution principale dans la bande de valence (BV) et il ne montre aucune contribution dans la bande de conduction (BC). La première région de la bande de valence est située entre [-10.86 eV, 0.13eV]. Cette région est entièrement constituée des orbitales "p" de Br et Te, ainsi que de l'orbitale "d" de Pd et "s" de Te avec une petite contribution de l'orbitale "p" de Be. Tandis que dans la BC [0.83 eV, 5 eV], une légère hybridation est montrée entre les orbitales "p" de Be et Te montrées dans la Figure 3.4.

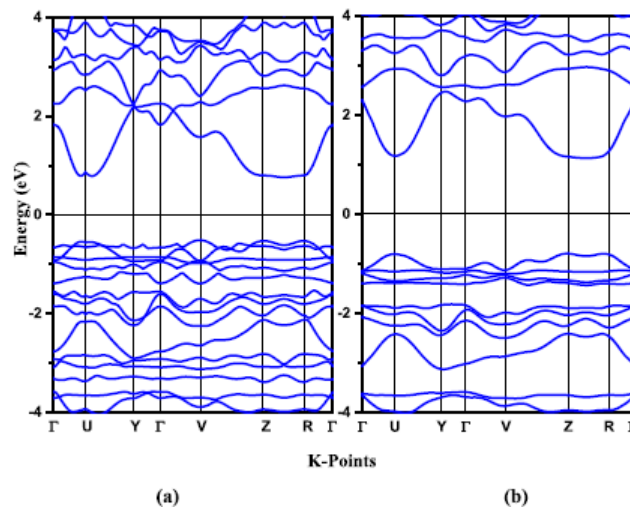


FIGURE 3.3 – Structure de bande électronique de Cs_2PdX ($X = Br_2Be_2Te_2$) dans le cadre de la DFT/GGA (a) et de la HSE (b).

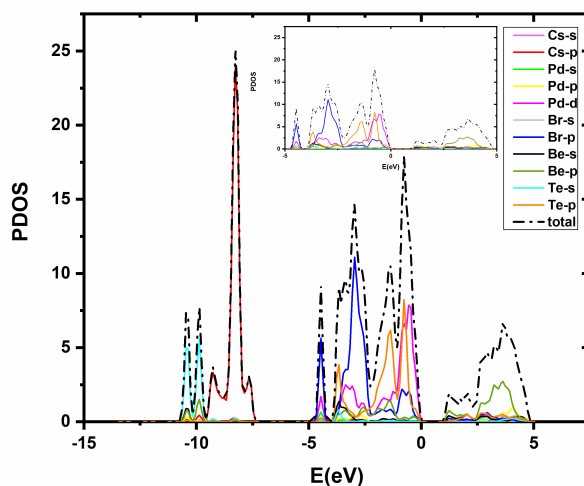


FIGURE 3.4 – Densité d'états (DOS) totale et partielle (PDOS) pour Cs_2PdX ($X = Br, Te$). Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV.

3.5 Propriétés thermoélectriques

Comme nous avons déjà mentionné dans le chapitre I, pour étudier le comportement thermoélectrique des composés, il est nécessaire de déterminer les coefficients de transport telles que le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et thermique qui sont liées aux temps de relaxation et qui sont toutes obtenues sur la base de l'interpolation de Fourier, en utilisant le code BoltzTrap [152].

La performance du matériau thermoélectrique pour un écart de température qui est donné par la quantité sans dimension, le facteur de mérite ZT décrit par [161] :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T; \quad (3.1)$$

où S , σ , κ et T représentent, respectivement, le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et la température absolue.

En outre, le coefficient de transport $\sigma_{\alpha\beta}$ de la conduction électrique est exprimé comme suit [162] :

$$\sigma^{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{\alpha\beta}(i, k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{\delta(\varepsilon)}; \quad (3.2)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, k) = e^2 \tau_{i,k} \nu_{\alpha}(i, \vec{k}) \nu_{\beta}(i, \vec{k}); \quad (3.3)$$

Ici, N représente le nombre de points k . $\sigma_{\alpha\beta}(i, k)$ illustre le tenseur de transport qui dépend de

temps de relaxation et $\nu_\beta(i, k)$ est la vitesse de groupe.

σ et S en fonction de la température absolue et du potentiel chimique sont illustrés sous la forme d'une fonction de distribution élaborée par les équations suivantes [162, 163].

$$\sigma_{\alpha\beta}(\alpha, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[\frac{\partial f_0(T, \varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon; \quad (3.4)$$

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[\frac{\partial f_0(T, \varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon; \quad (3.5)$$

Où les indices tensoriels α et β figurent le vecteur d'onde et la charge électronique, respectivement. Alors que, Ω représente le volume unitaire de la cellule, f_0 est la fonction de distribution de Fermi-Dirac, et μ est l'énergie de Fermi.

La conductivité thermique est composée de contribution électronique κ_e et contribution du réseau κ_{ph} comme il a été exposé au deuxième chapitre du présent document. Conformément au code standard BoltzTraP, κ_{ph} est ignoré et seule la partie électronique de la conductivité thermique est prise en compte. Elle peut être déterminée comme suit [5, 162] :

$$\kappa_e = \frac{1}{e^2T} \int (\varepsilon - \mu)^2 \sigma(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon; \quad (3.6)$$

Les variations du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique et de la conductivité thermique du composé Cs_2PdX ($X = Br_2Be_2Te_2$) sur un intervalle de température allant de 100 K à 2000 K sont présentées dans la Figure 3.5.

L'observation de la Figure 3.5 - (a) montre la variation du coefficient Seebeck. Une nette augmentation suivie d'une diminution dans la gamme d'énergie $[-0.19eV, 1.23eV]$ peut être remarquer et presque nulle en dehors de cette gamme d'énergie. Sur la Figure 3.5 - (b), on peut voir pour la variation du coefficient Seebeck en fonction de la température que la courbe présente une réduction progressive avec l'augmentation de la température à côté de l'énergie de valence 0,28 eV et que le coefficient de Seebeck enregistre une valeur de $197,92\mu V/K$ à température ambiante. Cela corrobore que le coefficient de Seebeck est affecté par la température (Equation 1.27). Une autre observation est que le coefficient de Seebeck est positif sur toute la plage de température, ce qui indique que ce composé est un semi-conducteur de type p.

On note que notre composé de référence Cs_2PdBr_6 est un semi conducteur de type n selon Sakai et all. [2], où ils utilisent la spectroscopie de photoémission dans l'ultraviolet pour déterminer les niveaux de bandes énergétiques dans les films minces du matériau. Ils prouvent que le maximum de la bande de valence du composé est situé à -6.47 eV par rapport au niveau de vide, tandis que le niveau de Fermi du composé est à -4.95 eV, proche du minimum de la

bande de conduction de -4.86 eV (calculé en soustrayant la bande interdite optiques du MBV). Ce qui confirment que l'ajout de tellure et le béryllium à ce composé a un effet sur la nature du composé.

La conductivité électrique du composé Cs_2PdX ($X = Br_2Be_2Te_2$) est présentée dans la Figure 3.5 - (c et d) en fonction du potentiel chimique et de la température respectivement. La Figure 3.5 - (c) prouve que la conductivité électrique est minimale autour de la gamme de potentiel chimique de -0.10 eV à 1.10 eV. Alors que, la valeur maximale à température ambiante peut atteindre $7,02.10^{19}\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$ à un potentiel chimique égal à 1,67 eV. D'autre part, la Figure 3.5 - (d) montre une augmentation de la conductivité électrique jusqu'à $1,06.10^{19}\Omega^{-1}m^{-1}$ suivie d'une petite variation presque constante sur la plage 1200 K - 2000 K. D'un autre côté, l'observation des résultats de la conductivité thermique (Figure 3.5 - (e et f)) montre une augmentation graduelle avec la température et reste inférieure à celle de la conductivité électrique.

Comme indiqué ci-dessus, la diminution de la conductivité thermique par rapport à la conductivité électrique entraîne une augmentation de l'amplitude du facteur de mérite avec l'augmentation de la température. L'analyse des résultats ZT, de la Figure 3.6 dans la gamme de température de 100 K - 2000 K révèle que la plus grande valeur de ZT est de 1,13 correspondant à 1200 K. Les autres variations sont presque linéaires de 300 K (0.68) à 1200 K suivies d'une diminution progressive du facteur de mérite à 0.9 à 2000 K. D'autre part, l'augmentation du facteur de mérite revient à la contribution de l'atome de béryllium dans la bande de conduction, qui est caractérisée par une conductivité électrique excessivement élevée et la valeur réduite de la conductivité thermique pour le tellure. Les résultats des études précédentes qui ont été réalisées dans cet axe ont montré que jusqu'à présent, aucun candidat de la famille des pérovskites doubles n'a un facteur de mérite supérieur à 1.

Les plus grandes valeurs de ZT qui ont été rapportées pour Cs_2PdBr_6 , Cs_2PdCl_6 [5], Sr_2HoNbO_6 [164], Ba_2FeMoO_6 [165], Rb_2PdBr_6 , et Rb_2PdCl_6 [166] sont, respectivement, de 0.84, 0.80 à 100 K, 0.98 à 250 K, 0.998 à 200 K, 0.76, 0.75 à température ambiante. Tous ces résultats prouvent que ce nouveau matériau est performant pour des applications thermoélectriques à haute température. Par conséquent, ces calculs peuvent servir de données de référence et élargir les informations précieuses pour les prochaines recherches théoriques et expérimentales.

3.5. PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES

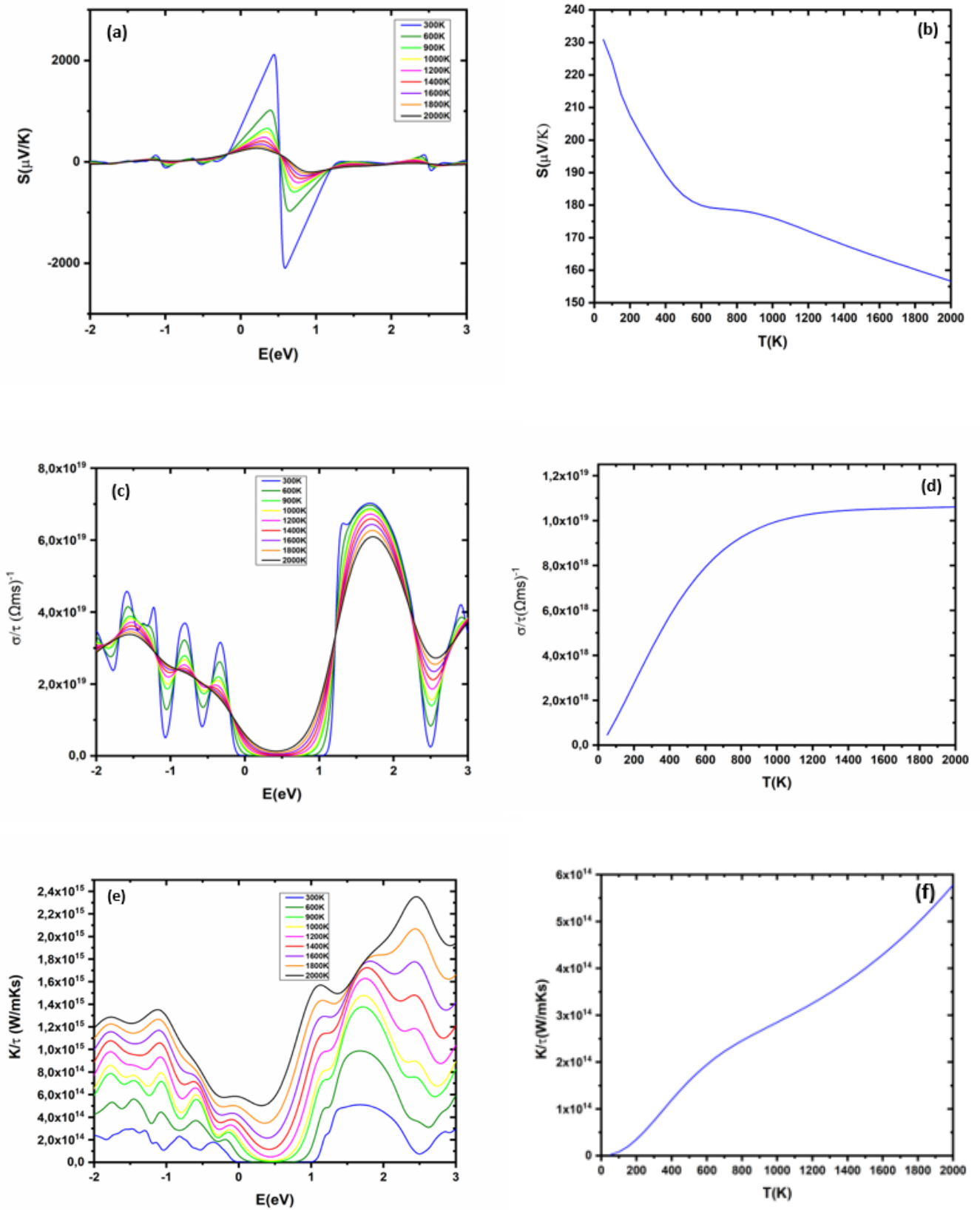


FIGURE 3.5 – Variation du coefficient Seebeck (a, b), de la conductivité électrique (c, d) et de la conductivité thermique (e, f) en fonction du potentiel chimique pour différentes températures et en fonction de la température pour Cs_2PdX ($X = Br_2Be_2Te_2$).

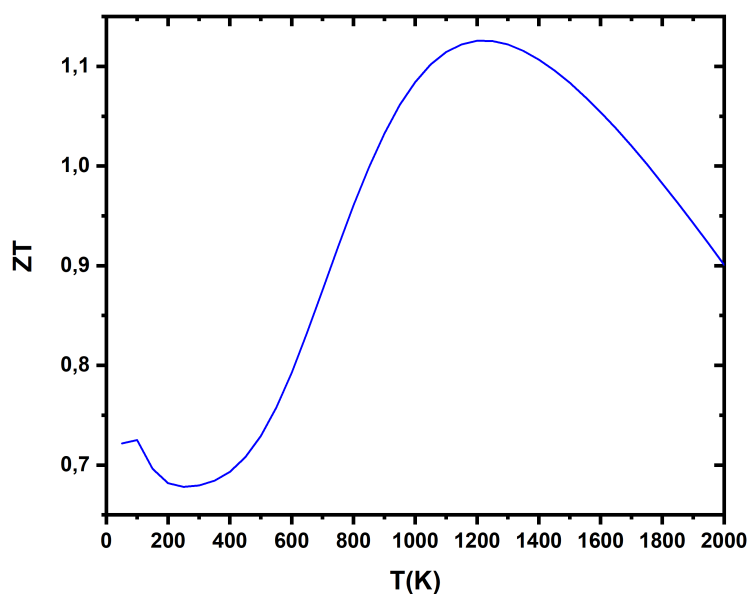


FIGURE 3.6 – Variation du facteur de mérite en fonction de la température pour Cs_2PdX ($X = Br_2Be_2Te_2$).

3.6 Conclusion

En résumé, le composé Cs_2PdX ($X = Br_2Be_2Te_2$) a été analysé pour la première fois afin de démontrer les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques en utilisant des calculs de premier principe (calcul ab-initio) et la théorie semi-classique de Boltzmann implémentée sur le code Quantum Espresso. On a constaté que le Cs_2PdX ($X = Br_2Be_2Te_2$) cristallise dans une structure triclinique avec une bande interdite direct égale à 1,3 eV. Il présente une forte valeur ZT de 1,13 à 1200 K et une augmentation de la conductivité électrique, ce qui prouve que ce matériau est l'un des candidats les plus prometteurs pour les futures applications thermoélectriques en raison de sa grande stabilité thermique à haute température.

L'effet de la Contrainte sur les propriétés Structurales, Électroniques, Élastiques et de Transports de Cs_2PdBr_6

4.1 Introduction

La contrainte est considérée parmi les technologies ayant un pronostic important pour la création de nouveaux matériaux et de dispositifs multiples pour des applications optoélectroniques, thermoélectriques et semi-conductrices. Dans ce contexte, l'objectif principal de notre travail est d'étudier l'influence de la contrainte uniaxiale externe sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectriques à différentes températures et d'examiner si le composé Cs_2PdBr_6 présente une avancée importante pour les applications thermoélectriques par un calcul de premier principe basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la théorie du Boltzmann. L'évaluation de la stabilité relative des systèmes est prouvée par les valeurs négatives de l'énergie de formation. Ainsi que les propriétés élastiques tel que les constantes élastiques qui satisfont la condition de stabilité mécanique de Born, le facteur de pugh B/G qui examine la nature de comportement (ductile ou fragile), le coefficient de Poisson et le module d'Young. Les propriétés de transport indiquent que le coefficient Seebeck est très sensible à la déformation avec un changement de comportement. Plus intéressant encore, la figure de mérite peut être améliorée ou atténuée sous déformation. Nos résultats montrent que le composé Cs_2PdBr_6 est un excellent candidat pour les applications thermoélectriques.

4.2 Méthode de calcul

Les résultats de l'effet de la contrainte sont obtenus par l'utilisation de l'approximation du gradient généralisé présentée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [113] basé sur la

théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [104], en utilisant le code Quantum Espresso [74] comme cela a été décrit dans le quatrième chapitre. Le calcul est basé sur plusieurs paramètres numériques pour lesquels des tests de convergence ont été effectués au préalable. Nous avons utilisé le pseudopotentiel Rappe Rabe Kaxiras Joannopoulos (RRKJ). Les intégrations de la zone de Brillouin sont effectuées à l'aide de grilles Monkhorst-Pack de points spéciaux $9 \times 9 \times 9$ pour calculer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectriques. L'énergie de coupure a été fixée à 50 Ry avec un total de 100 points sont pris en compte pour simuler la structure de bande électronique. La maille élémentaire de Cs_2PdBr_6 compte 36 atomes, soit huit atomes de césium Cs, quatre atomes de palladium Pd et vingt-quatre atomes de brome Br. Les électrons $6s^1$, $4d^{10}$ et $4s^23d^{10}4p^5$ sont considérés comme les électrons de valence du césium, du palladium et du brome, respectivement. Les propriétés de transport ont été calculées par le code BoltzTrap basé sur la résolution des équations de Boltzman sous l'approximation de la constante du temps de relaxation [152]. La pression et la traction, allant de -6% à $+6\%$ avec un pas de 2% , sont appliquées quantitativement le long de l'axe x selon l'équation 4.1 [167] :

$$n_x = \frac{a - a_0}{a_0} \times 100\%; \quad (4.1)$$

Où a représente la constante du réseau de la cellule unitaire de Cs_2PdBr_6 déformé, et a_0 représente la longueur originale du matériau non déformé. Pour effectuer ce type de calculs, les positions atomiques ont été relaxées à différents volumes, les paramètres de maille étant fixés par leurs valeurs expérimentales définies dans la référence [2]. Ensuite, nous avons laissé la structure se relaxer totalement jusqu'à un état d'énergie minimale pour chaque contrainte de traction et de compression appliquée (positions atomiques et paramètres de maille) afin d'obtenir les constantes b et c .

4.3 Propriétés structurales

Avant d'examiner les propriétés électroniques, élastiques et de transports du composé Cs_2PdBr_6 , nous calculons l'énergie totale minimale de la superposition après relaxation complète de la structure afin de déterminer les paramètres du réseau à l'équilibre. Les paramètres optimisés de la structure sont $a = b = c = 11.0028 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ qui semblent avoir un accord raisonnable avec les calculs précédents disponibles [2, 168]. Ensuite, les paramètres de réseau calculés de la structure sous déformation de -6% (compression) et $+6\%$ (traction) sont $a = 10.34268 \text{ \AA}$, $b = c = 11.25531 \text{ \AA}$, $a = 11.66302 \text{ \AA}$, $b = c = 10.84109 \text{ \AA}$, respectivement, et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Ils ont donc montré que la déformation acquise dans cette simulation a

entraînée une légère distorsion de la structure cristalline du Cs_2PdBr_6 [169, 170] (voir la Figure 4.1). La Figure 4.2 illustre la variation des paramètres de réseau b et c de Cs_2PdBr_6 , qui sont égaux, par rapport à la déformation uniaxiale. L'évolution des paramètres du réseau indique que les paramètres se contractent le long des directions b et c sous la contrainte de traction. Ce dernier renvoie à l'effet Poisson qui détermine le déplacement latéral du matériau soumis à une charge uniaxiale de déformation en traction ou en compression [171].

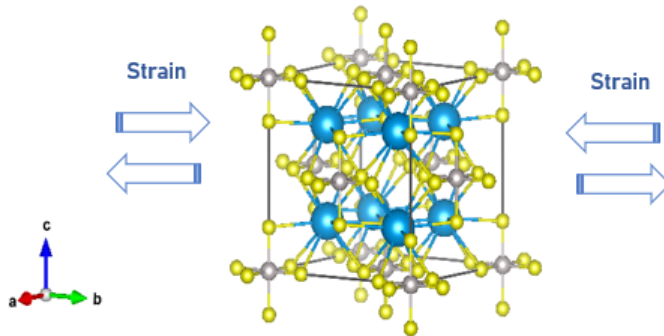


FIGURE 4.1 – Schématic de la cellule unitaire de la structure optimisée des composés pérovskites doubles Cs_2PdBr_6 . Les atomes de Cs sont représentés par de grosses sphères bleues, les atomes de Pd par de petites sphères grises et les atomes de Br en jaune.

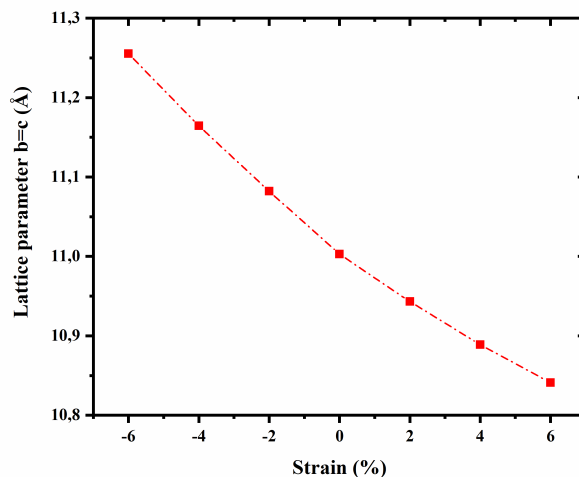


FIGURE 4.2 – Paramètres de réseau $b = c$ de Cs_2PdBr_6 en fonction de différentes déformations.

4.4 Propriétés électroniques

Avant l'application de la déformation uniaxiale externe, le Cs_2PdBr_6 présente une bande interdite directe de 0,75 eV au point Γ (voir Figure 4.4 - a1); il s'agit d'une bande dont l'ingénierie par effet de contrainte illustre une technologie avec un pronostic important pour la création de nouveaux matériaux et de multiples dispositifs [172]. Par conséquent, elle est affectée par une contrainte de traction et de compression qui provoquent soit son augmentation, ou sa diminution. La Figure 4.3 montre la variation de l'énergie de la bande interdite et de l'énergie totale minimale après application de l'ingénierie de contrainte à la structure cubique du composé Cs_2PdBr_6 dans la direction cristallographique (xx). L'énergie de la bande interdite directe au point de symétrie Γ diminue presque linéairement avec la contrainte de traction et de compression pour atteindre les valeurs de 0,648 eV, 0,644 eV à +6% et -6%, respectivement, par rapport à l'énergie de la bande interdite électronique du composé pur, avec la croissance de l'énergie totale. Comparant au Cs_2PdBr_6 sans contrainte, l'ensemble du système présente une stabilité moindre lorsque la pression uniaxiale et l'étirement sont appliqués, précisément dans l'application de la déformation technique de $\eta_x = \pm 6\%$. Cela est similaire à la variation de la bande interdite de la double pérovskite $Cs_2AgInCl_6$ qui diminue légèrement avec l'augmentation de la contrainte de traction et de compression [173], et contrairement à la variation de la bande interdite de $Cs_2BiAgBr_6$ qui augmente et diminue avec l'augmentation de la traction et de la compression, respectivement [174].

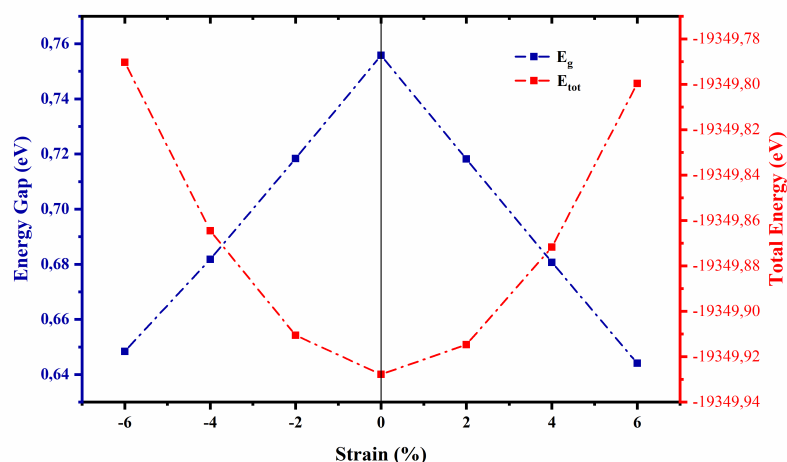


FIGURE 4.3 – Bande interdite électronique et énergie totale du Cs_2PdBr_6 en fonction de différentes déformations.

De plus, cela est confirmé par la structure de bande électronique qui représente les niveaux

d'énergie des électrons autorisés pour le matériau. Par conséquent, les propriétés électroniques de ce matériau, telles que la structure de bande et la densité d'états pour différentes contraintes à l'aide de la méthode GGA-PBE, sont présentées sur la Figure 4.4 (a - (1,2); b - (1, 2); et c - (1, 2)). Le chemin K choisi pour déterminer la structure de bande avec les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin est $X - \Gamma - M - R - X - \Gamma$ pour le composé pur et sous l'effet de contrainte à -6% , et $+6\%$, respectivement. Le niveau de Fermi est fixé à zéro au sommet de la bande de valence.

L'analyse de la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé étudié (pur et sous contrainte) montre que les niveaux d'énergie sont proches du sommet de la bande interdite afin qu'ils puissent être excités dans la bande de conduction pendant traction, mais pour compression; les trous supplémentaires dans la bande interdite permettent l'excitation des électrons de la bande de valence (voir Figure 4.4 - (b - 2 et c - 2)).

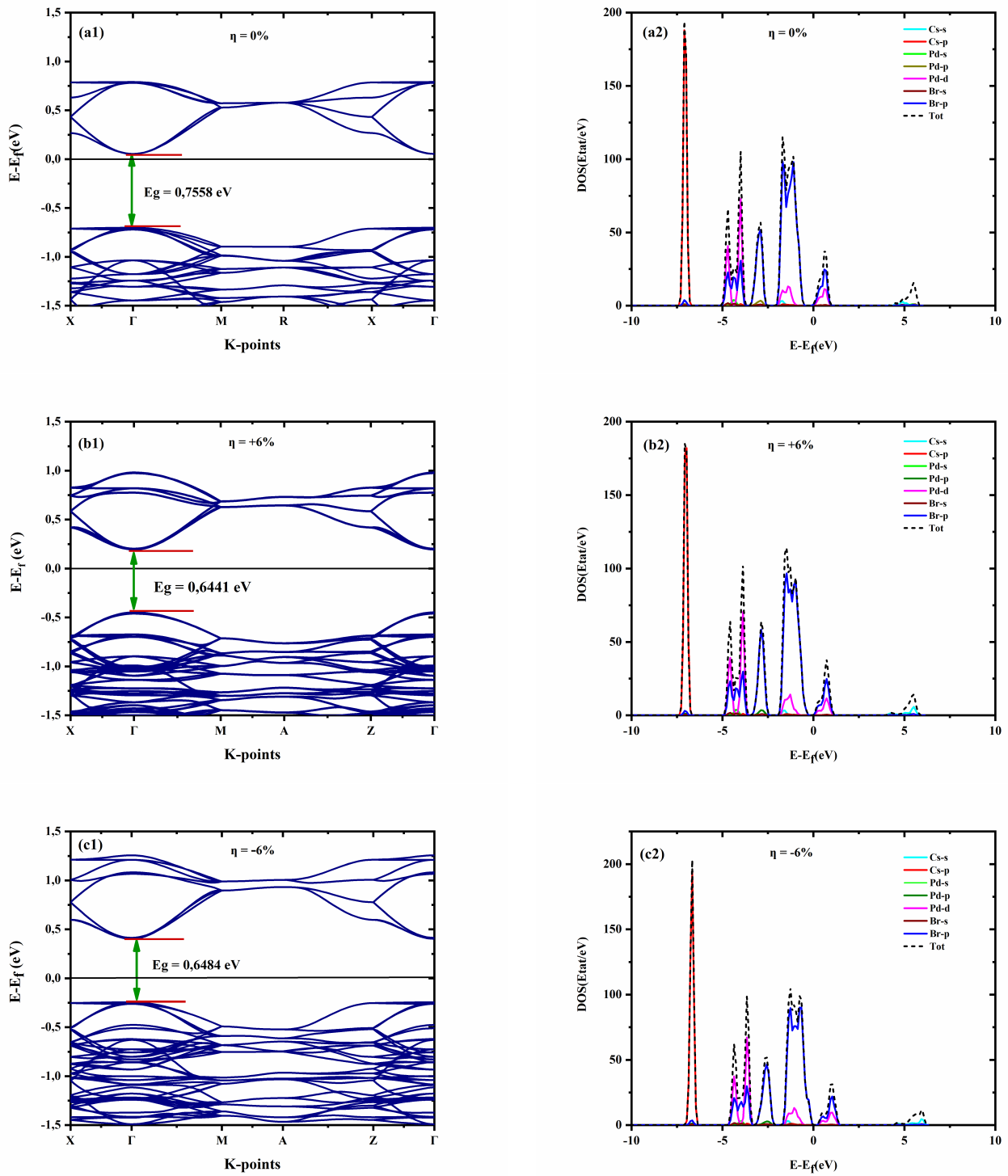


FIGURE 4.4 – Structure de bande électronique, calcul de la densité totale et partielle des états de Cs_2PdBr_6 sous l'effet de contrainte $\eta(\%) = 0\%(a)^{\vee}(1,2)$; $+6\%(b)^{\vee}(1,2)$; et $-6\%(c)^{\vee}(1,2)$, respectivement.

Par conséquent, le composé a effectué une transformation du comportement conducteur de type n (traction) à type p (compression). De plus, le PDOS démontre que les orbitales $Pd - d$ et $Br - p$ contribuent à la fois à la bande de valence (BV) et à la bande de conduction (BC). Il présente une légère hybridation entre les deux orbitales dans la BV par rapport au BC, en accord avec les travaux précédents [2].

4.5 Stabilités structurelles

4.5.1 Énergies de formations

Plusieurs paramètres énergétiques peuvent être utilisés comme critères de stabilité des matières condensées. Dans ce travail, pour évaluer la faisabilité de la synthèse et discuter de la stabilité relative des systèmes étudiés, leur énergie de formation est calculée selon la formule suivante [175] :

$$E_{Formation} = E_{Total} - n_{Cs}E_{Cs} - n_{Pd}E_{Pd} - n_{Br}E_{Br}; \quad (4.2)$$

Où E_{Total} est l'énergie totale du système. E_{Cs} , E_{Pd} , et E_{Br} désignent les énergies de Cs , Pd et Br isolés, respectivement, calculées à partir de leurs états de référence. n_{Cs} , n_{Pd} et n_{Br} désignent le nombre d'atomes de Cs , Pd et Br du système. Les énergies de formation estimées de toutes les structures sont rassemblées dans le Tableau 4.1.

De toute évidence, la structure la plus stable présente une faible énergie de formation. Nos résultats suggèrent que la stabilité est affaiblie après l'application d'une contrainte externe de compression et de traction en raison des modifications électroniques. Néanmoins, les énergies de formation prennent des valeurs négatives révélant que les alliages ternaires Cs_2PdBr_6 non déformés et déformés sont thermodynamiquement stables et peuvent être facilement préparés dans l'expérimental.

TABLE 4.1 – Les énergies de formation $E_{Formation}$ (eV) du composé pur Cs_2PdBr_6 et sous l'effet de la contrainte.

Contrainte	-6%	-4%	-2%	0%	+2%	+4%	+6%
Energie de formation (eV)	-11.13	-11.84	-13.12	-13.55	-13.24	-12.46	-10.99
				*-35.41			

*La valeur de l'énergie de formation du composé pur obtenue à partir de la référence [159].

4.5.2 Propriétés élastiques

La stabilité, la ductilité et la fragilité du composé sont calculées en simulant son comportement mécanique sous contrainte représenté par les constantes élastiques C_{ij} et le critère de Pugh.

L'examen de la stabilité élastique du Cs_2PdBr_6 sous contrainte montre qu'il est mécaniquement stable, car les coefficients élastiques satisfont la condition de stabilité mécanique de Born donnée par les équations 5.4.

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0; \\ C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} < B < C_{12}; \end{cases} \quad (4.3)$$

Ces constantes élastiques (matrice) sont calculé à partir de la relation entre le tenseur de contrainte σ_{ij} et le tenseur de déformation ε_{kl} par la loi de Hook ($\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}$). Les matrices des constantes élastiques prédites pour le composé étudié pur et sous contrainte de compression et de traction selon la notation de Voigt sont données ci-dessous :

Constantes élastiques en GPa de Cs_2PdBr_6 :

$$C_{ij(pur)} = \begin{pmatrix} 120.7 & 22.5 & 22.5 & 0 & 0 & 0 \\ 22.5 & 120.7 & 22.5 & 0 & 0 & 0 \\ 22.5 & 22.5 & 120.7 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 23.6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 23.6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 23.6 \end{pmatrix}$$

Constantes élastiques en GPa de Cs_2PdBr_6 sous contrainte +2% et -2% :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 56.1 & 12.8 & 12.8 & 0 & 0 & 0 \\ 12.8 & 56.1 & 12.8 & 0 & 0 & 0 \\ 12.8 & 12.8 & 56.1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 10.9 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 10.9 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 10.9 \end{pmatrix} \quad C_{ij} = \begin{pmatrix} 155.0 & 27.5 & 27.5 & 0 & 0 & 0 \\ 27.5 & 155.0 & 27.5 & 0 & 0 & 0 \\ 27.5 & 27.5 & 155.0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 30.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 30.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 30.5 \end{pmatrix}$$

Constantes élastiques en GPa de Cs_2PdBr_6 sous contrainte +4% et -4% :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 40.0 & 10.7 & 10.7 & 0 & 0 & 0 \\ 10.7 & 40.0 & 10.7 & 0 & 0 & 0 \\ 10.7 & 10.7 & 40.0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8.0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 8.0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8.0 \end{pmatrix} \quad C_{ij} = \begin{pmatrix} 198.8 & 33.7 & 33.7 & 0 & 0 & 0 \\ 33.7 & 198.8 & 33.7 & 0 & 0 & 0 \\ 33.7 & 33.7 & 198.8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 39.2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 39.2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 39.2 \end{pmatrix}$$

Constantes élastiques en GPa de Cs_2PdBr_6 sous contrainte +6% et -6% :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 27.6 & 8.5 & 8.5 & 0 & 0 & 0 \\ 8.5 & 27.6 & 8.5 & 0 & 0 & 0 \\ 8.5 & 8.5 & 27.6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 5.8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 5.8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5.8 \end{pmatrix} \quad C_{ij} = \begin{pmatrix} 166.6 & 29.5 & 29.8 & 0 & 0 & 0 \\ 29.8 & 166.6 & 29.8 & 0 & 0 & 0 \\ 29.8 & 29.8 & 166.6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 32.9 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 32.9 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 32.9 \end{pmatrix}$$

Le rapport de Pugh B/G a été introduit pour faire la distinction entre un comportement ductile (supérieur à 1,75) et un comportement fragile (inférieur à 1,75) du matériau. Où B est le module de masse, calculé en termes de constantes élastiques (équation 4.4), et G représente le module de cisaillement obtenu par le module de cisaillement de Voigt, G_V et le module de cisaillement de Reuss, G_R par l'équation de Navier $\frac{G_V+G_R}{2}$ qui sont également évalués en termes de constantes élastiques en utilisant les relations 4.5 et 4.6.

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}; \quad (4.4)$$

$$G_v = \frac{C_{11} - C_{12} + 4C_{44}}{5}; \quad (4.5)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}; \quad (4.6)$$

En outre, le coefficient de Poisson, ν , est le rapport entre la déformation latérale et la déformation longitudinale sous une contrainte de traction uniaxiale, et le module de Young, E, est défini comme le rapport entre la contrainte de traction et la déformation de traction [176].

Ils sont obtenus par les valeurs de B et G (équations 4.7, et 4.8) [177].

$$E = \frac{9BG}{3B + G}; \quad (4.7)$$

$$\nu = \frac{3B2G}{2(3B + G)}; \quad (4.8)$$

L'analyse de l'évolution du rapport Pugh est présentée sur la Figure 4.5. On constate que le composé Cs_2PdBr_6 sous compression présente une nature fragile puisque le rapport B/G est inférieure à 1,75. Au contraire, on observe que pour la traction, le rapport conduit à un comportement ductile.

Concernant l'évolution du module d'Young E et du coefficient de Poisson ν en fonction de la déformation (voir Figure 4.6), on constate que les deux paramètres ont un comportement inversement proportionnel par rapport aux déformations. Le coefficient de Poisson confirme la fragilité et la ductilité du composé, et démontre que la structure du Cs_2PdBr_6 a un comportement principalement ionique (liaison ionique) sous déformation (voir Réf. [176]). Les résultats de ces paramètres élastiques sont regroupés dans le Tableau 4.2.

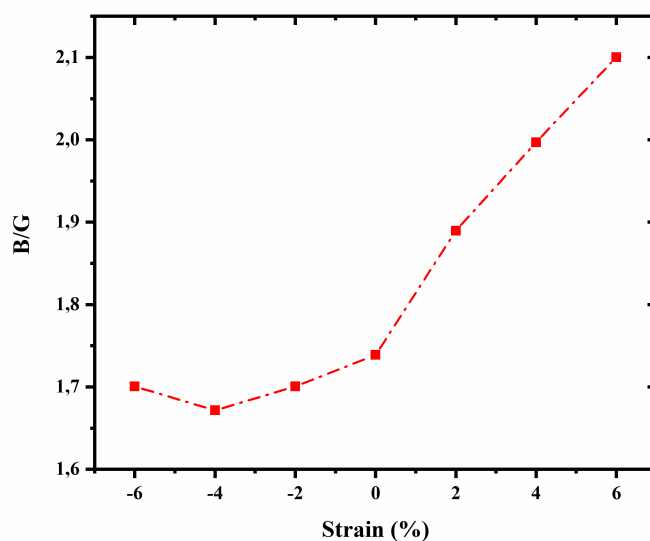


FIGURE 4.5 – Évolution du rapport Pugh de Cs_2PdBr_6 en fonction de l'effet de la déformation.

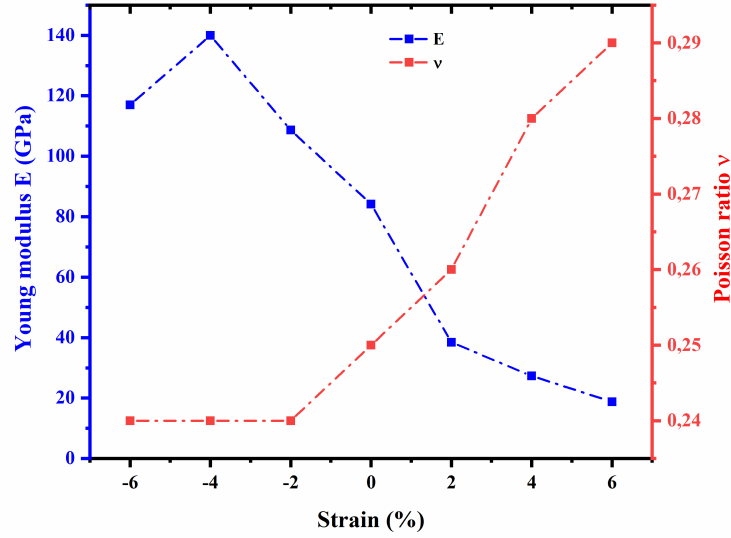


FIGURE 4.6 – Module d’Young E et le coefficient de Poisson ν du Cs_2PdBr_6 en fonction de différentes contraintes.

TABLE 4.2 – Paramètres élastiques calculés : module de masse B , module de cisaillement G , module de Young E , et coefficient de Poisson ν en utilisant les approximations de Voigt, Reuss et Hill.

	-6%	-4%	-2%	0%	+2%	+4%	+6%
B	75.40	88.76	69.96	55.24	27.23	20.47	14.85
G_v	47.13	56.55	43.77	33.78	15.21	10.69	7.29
G_R	41.56	49.65	38.50	29.75	13.60	9.81	6.85
G_H	44.34	53.10	41.14	31.77	14.41	10.25	7.07
B/G	1.70	1.671	1.70	1.738	1.88	1.997	2.100
E	117.02	139.93	108.66	84.18	38.47	27.31	18.79
ν	0.24	0.24	0.24	0.25	0.26	0.28	0.29

4.6 Masses effectives

Dans cette section, nous nous concentrons sur l’influence de la déformation par traction et compression sur la masse effective du Cs_2PdBr_6 qui est une propriété importante pour le transport électronique. Le calcul de la masse effective est basé sur la courbe de structure de bande électronique du Cs_2PdBr_6 sous déformation dans la région du point Γ (voir Figure 4.4). Les parties de la courbe de dispersion qui sont utilisées, définissent le maximum pour les

trous et le minimum pour les électrons dans la bande de valence et la bande de conduction, respectivement. Par conséquent, le rapport de masse effectif des électrons (m_e^*/m_e) et les masses effectives des trous (m_h^*/m_e) sont calculés autour du niveau de Fermi par un simple ajustement parabolique selon l'équation suivante 4.9 (κ est le vecteur d'onde et \hbar est la constante de Planck réduite) [178, 179] :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2}; \quad (4.9)$$

Le Tableau 4.3 liste tous les résultats obtenus pour la masse effective des électrons et des trous sous déformation de traction et de compression. Ensuite, on observe que les valeurs de la masse effective des trous sont supérieures à la masse effective des électrons. Sous contrainte de traction, les valeurs de la masse effective de l'électron augmentent par rapport à la masse effective du composé pur, mais pour la compression, la masse effective diminue. Nous observons que la masse effective des électrons et des trous présente un comportement proportionnel par rapport aux valeurs de la déformation uniaxiale.

TABLE 4.3 – Masses effectives des électrons et des trous en unités de la masse de l'électron.

	Contrainte (%)	(m_e^*/m_e)	(m_h^*/m_e)
Cs_2PdBr_6	0%	0.31	0.52
		*0.53	*0.85
Traction	2%	0.32	0.63
	4%	0.34	0.64
	6%	0.35	0.65
Compression	-2%	0.29	0.40
	-4%	0.25	0.37
	-6%	0.24	0.33

*La valeur de la masse effective du composé pur obtenue à partir de la référence [2].

4.7 Propriétés de transports

Selon l'expression de la figure de mérite ZT , l'optimisation des propriétés de transport du composé Cs_2PdBr_6 nécessite de trouver simultanément une bonne conductivité électrique et une faible conductivité thermique. Nous avons donc étudié les caractéristiques de ces propriétés sous contrainte proche du niveau de Fermi qui sont obtenues par le code BoltzTrap [152]. Il est primordial de déterminer le coefficient Seebeck S qui est défini comme le rapport entre la tension créée suite à l'application d'un gradient thermique dans un matériau et le même gradient

thermique qui est induit par l'effet Seebeck [5]. Le coefficient Seebeck peut avoir différents signes pour différents matériaux, négatif pour les porteurs chargés négativement (électrons) et positif pour les porteurs chargés positivement (trous d'électrons). La Figure 4.7 - (a, b) montre la variation du coefficient Seebeck en fonction de la variation de la température pour les différentes contraintes. Avec l'augmentation de la température, nous avons remarqué que le coefficient Seebeck augmente avec des valeurs négatives sous la contrainte de traction et diminue avec des valeurs positives sous la contrainte de compression. Il est clair sur cette Figure qu'à température ambiante, les plus grandes valeurs du coefficient Seebeck enregistrées avec la contrainte de traction de +2% et la contrainte de compression de -2% sont $-510,92\mu V/K$ et $1184,64\mu V/K$, respectivement. Ces résultats confirment que le Cs_2PdBr_6 a considérablement changé de comportement, passant d'un semi-conducteur de type n à un semi-conducteur de type p, ce qui est cohérent avec le profil la densité d'état décrit ci-dessus (Figure 4.4).

La Figure 4.8 - (a, b, c) montre l'évolution de la conductivité électrique (σ/τ), de la conductivité thermique (κ_e/τ) et du facteur de mérite en fonction de la température dans la gamme de 50 K - 2000 K pour différentes contraintes.

La Figure 4.8 - (a) montre l'impact de la traction et de la compression sur la conductivité électrique à des températures différentes. Nous observons que la conductivité électrique augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température, à la fois pour les déformations de traction et de compression. Pour une traction de +2%, la conductivité électrique commence à augmenter à température ambiante. Contrairement aux autres déformations ; l'augmentation commence à partir de 400 K. Ainsi, la conductivité électrique à température ambiante est bonne pour une déformation de +2% qui est égale à $5.10^{16}\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$ et, elle atteint la valeur de $4,566.10^{18}\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$ à 2000 K.

De manière plus intéressante, il est enregistré que la plus petite valeur de la conductivité électrique est égale à $3,09.10^{13}\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$ et $2,446.10^{18}\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$ à température ambiante (300 K) et 2000 K (haute température), respectivement, lorsqu'une pression de -2% est appliquée. En revanche, la plus grande valeur de la conductivité électrique est obtenue à -6% qui est égale à $3,71.10^{14}\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$ et $3,12.10^{18}\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$ à température ambiante et 2000 K, respectivement.

La Figure 4.8 - (b) montre la variation de la conductivité thermique du composé en fonction de la température. On observe qu'à proximité de la température ambiante, la conductivité thermique de toutes les déformations est presque la même que la conductivité électrique. Dans la plage de température 300 K - 1600 K, on observe une augmentation rapide des valeurs de conductivité thermique. Cependant, après cette plage, un échange de rôles a commencé dans les valeurs de conductivité thermique entre les déformations en traction et en compression. D'autre

part, la plus petite valeur de la conductivité thermique à haute température est représentée par la déformation de traction de +2%, qui est égale à $3,296.10^{14}W/mKs$.

Basant sur les résultats des valeurs du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique et de la conductivité thermique affectées par la déformation, nous avons obtenu la figure de mérite sans dimension (ZT) représentée sur la Figure 4.8 - (c). La Figure 4.8 - (c) montre l'allure du facteur de mérite ZT avec le changement de température pour différentes déformations. On peut noter qu'il diminue avec l'augmentation de la température sous l'effet de toutes les déformations. Dans la région de température de 50 K - 400 K, ZT change légèrement et enregistre des valeurs maximales. Plus profondément, il a été constaté que le facteur de mérite ZT est supérieur à 1 à une température de 150 K, ce qui est similaire au ZT du composé pur Ba_2FeMO_6 qui est égal à 0,998 à 200 K [180]. D'autre part, à température ambiante, la valeur maximale du facteur de mérite est enregistrée dans la contrainte de compression à -6% qui est égale à 0,99. Des résultats comparables pour $ZT= 0.97$ ont été trouvés pour la pérovskite double pur Sr_2HoNbO_6 [181]. En d'autres termes, à haute température, la variation du facteur de mérite diminue lentement pour la déformation en traction. Contrairement à la déformation en compression. Par conséquent, en comparaison avec le composé pur Cs_2PdBr_6 , les propriétés structurales, électroniques et de transport sont performantes pour une contrainte de compression de -6% à température ambiante. Ce qui prouve qu'il est performant pour les applications à basse température.

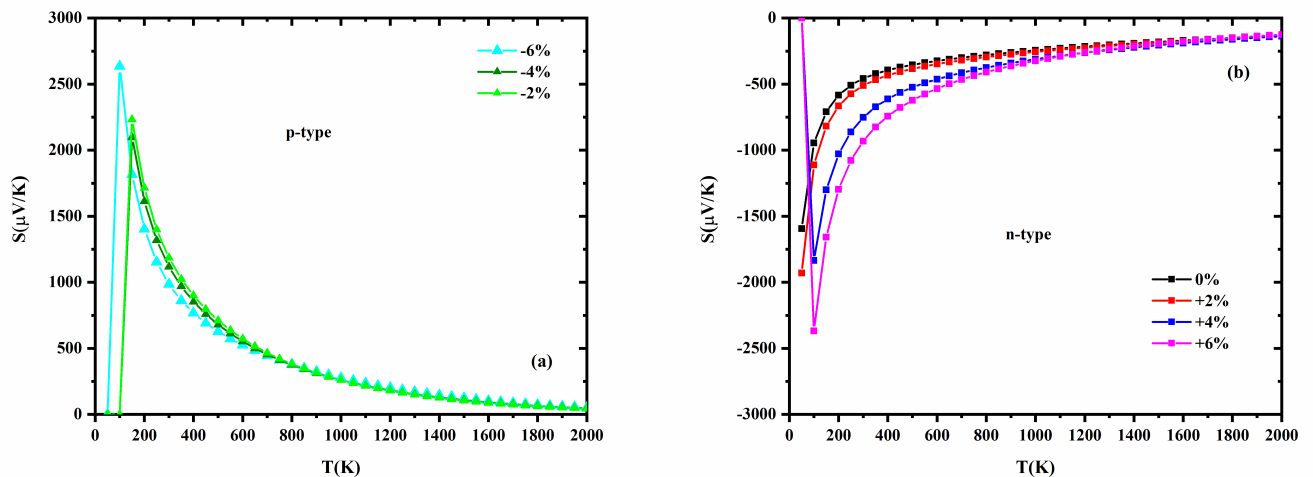


FIGURE 4.7 – Coefficient Seebeck pour le type p (a) et le type n (b) sous contrainte à différentes températures pour Cs_2PdBr_6 , respectivement.

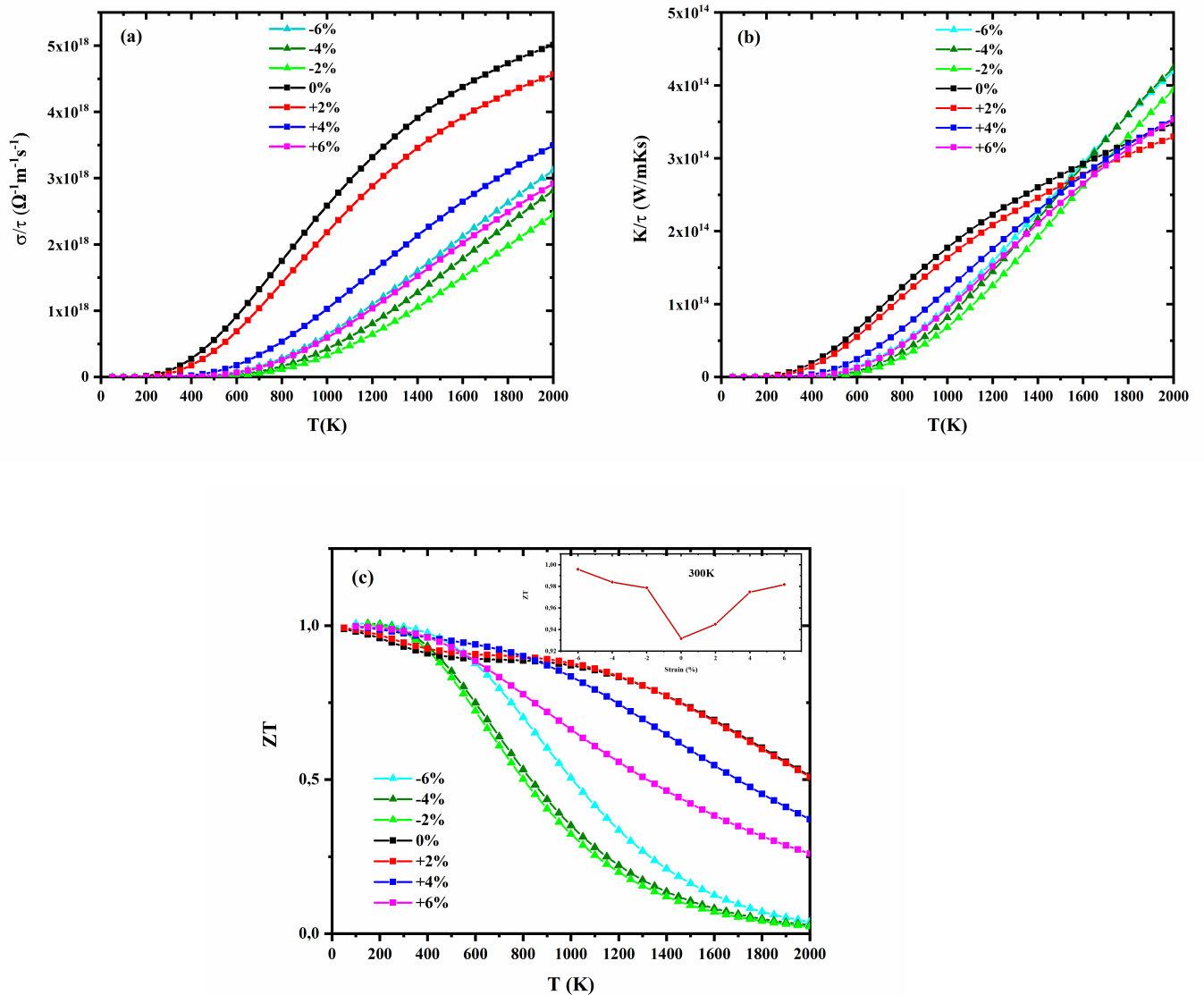


FIGURE 4.8 – Courbe de la conductivité électrique σ/τ (a), de la conductivité thermique K/τ (b), et du facteur de mérite ZT (c) en fonction de la température T sous différentes contraintes.

4.8 Conclusion

En résumé, nous avons réalisé une étude de l'effet de la contrainte sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et de transports de l'Hexabromopalladate (IV) de césium Cs_2PdBr_6 . Nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient présentée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie semi classique de Boltzmann implémentées dans le code Quantum Espresso. Les résultats montrent que le Cs_2PdBr_6 est affecté par l'effet de la déformation. Le système a changé de comportement, passant d'un semi-conducteur de type n à un semi-conducteur de type p,

et l'énergie de la bande interdite diminue avec la déformation par traction et par compression tout en conservant sa nature directe, soit environ 0,648 eV et 0,644 eV à -6% et $+6\%$, respectivement. Les propriétés élastiques ont confirmés la stabilité, la ductilité et la fragilité en utilisant les constantes élastiques, le facteur de Pugh, le coefficient de Poisson et le module de Young. À température ambiante, la valeur maximale du facteur de mérite est enregistrée dans la déformation en compression à -6% , et après ce rang de température, les valeurs du facteur de mérite diminuent en fonction de la température sous toutes les déformations, ce qui prouve que ce composé est l'un des candidats idéaux pour une future application thermoélectrique. De plus, nos résultats n'ont pas été discutés précédemment sur le composé Cs_2PdBr_6 . Par conséquent, ils pourraient avoir un impact significatif sur les références futures.

Étude computationnelle de l'effet de Dopage par (Ag , B , I) sur les propriétés Structurelles, Électroniques, Optiques, et Thermoélectriques du composé Cs_2PdBr_6

5.1 Introduction

La double pérovskite Hexabromopalladate (IV) de césium suscite un grand intérêt de la part de la communauté scientifique en raison de l'absence de plomb qui a un impact sur la santé et l'environnement. Il a reçu une attention considérable dans les études théoriques afin d'exploiter les caractéristiques du Cs_2PdBr_6 dans des applications avancées. Les chercheurs ont mené différentes méthodes tel que la substitution de Cs ou Br par différents éléments ; de sorte que le Cs a été remplacé par Ga , Rb , K et Br par Cl , et I [5, 182, 166, 183].

La discussion ci-dessus a motivé le défi d'étudier l'effet de l'argent, du bore et de l'iode dans les positions de brome dans le Cs_2PdBr_6 avec un petit pourcentage afin de rapporter avec précision les résultats des propriétés structurelles, électroniques, optiques et thermoélectriques par la méthode des premiers principes basé sur la DFT. La stabilité des systèmes est calculée par l'énergie de formation, les constantes élastiques, et la chaleur spécifique à pression et volume constants. Les propriétés électroniques calculées montrent une bande interdite indirecte qui diminue progressivement dans l'ordre des dopants iode, brome et argent, respectivement. Cependant, les propriétés optique telles que les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, la bande interdite optique et l'énergie d'Urbach dans les directions cristallographiques x et z sont étudiés. Plus, l'évaluation des propriétés de transports en fonction de la température sont également déterminer. Les résultats de ce travail montrent

que le composé Cs_2PdBr_6 pur et dopé est un excellent candidat pour des applications optoélectroniques et au cellule solaire et fournira des données pour la préparation future de nouveaux matériaux.

5.2 Méthode de calcul

Dans le présent travail, nous analysons les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques du composé pérovskite double Cs_2PdBr_6 dopé à l'argent, au bore et à l'iode. En utilisant la théorie de la fonction de densité (DFT) [104] mise en œuvre dans le code de simulation ab-initio WIEN2K [74]. Nous avons utilisé la méthode du Plein Potentiel Linéarisé Augmenté des Ondes planes (FP-LAPW) [184, 185] et la fonction Perdew, Burke, and Ernzerhof Generalizes-Gradient Approximation (PBE-GGA) [113] pour étudier les propriétés structurales, tandis que pour les propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques, nous avons utilisé l'approximation du potentiel d'échange de Becke Johnson modifié (TB-mBJ) [115]. Il s'agit d'une méthode basée sur un potentiel indépendant des orbitales qui donne une bande interdite précise pour un grand nombre de solides, y compris les semi-conducteurs [120]. De plus, nous utilisons le code BoltzTrap [152], qui est basé sur la théorie de transport de Boltzmann pour calculer les paramètres thermoélectriques du Cs_2PdBr_6 dopé au bore, à l'iode et à l'argent. Le produit du module maximal du vecteur réciproque (K_{max}) et du plus petit de tous les rayons de la sphère atomique (R_{min}) est supposé être 7 ($R_{min} \times K_{max}$).

Le critère auto-consistant de l'énergie totale est choisi avec une précision de $10^{-6} Ry$, tandis que la force de convergence est fixée à $1mRy/a.u.$ Les autres entrées du logiciel sont choisies comme $l_{max} = 10$ et $G_{max} = 16$, où l_{max} est la valeur maximale du vecteur moment angulaire et G_{max} est la densité de charge expansée de Fourier. Les valeurs du rayon du muffin (RMT) des atomes de Cs, Pd, Br, Ag, B et I sont respectivement de 2,50, 2,39, 2,28, 2,33, 1,98 et 2,33 (a.u). La configuration électronique était $6s^1, 4d^{10}, 4s^2 3d^{10} 4p^5, 2s^2 2p^1, 4d^{10} 5s^2 5p^5, 4d^{10} 5s^1$ pour Cs, Pd, Br, B, I et Ag , respectivement.

5.3 Propriétés structurales

Pour vérifier les résultats calculés, nous avons calculé les paramètres de maille des composés pur Cs_2PdBr_6 et dopé $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y=Ag, B, I$). Le Cs_2PdBr_6 se cristallise dans une structure cubique avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ où $a = b = c = 10,8080 \text{ \AA}$, qui sont en accord avec les travaux précédents [2]. Alors que l'effet du dopage avec l'argent, le bore et l'iode avec $x=0.2496$ (correspond à 4.16%), produit une distorsion subtile dans le groupe d'espace, comme

indiqué dans le Tableau 5.1.

Les positions atomiques sont indiquées dans la Figure 5.1. Les cations de césium sont entourés par douze ions halogène et situés sur le site 8c de Wyckoff avec les coordonnées atomiques fractionnaires $(1/4, 1/4, 1/4)$. Les atomes de palladium occupent les sommets du cube et sont situés au centre de l'octaèdre formé par les six ions de brome et situés respectivement à 4a $(0,0,0)$ et 24e $(0.2,0,0)$ [186]. Afin de déterminer les paramètres du réseau d'équilibre, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume de cellule unitaire autour du volume cellulaire d'équilibre V_0 pour le composé pur et le composé dopé par *Ag*, *B*, et *I*. Les courbes d'optimisation sont obtenues par ajustement de la courbe de Murnaghan [187] et sont représentées sur la Figure 5.2 - (a, b, c, d). De plus, les paramètres de l'état relaxés tels que les constantes de réseau *a*, *b*, *c* (Å), le groupe d'espace, le volume ($a.u^3$), la pression *B* (GPa) et sa dérivée de pression *B'* des composés pur Cs_2PdBr_6 et dopé $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y=Ag, B, I$) sont listés dans le Tableau 5.1 avec les données expérimentales disponibles. Les paramètres du réseau relaxés sont affectés par le dopage qui génère une distorsion exceptionnelle dans la maille élémentaire.

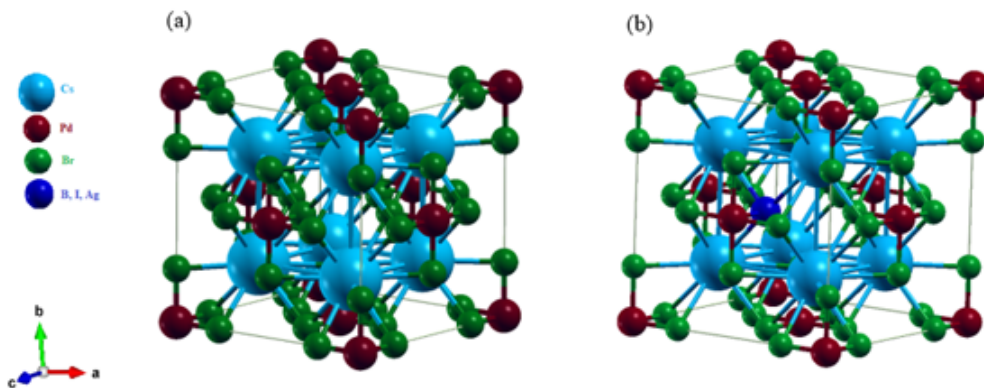


FIGURE 5.1 – Vue schématique des composés Cs_2PdBr_6 pur (a) et $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = B, I, Ag$) dopé (b).

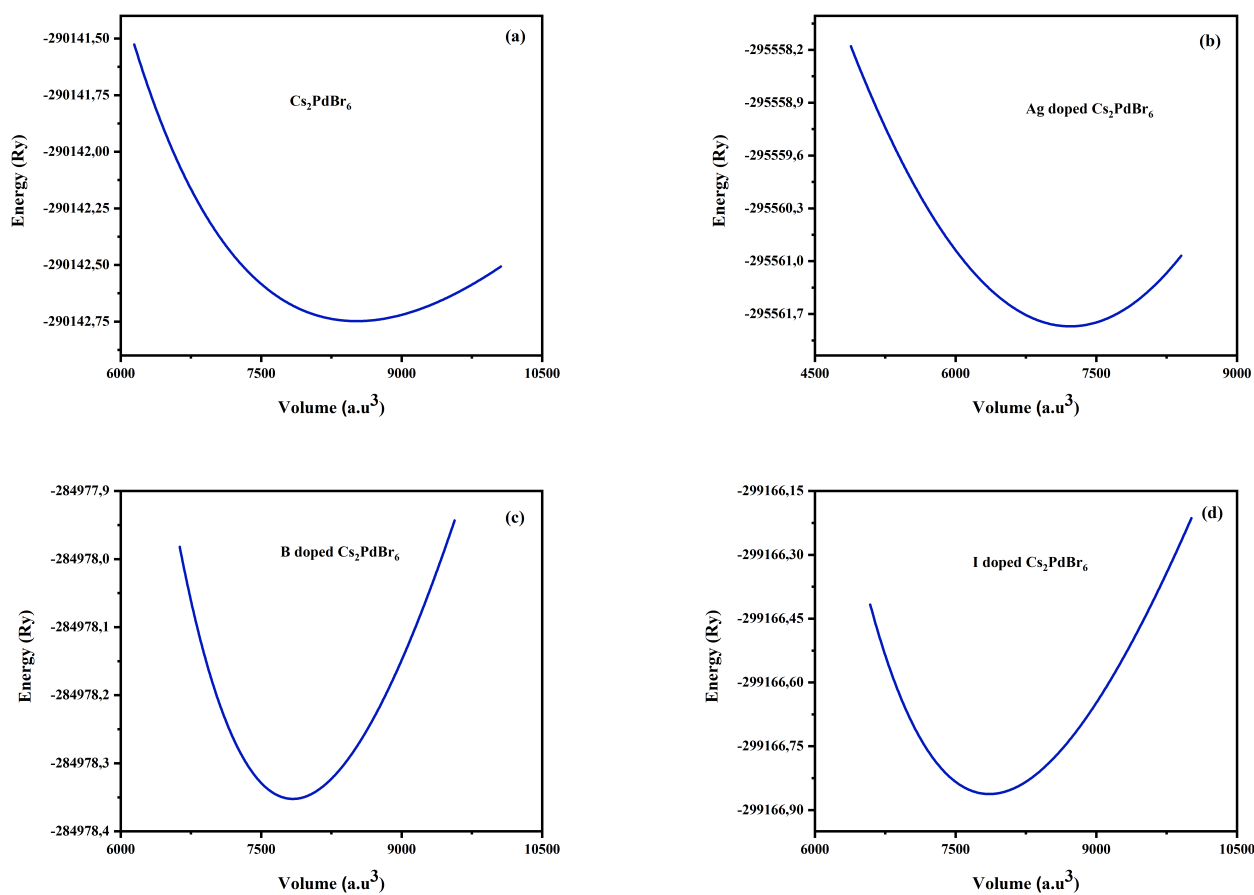


FIGURE 5.2 – Optimisation de l'énergie totale calculée en fonction du volume des composés Cs_2PdBr_6 pur et $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, B, I$) avec PBE-GGA.

TABLE 5.1 – Groupe d'espace, volume $V(a.u.^3)$, module apparent B (GPa), dérivés de pression B' et paramètres de réseau (\AA) pour les composés Cs_2PdBr_6 et $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y=Ag, B, I$) en utilisant la fonctionnelle PBE.

Travail actuel		Théorique						Expérimental	
Composés	Numéro et nom du groupe d'espace	$V(a.u.^3)$	B(GPa)	B'	a(\AA)				
Cs_2PdBr_6	Fm3m 225	8519.8125	32.5567	3.5019	10.8080	10.62 [2]	10.64 [188]		
$Cs_2PdBr_{5.7504}Ag_{0.2496}$	P4mm n99	7222.2778	134.1621	1.0272	10.2288	(-)	(-)		
$Cs_2PdBr_{5.7504}B_{0.2496}$	P4mm n99	7838.6267	43.7363	4.0522	10.5119	(-)	(-)		
$Cs_2PdBr_{5.7504}I_{0.2496}$	P4mm n99	7859.8243	47.3796	3.9315	10.5214	(-)	(-)		

5.4 Stabilité relative de Cs_2PdBr_2 et $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, I, B$)

5.4.1 Énergie de formation des dopants

Pour évaluer la faisabilité de la synthèse et discuter de la stabilité relative des systèmes étudiés, les énergies de formation sont calculées selon les formules suivantes :

$$E_{Form}^{Dopés} = E(Cs_2PdBr_{6-x}Y_x) - E(Cs_2PdBr_6) + n_{Br}\mu_{Br} - n_Y\mu_Y \quad (5.1)$$

$$E_{Form}^{Pur} = E(Cs_2PdBr_6) - n_{Cs}\mu_{Cs} - n_{Pd}\mu_{Pd} - n_{Br}\mu_{Br} \quad (5.2)$$

Où $E(Cs_2PdBr_{6-x}Y_x)$ est l'énergie totale des composés dopés. $E(Cs_2PdBr_6)$ est l'énergie totale du composé pur Cs_2PdBr_2 . n_Y et n_{Br} ($Y = Ag, I, B$) indiquent les nombres des atomes introduits et retirés. μ_{Br} et μ_Y sont les potentiels chimiques des éléments Br et Y , respectivement, calculés à partir de leurs états de référence. Les énergies de formation calculées des structures, pur et dopées sont illustrées dans le Tableau 5.2. En général, les systèmes les plus stables sont ceux qui ont des énergies de formation plus faibles. Le résultat calculé de $E_{Form}^{Pur}(Cs_2PdBr_6)$ est de - 0,718 Ry/atom, ce qui prouve que le Cs_2PdBr_6 pur est stable. Alors que la stabilité est affaiblie à cause des modifications électroniques après le dopage. Les énergies de formation prennent des valeurs négatives révélant que ces systèmes sont thermodynamiquement stables et peuvent être facilement préparés dans l'expérimental.

TABLE 5.2 – Énergies de formation E_{Form} (Ry/atom) et énergies totales E_{Tot} (Ry) du Cs_2PdBr_6 pur et des systèmes dopés.

Composés	Énergie total E_{Tot}	Énergie de formation E_{Form}
Cs_2PdBr_6	-290142.491	-0.718
$Cs_2PdBr_{5.7504}I_{0.2496}$	-298863.967	-0.231
$Cs_2PdBr_{5.7504}Ag_{0.2496}$	-295262.016	-0.224
$Cs_2PdBr_{5.7504}B_{0.2496}$	-284686.602	-0.206

5.4.2 Stabilité mécanique

Les propriétés élastiques des solides sont étroitement liées à différentes caractéristiques physiques fondamentales, telles que la chaleur spécifique, le point de fusion, la température de Debye, le coefficient de dilatation thermique, etc. Les calculs de premier principe des tenseurs de contrainte sont rapportés selon la loi de Hooke comme mentionné au chapitre précédent.

La loi de Hooke généralisée pour Cs_2PdBr_6 ($Fm\bar{3}m$ N° 225) peut être écrite comme suit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \gamma_3 \end{pmatrix}$$

Pour les structures $Cs_2PdBr_{5.7504}I_{0.2496}$, $Cs_2PdBr_{5.7504}Ag_{0.2496}$ et $Cs_2PdBr_{5.7504}B_{0.2496}$ (P4mm N° 99), la loi de Hooke est donnée par [177] :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \gamma_3 \end{pmatrix}$$

Où σ_i et τ_i sont les contraintes normales et de cisaillement, respectivement. ε_i et γ_i sont les déformations normales et de cisaillement, respectivement. Les constantes élastiques prédites sont exprimées sous forme de matrice en notation de Voigt

$$C_{ij} = \begin{matrix} Cs_2PdBr_6 & Cs_2PdBr_{5.7504}I_{0.2496} \\ \begin{pmatrix} 415.9 & -78.6 & 78.6 & 0 & 0 & 0 \\ -78.6 & 415.9 & -78.6 & 0 & 0 & 0 \\ -78.6 & -78.6 & 415.9 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 40.3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 40.3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 40.3 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 477.0 & 210.0 & 113.3 & 0 & 0 & 0 \\ 210.0 & 477.0 & 113.3 & 0 & 0 & 0 \\ 113.3 & 113.3 & 587.6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 85.7 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 85.7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 73.9 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{array}{cc}
 Cs_2PdBr_{5.7504}Ag_{0.2496} & Cs_2PdBr_{5.7504}B_{0.2496} \\
 C_{ij} = \begin{pmatrix} 423.0 & 114.0 & 95.6 & 0 & 0 & 0 \\ 114 & 423.0 & 95.6 & 0 & 0 & 0 \\ 95.6 & 95.6 & 502.6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 63.8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 63.8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 66.2 \end{pmatrix} & C_{ij} = \begin{pmatrix} 327.0 & 98.8 & 84.0 & 0 & 0 & 0 \\ 98.8 & 237.0 & 84.0 & 0 & 0 & 0 \\ 84.0 & 84.0 & 465.4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 80.7 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 80.7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 71.3 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

La stabilité mécanique est confirmée en utilisant les critères de Born. Contre toute perturbation, le matériau est considéré comme stable lorsque les conditions suivantes sont vérifiées :

Pour le composé pur Cs_2PdBr_6 :

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0; \\ C_{11} + 2C_{12} > 0; \end{cases} \quad (5.3)$$

Pour les structures $Cs_2PdBr_{5.7504}I_{0.2496}$, $Cs_2PdBr_{5.7504}Ag_{0.2496}$ and $Cs_2PdBr_{5.7504}B_{0.2496}$:

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0; \\ C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0; \\ 2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13} > 0; \end{cases} \quad (5.4)$$

Les conditions nécessaires et suffisantes pour la stabilité de Born sont facilement vérifiées. En conséquence, toutes les structures étudiées possèdent une stabilité mécanique importante.

5.4.3 Chaleur spécifique à pression et volume constants

L'étude de la capacité thermique des matériaux est un sujet ancien de la physique de la matière condensée. En tant que variation des propriétés thermiques, la capacité thermique d'une substance fournit non seulement un aperçu essentiel de ses propriétés vibratoires, mais est également indispensable pour de nombreuses applications. Selon les lois de la thermodynamique, il existe deux types de capacités thermiques dans un matériau, à savoir la capacité thermique à volume constant C_V et la capacité thermique à pression constante C_P . La C_V et la C_P peuvent être calculées à l'aide du logiciel Gibbs2 basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

La dépendance en température de la capacité thermique à volume constant C_V et à pression constante C_P des composés étudiés est présentée dans la Figure 5.3. À basse température, on observe que la chaleur spécifique obéit à T^3 , et fait un saut pour se rapprocher de la limite de

Dulong-Petit aux plus hautes températures. Les capacités thermiques spécifiques présentent une dépendance robuste à la température en raison du modèle de Debye basé sur l'approximation anharmonique et les valeurs positives prouvent que tous les composés dopés offrent une stabilité relative [189, 190].

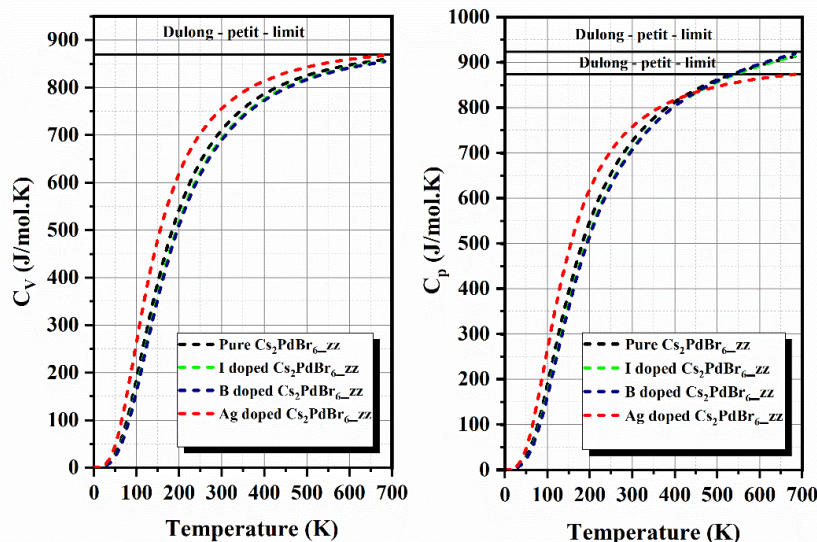


FIGURE 5.3 – Chaleur spécifique à pression et volume constants du Cs_2PdBr_6 pur et du $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, B, I$).

5.5 Structure de bande et densité d'états

Pour illustrer les applications possibles du composé Cs_2PdBr_6 avec un faible pourcentage de dopage, révéler plus précisément la nature des propriétés électroniques. Nous avons calculé les structures de bande, la densité d'états totale (TDOS) et la densité d'états partielle (PDOS) de Cs_2PdBr_6 et $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, B, I$). L'importance de ces propriétés électroniques se traduit par la connaissance du type de matériau, pour analyser et comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes dans les structures cristallines. La structure de bande et les densités d'états totale et partielle ont été calculées à leurs états d'équilibre par l'approche PBE-GGA+TB-mBJ. La structure de bande électronique calculée le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin et la densité d'état (TDOS et PDOS) pour le composé pur Cs_2PdBr_6 sont présentées dans la Figure 5.4 - (a, b).

L'analyse de la structure de bande montre que le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC) sont situés aux points Γ et X , respectivement. Ceci indique que le composé pur possède une bande interdite indirecte égale à 1,33 eV (Figure 5.4

- a). Ce qui est un peu plus grand que celui calculé avec PBE-GGA et également en accord avec les travaux précédents [5]. Cependant, il y a un petit décalage avec les résultats expérimentaux [2]. Le profil DOS est composé de l'état $Pd-d$ et de l'état $Br-p$ (Figure 5.4 - b). Il démontre une forte hybridation dans les bandes de valence et de conduction. Cette hybridation $p-d$ prouve l'apparition d'une liaison covalente polaire plus forte et stable. Ce résultat est confirmé par la différence d'électronégativité selon l'échelle de Pauling ($\Delta EN \sim 0.76$) [191, 192].

Pour le composé Cs_2PdBr_6 dopé par (Ag , B et I), les calculs de la densité d'états totale et partielle sont présentés sur la Figure 5.5 - (a, b, c). Premièrement, l'examen montre que les trois composés dopés révèlent une bande interdite indirecte égale à 0,113 eV pour le Cs_2PdBr_6 dopé à l'argent, 0,550 eV pour le Cs_2PdBr_6 dopé au bore, et 1,20 eV pour le Cs_2PdBr_6 dopé à l'iode. La bande interdite diminue progressivement en insérant des dopants I , B et Ag , respectivement, (c'est-à-dire $E_g(Cs_2PdBr_{5.7504}I_{0.2496}) > E_g(Cs_2PdBr_{5.7504}B_{0.2496}) > E_g(Cs_2PdBr_{5.7504}Ag_{0.2496})$). Les bandes interdites calculées des composés purs et dopés (Ag , B , I) sont regroupées dans le Tableau 5.3, avec les calculs théoriques déjà rapportés. Il est évident que la bande interdite calculée du dopage par Ag est plus petite que celle du dopage par B et I , ce qui peut être dû à l'effet de taille. Deuxièmement, la densité d'états calculée pour le composé Cs_2PdBr_6 dopé par (Ag , B , I) est représentée sur la Figure 5.5 - (a, b, c). Les résultats suggèrent que la bande de valence est principalement formée par la contribution mixte des orbitales $Pd-d$, $X-p$ ($X = B, I$) et des électrons $Ag-d$. La légère hybridation observée dans le profil DOS suggère que la nature des liaisons entre les atomes de Pd et les dopants est principalement ionique.

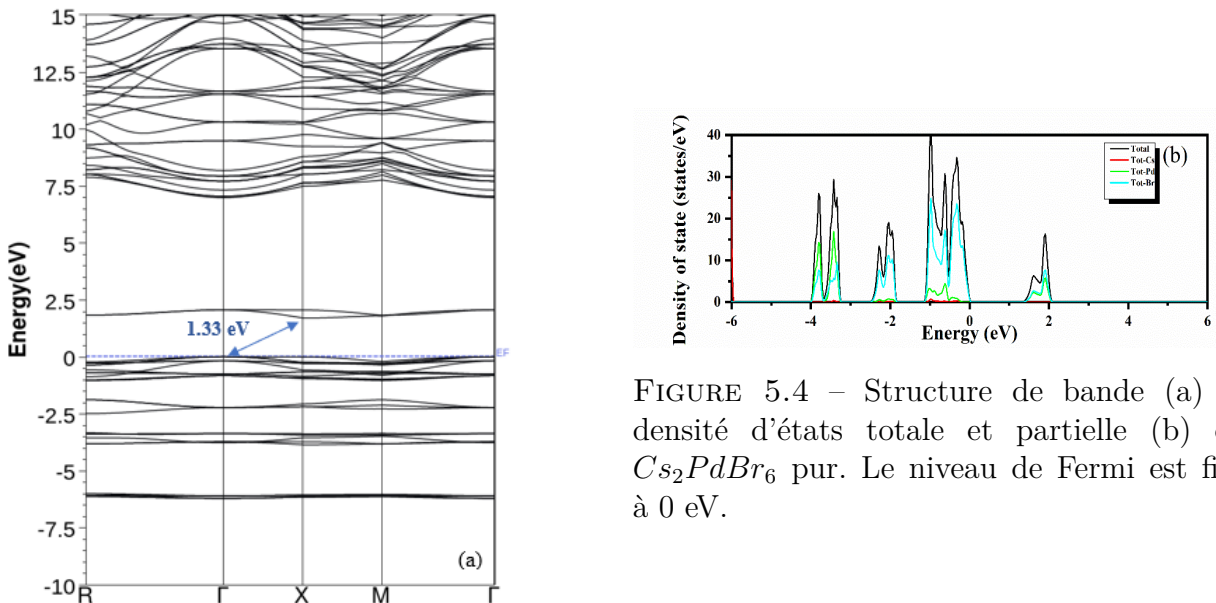


FIGURE 5.4 – Structure de bande (a) et densité d'états totale et partielle (b) du Cs_2PdBr_6 pur. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV.

TABLE 5.3 – Valeurs de la bande interdite électronique (eV) pour les composés Cs_2PdBr_6 et $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y=Ag, B, I$) avec les fonctionnelles PBE et PBE + mBJ. Les valeurs théoriques précédentes sont également citées.

Composés	Présent travail		Autres travaux	Expérimental
	PBE-GGA	PBE+mBJ		
Cs_2PdBr_6	0.654	1.330	0.82(PBE)-0.75(PBE+SOC)[131] 1.6 (mBJ)[2] 1.22(mBj)-0.50(PBEsol) [5] 1.7(HSE06) [194]	1.69 [92]
$Cs_2PdBr_{5.7504}Ag_{0.2496}$	0.085	0.113	(-)	(-)
$Cs_2PdBr_{5.7504}B_{0.2496}$	0.208	0.500	(-)	(-)
$Cs_2PdBr_{5.7504}I_{0.2496}$	0.613	1.20	(-)	(-)

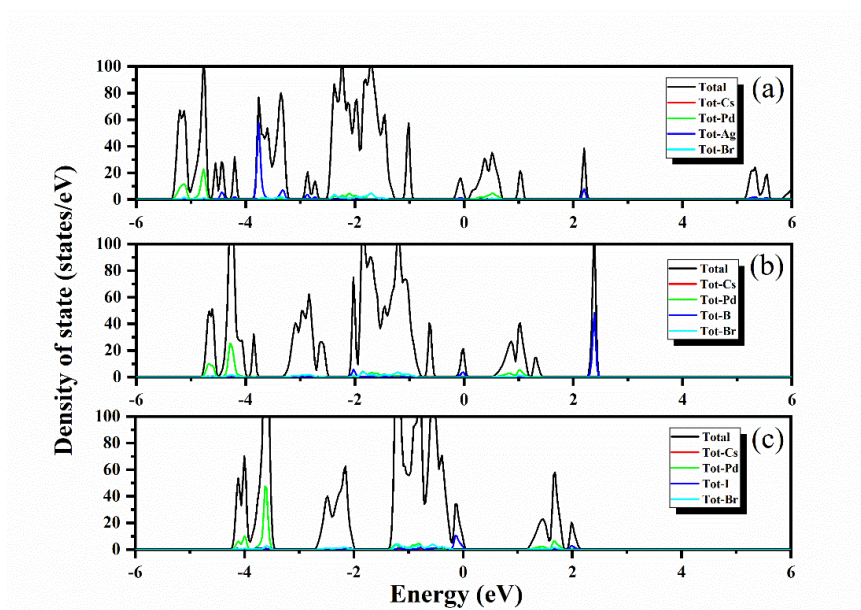


FIGURE 5.5 – Densité d'états calculée de $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y=Ag, B, I$) (a, b, c) basée sur la méthode PBE + mBJ.

5.6 Propriétés optiques

Le comportement optique des matériaux purs et dopés est obtenu par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, qui dépend de la fréquence et est donnée sous la forme de l'expression

suivante d'Ehrenreich et Cohen [162, 195] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega); \quad (5.5)$$

Les transitions optiques des états remplis vers les états vides sont dues aux interactions spécifiques entre le champ électrique des photons incidents et les porteurs de charge dans un substrat. La partie imaginaire de la fonction diélectrique, qui est $\varepsilon_2(\omega)$, est obtenue en utilisant la matrice du moment dipolaire qui se trouve entre les états occupés et inoccupés [162].

Par conséquent, la relation de Kramer-Kronig est employée pour donner la partie réelle de la fonction diélectrique [196, 195, 197]. Ces parties réelles et imaginaires c'est-à-dire ($\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$) sont données comme :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\alpha) \alpha d\alpha}{\alpha^2 - \omega^2} \quad (5.6)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 - (f_i(1-f_i)) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3 k; \quad (5.7)$$

Dans les relations 5.6 et 5.7 susmentionnées, P est la valeur intégrale du principal de Cauchy [196], M est la matrice dipolaire, i et j sont les états initial et final, f_i est la distribution de Fermi en fonction du i -ième état, et E_i est l'énergie de l'électron dans le i -ième état [162]. D'autres paramètres optiques pertinents sont extraits de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$, y compris la capacité d'absorption [197, 177] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}; \quad (5.8)$$

5.6.1 Fonction diélectrique

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ décrit la dispersion des photons incidents par les composés cristallins. Tandis que la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est strictement liée aux caractéristiques électroniques, et spécifiquement à la structure de bande, montrant le schéma d'absorption de la lumière dans le matériau [162].

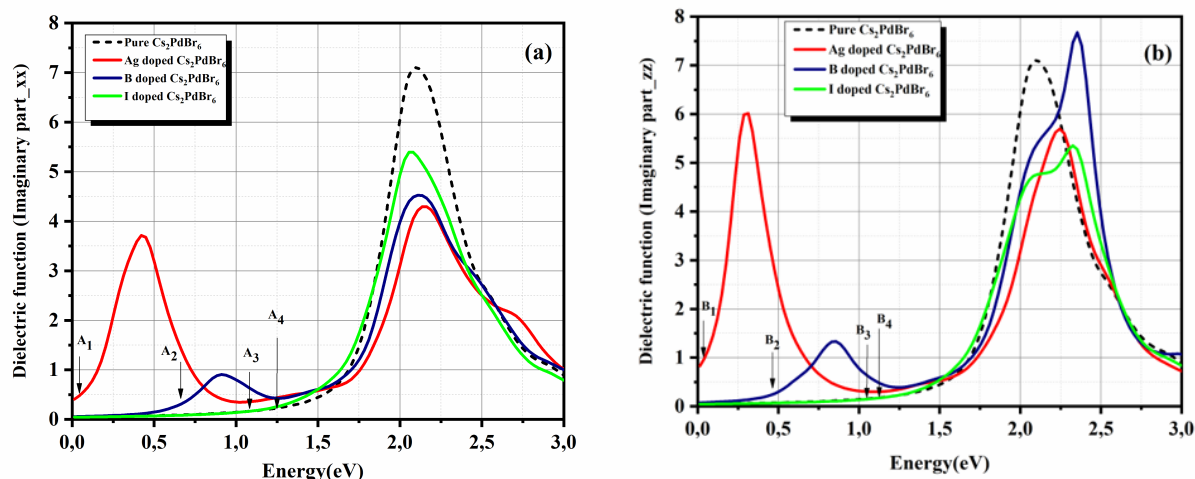


FIGURE 5.6 – Partie imaginaire de la fonction diélectrique de Cs_2PdBr_6 pur et dopé par Ag, B, I .

La Figure 5.6 - (a, b) montrent la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans les deux directions (xx) et (zz). La ligne pointillée représente le Cs_2PdBr_6 pur, ce qui indique une énergie d'environ 1,249 eV et 1,145 eV à A_4 et B_4 dans les deux axes cristallographiques, respectivement. Ces valeurs seuils proviennent principalement des transitions optiques entre les états occupés (maxima de la bande de valence) et inoccupés (minima de la bande de conduction), et sont généralement appelées "énergie de la bande interdite optique" que nous avons étudiée ci-dessous (voir Figure 5.7 - (a, b)). Les explications citées précédemment conviennent également aux autres bords (c'est-à-dire A_1, A_2, A_3, B_1, B_2 et B_3) lorsque le composé Cs_2PdBr_6 est légèrement dopé avec les éléments Ag, B et I . Il est très important de fournir, concrètement, des corrélations entre les caractéristiques optiques (fonction diélectrique) et les propriétés électroniques (densité d'états). Les pics qui apparaissent dans la région entre 2 eV et 2,5 eV après le dopage dans les deux directions cristallographiques sont déclenchés par les transitions électroniques $Ag-d, B-p$ et $I-p$. Les pics observés, dans la partie imaginaire, reflètent une capacité d'absorption significative de notre composé dopé dans plusieurs gammes d'énergie. Alors que, les pics apparaissant dans les spectres réels décrivent la fréquence de résonance plasmonique, la distribution et la polarisation des électrons libres sous la fréquence de rayonnement [162].

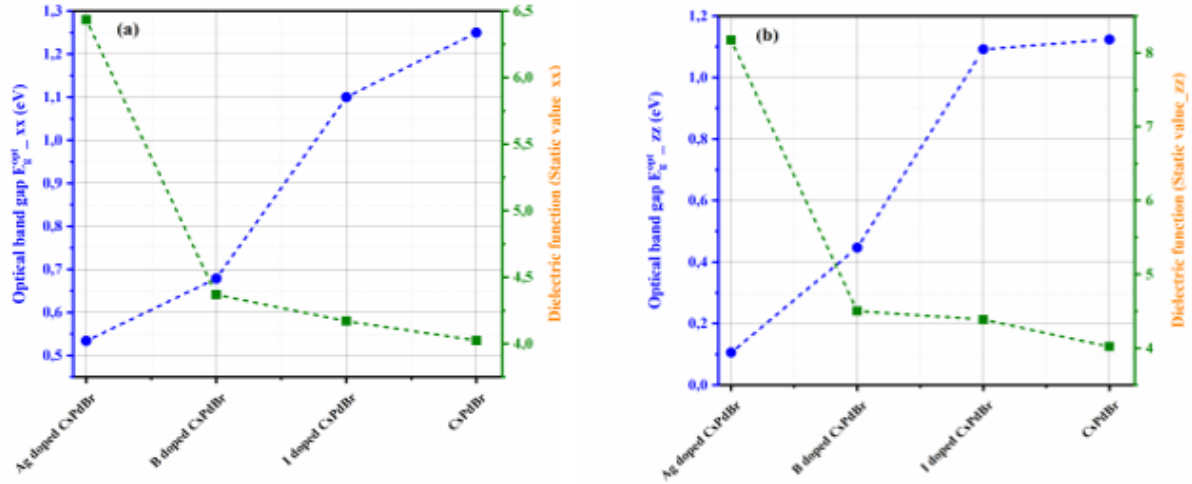


FIGURE 5.7 – Bande interdite optique et fonction diélectrique statique de Cs_2PdBr_6 pur et du $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, B, I$).

Les valeurs statiques de la partie réelle $\epsilon_1(0)$ dans les directions (xx) et (zz) sont extraites du spectre de la Figure 5.8 - (a, b) à fréquence ou énergie nulle. Les résultats suggèrent que le dopage a augmenté progressivement $\epsilon_1(0)$ en incorporant des éléments I , B et Ag , tandis que la bande interdite optique a diminué régulièrement, comme illustré dans la Figure 5.7 - (a, b).

Par conséquent, les valeurs statiques adhèrent à la relation $\epsilon_1(0) \approx 1 + (\hbar\omega_p/E_g)^2$ qui illustre le modèle de Penn [178]. Où, \hbar , ω_p et E_g sont respectivement la constante de Plank, la fréquence du plasma et la bande interdite optique.

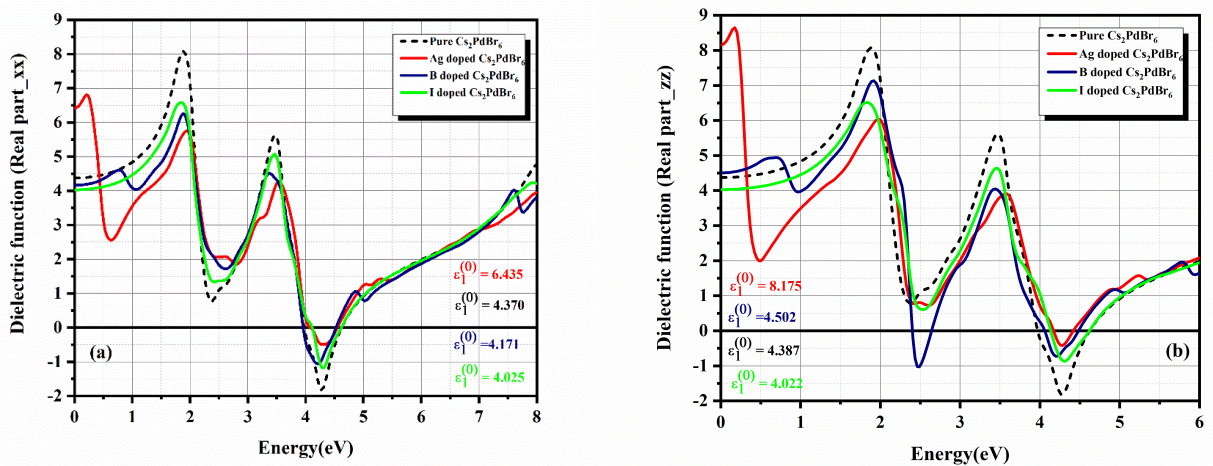


FIGURE 5.8 – Partie réelle de la fonction diélectrique de Cs_2PdBr_6 pur et dopé par Ag, B, I .

La fonction diélectrique statique a brusquement augmenté pour atteindre des valeurs maximales entre 1,5 eV et 2 eV dans les deux directions (xx) et (zz), où tous les composés présentent

une résonance plasmonique plus forte. Les pics d'intensité maximale sont déplacés vers la région d'énergie supérieure et diminuent régulièrement jusqu'à atteindre des valeurs négatives, une fois dans la direction (xx) et deux fois dans la direction (zz). Les valeurs négatives de la fonction diélectrique indiquent que la surface des matériaux purs et dopés reflète entièrement la lumière incidente [162]. Un faible décalage se produit entre les paramètres optiques extraits dans toutes les directions cristallographiques. Ainsi, un comportement anisotrope est attribué au composé Cs_2PdBr_6 après dopage.

5.6.2 Absorption optique

Pour décrire la composition et évaluer la bande interdite optique des matériaux semi-conducteurs, il est nécessaire de recourir au spectre d'absorption optique. La Figure 5.9 - (a, b) montre le spectre d'absorption optique en fonction de la longueur d'onde. Les résultats suggèrent que la forme de la capacité d'absorption dévoile des pics intenses dans la région visible (c'est-à-dire $\alpha \sim 7,10^5 cm^{-1}$; $4,9.10^5 cm^{-1} < \alpha < 6,5.10^5 cm^{-1}$ à $\sim 320nm$ pour le Cs_2PdBr_6 pur et I, B, Ag dopé dans les composants (xx) et (zz), respectivement).

Une intensité d'absorption moyenne est observée dans le domaine UV (ultraviolet), et notamment pour le Cs_2PdBr_6 dopé par B ($\alpha \sim 1,9.10^5 cm^{-1}$) et le Cs_2PdBr_6 dopé par Ag ($\alpha \sim 10^5 cm^{-1}$), comme l'illustre la Figure 5.9 - (a). En revanche, le pristine ne présente aucune capacité d'absorption dans cette gamme de longueur d'onde (UV). Après avoir montré quelques allures d'exploit, le coefficient d'absorption diminue rapidement jusqu'à s'abroger dans l'intervalle IR (infrarouge). La forte performance dans l'absorption de la lumière visible, que nous avons obtenue, est due à l'énergie des photons qui est largement supérieure à la bande interdite ($h\nu > E_g$), ils sont donc largement absorbés. Ces résultats sont adaptés aux applications des dispositifs optoélectroniques.

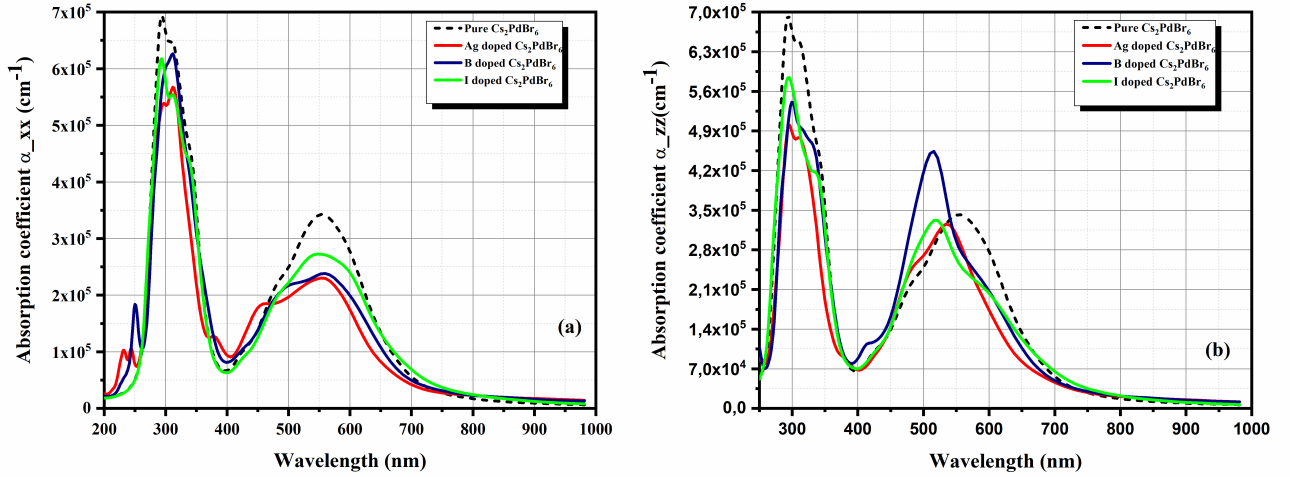


FIGURE 5.9 – Coefficient d'absorption du Cs_2PdBr_6 pur et du $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, B, I$).

5.6.3 Détermination de la bande interdite optique

La corrélation entre le coefficient d'absorption (α), l'énergie du photon incident ($h\nu$) et la bande interdite optique (E_g^{opt}) est liée par la relation de Tauc [172] :

$$(\alpha h\nu)^m = A_0(h\nu - E_g^{opt}); \quad (5.9)$$

Le paramètre A_0 est relatif à la probabilité des transitions entre les états électroniques pleins et vides. Il est appelé paramètre de bord de la bande [162]. L'exposant (m) est le facteur de puissance du mode de transition (qu'il soit autorisé ou interdit et qu'il soit direct ou indirect) [198]. Les valeurs de l'exposant pour les transitions directes autorisées, indirectes autorisées, directes interdites et indirectes interdites sont respectivement 2 et 1/2 [162, 198]. Bien que tous les composés étudiés (Cs_2PdBr_6 pur et dopé par Ag, B, I) présentent une transition interdite indirecte, la valeur de l'exposant m est 1/2. Les Figures 5.10 - (a, b) illustrent la bande interdite optique dans les composantes (xx) et (zz), et les valeurs attendues sont indiquées dans le Tableau 5.4. En termes généraux, les bandes interdites optiques E_g^{opt} sont extraites en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ et en allongeant les lignes droites pour couper l'axe ($h\nu$) à $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$. Les résultats révèlent que les bandes interdites optiques sont régulièrement réduites après le dopage, ce qui facilite grandement la transition des porteurs de charge et leur mobilité. Les résultats obtenus peuvent servir de guide pour la recherche expérimentale.

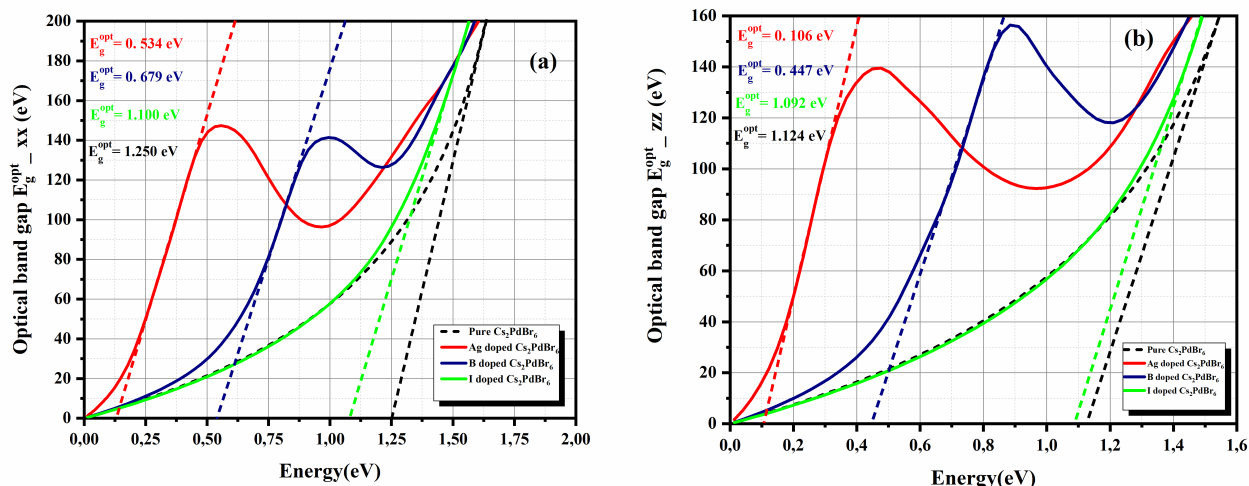


FIGURE 5.10 – Tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(\nu)$ pour estimer le gap d'énergie optique. La valeur de l'exposant m est de $1/2$ pour le composé pur et dopé (gap indirect : $(\alpha h\nu)^{1/2}$).

TABLE 5.4 – Bande interdite optique (eV) et énergie d'Urbach (eV) des composés Cs_2PdBr_6 pur et $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, B, I$)

Composés	Présent travail				Experimental
	$E_{gap}^{opt}(xx)$	$E_{gap}^{opt}(zz)$	$E_u(xx)$	$E_u(zz)$	$E_{gap}^{opt} = 1.60$ [2]
Cs_2PdBr_6	1.250	1.1240	0.467	0.236	$E_{gap}^{opt} = 1.69$ [92]
$Cs_2PdBr_{5.7504}I_{0.2496}$	1.100	1.092	0.419	0.325	(-)
$Cs_2PdBr_{5.7504}B_{0.2496}$	0.679	0.447	0.144	0.116	(-)
$Cs_2PdBr_{5.7504}Ag_{0.2496}$	0.534	0.106	0.074	0.055	(-)

Comme pour l'entropie, le type de désordre qui se produit dans les cristaux est caractérisé par l'énergie d'Urbach ou le bord d'Urbach (E_U) [196]. Ces bords peuvent provenir de troubles thermiques, polaires, chimiques, structurels, de défauts, etc. [162], et elles sont également prévues à partir de la région du bord d'absorption ou des états d'énergie les plus bas. La relation entre l'énergie d'Urbach (E_U) et le coefficient d'absorption (α) est décrite par la formule empirique [177] :

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_U}\right)}; \quad (5.10)$$

En exploitant le logarithme de la formule précédente, on obtient une ligne droite, comme présentée à la Figure 5.11 - (a, b) (équation 5.11).

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_U}; \quad (5.11)$$

L'énergie d'Urbach est établie graphiquement à partir de l'inverse de la pente de la ligne droite de la courbe $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie du photon incident $h\nu$, et les valeurs extraites sont compilées dans le Tableau 5.4. D'après la Figure 5.12 et le Tableau 5.4, les valeurs de l'énergie de la bord de bande (E_u) sont réduites après le dopage et présentent le même comportement que la bande interdite optique. Sans aucun doute, l'abaissement de la teneur en Br dans le composé a progressivement diminué le désordre et les états de défaut dans le Cs_2PdBr_6 , ce qui a conduit à une plus grande stabilité.

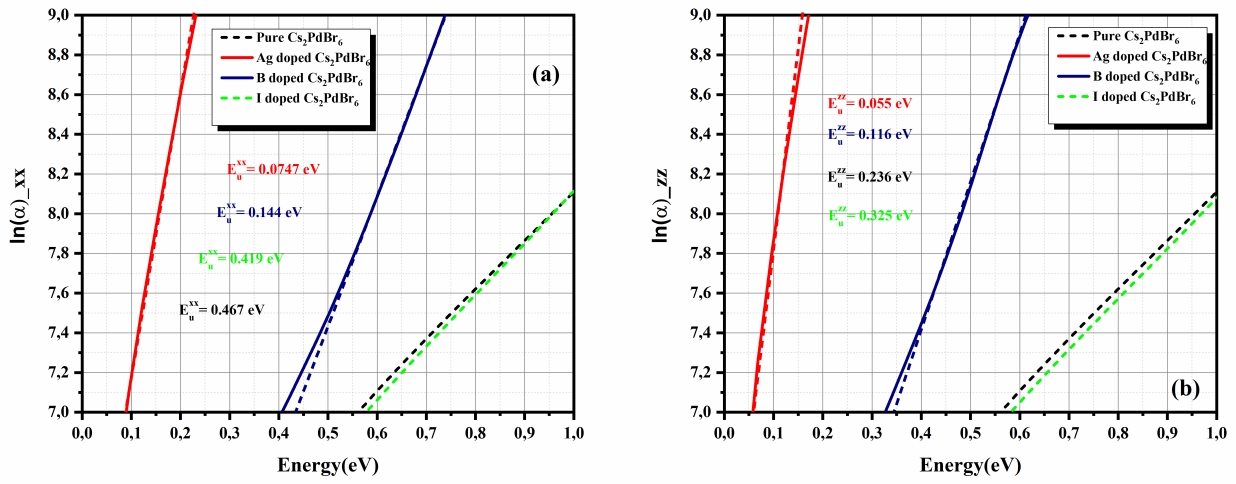


FIGURE 5.11 – Tracé de $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ pour estimer l'énergie d'Urbach E_U du Cs_2PdBr_6 pur et du $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, B, I$).

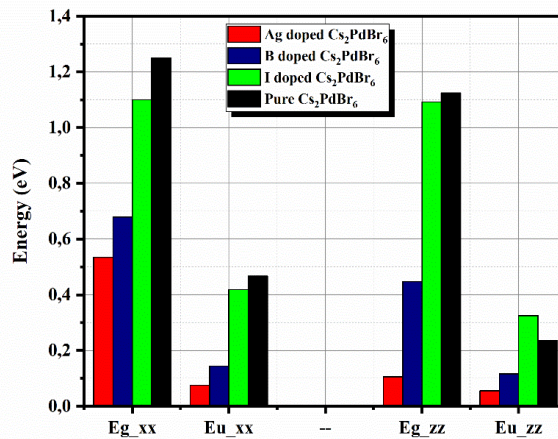


FIGURE 5.12 – Énergie d'Urbach et comportement de la bande interdite optique du Cs_2PdBr_6 pur et du $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, B, I$).

5.7 Propriétés thermoélectriques

Cette section présente une analyse détaillée des propriétés de transport, telles que le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique (σ/τ), la conductivité thermique électronique (k_e/τ) et le facteur de mérite thermoélectrique (ZT) du composé Cs_2PdBr_6 pur et dopé par (Ag, B, I) à différentes températures.

Comme le montrent les résultats, toutes les caractéristiques de transport dépendent fortement de la température. Sans aucun doute, les caractéristiques ci-dessus peuvent être renforcées ou affaiblies en remplaçant l'élément Br par des atomes d' Ag, B et I . Dans les formulations théoriques, le coefficient Seebeck et la conductivité électrique sont inversement corrélés et dépendent fortement de la concentration de porteurs et de la température.

Le coefficient susmentionné, pour le Cs_2PdBr_6 pur, dopé par Ag et B , présente une diminution linéaire en fonction de la température. Inversement, il augmente continuellement sous la température et fait un saut vers des valeurs substantielles pour le Cs_2PdBr_6 dopé par I , comme illustré dans la Figure 5.13 - (a). La valeur positive du coefficient Seebeck reflète le comportement de conduction électrique de type p et signifie que les trous sont les porteurs prédominants. En revanche, une valeur négative ramène le comportement électrique au type n [91]. Néanmoins, la nature semi-conducteur du Cs_2PdBr_6 dopé par l' Ag et au B persiste même en cas d'augmentation de la température, et ils ont changé leur comportement de semi-conducteurs de type p à de type n entre 400 K et 1200 K, comme le montre la Figure 5.13 - (a).

La Figure 5.13 - (b) présente la conductivité électrique en fonction de la température. Le composé pur Cs_2PdBr_6 a enregistré la plus petite valeur de la conductivité électrique à 300 K, qui est égale à $1,36 \cdot 10^{17} \Omega^{-1} m^{-1} s^{-1}$. En outre, (σ/τ) a révélé une proportionnalité directe avec des températures plus élevées et est devenu plus substantiel, atteignant $1,23 \cdot 10^{19} \Omega^{-1} m^{-1} s^{-1}$ à 2000 K. Cette proportionnalité signifie que les porteurs de charge sont thermiquement excités des états remplis vers les états vides. En revanche, le Cs_2PdBr_6 dopé par l' I a enregistré la plus grande valeur autour de $4,45 \cdot 10^{18} \Omega^{-1} m^{-1} s^{-1}$ à température ambiante, et a conservé son comportement électrique. Le Cs_2PdBr_6 , qu'il soit pur ou dopé par l'élément iode, a atteint une valeur constante de conductivité électrique égale à $3,74 \cdot 10^{18} \Omega^{-1} m^{-1} s^{-1}$ à 800 K. D'après la Figure 5.13 - (b), la conductivité électrique du Cs_2PdBr_6 dopé à l' Ag s'intensifie avec l'augmentation de la température. Parallèlement, une baisse régulière est observée pour le Cs_2PdBr_6 dopé au B et présente un comportement opposé. Malgré la réduction observée, les techniques de dopage offrent de réelles possibilités d'améliorer les performances électriques du Cs_2PdBr_6 à température plus basse. La conductivité thermique simulée en fonction de la température est

illustrée dans la Figure 5.13 - (c). Ces courbes impliquent une faible conductivité thermique pour le Cs_2PdBr_6 dopé au B , à température ambiante. Tandis que, la substitution proposée par les éléments Ag et I fait régulièrement grimper sa valeur à $2,73.10^{13}W/mKs$.

La Figure 5.13 - (d) montre la facteur de mérite thermoélectrique (ZT) pour mesurer l'efficacité thermoélectrique du matériau avant et après le dopage. En fait, ZT est fortement lié à différents paramètres, comme déjà mentionné (coefficient Seebeck, température, conductivité électrique, et conductivité thermique). Dans la présente recherche, à température ambiante, le ZT est proche de l'unité pour le Cs_2PdBr_6 pur, ce qui est fortement cohérent et égal à d'autres études théoriques [5, 91]. Après dopage et dans la même gamme de température, l'efficacité thermoélectrique atteint approximativement $\sim 0,8$ et $\sim 0,5$ pour le Cs_2PdBr_6 dopé - B et le Cs_2PdBr_6 dopé - I , respectivement.

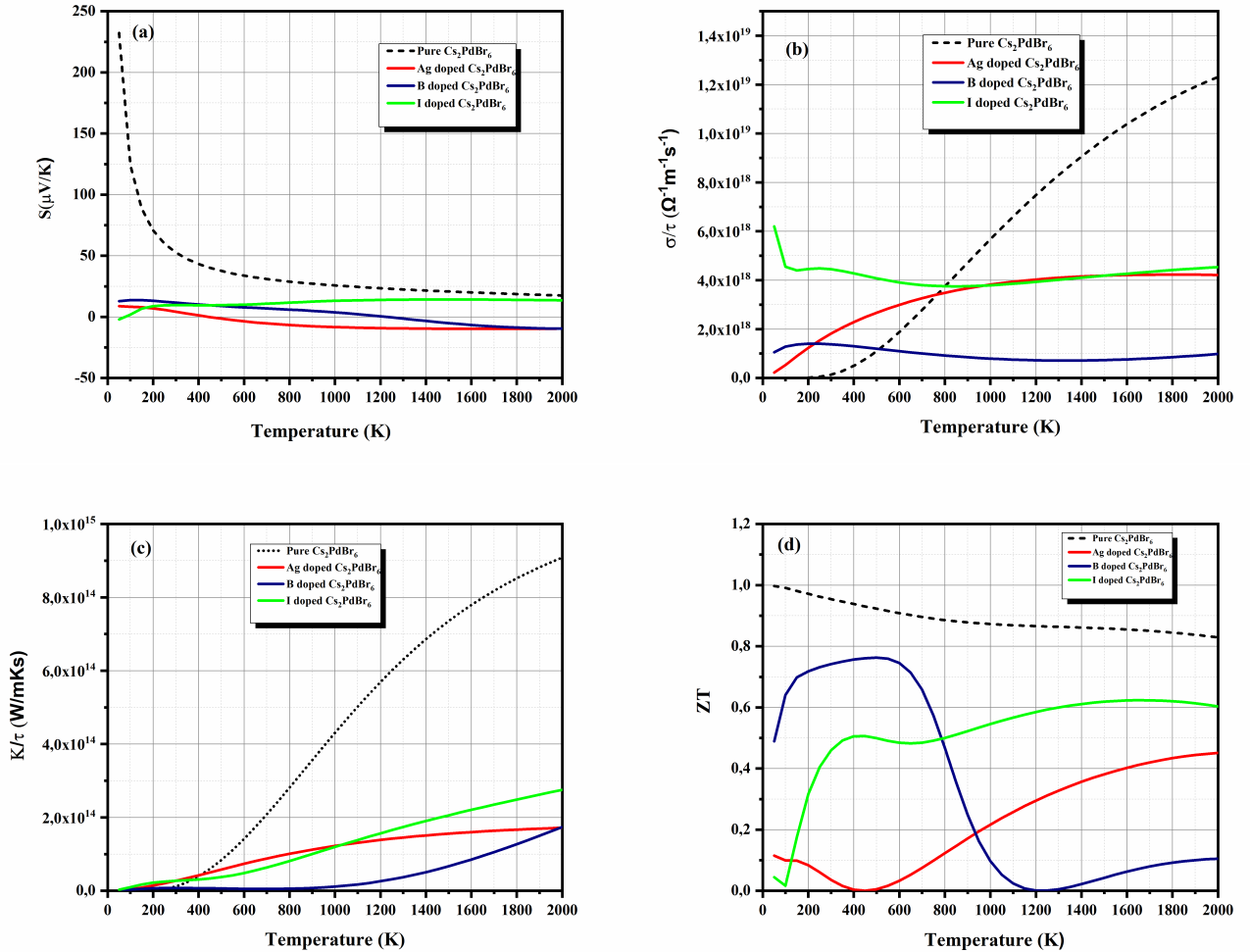


FIGURE 5.13 – Variation du coefficient Seebeck (a), de la conductivité électrique (b), de la conductivité thermique (c) et du facteur de mérite ZT (d) du Cs_2PdBr_6 pur et du $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, B, I$).

5.8 Conclusion

Dans ce travail, nous avons analysé les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques du composé pérovskite double Cs_2PdBr_6 dopé au brome, à l'iode et à l'argent. En utilisant la théorie de la fonction de la densité (DFT) basée sur la méthode du Potentiel Linéarisé Augmenté des Ondes Planes (FP-LAPW) et corrigée par le potentiel d'échange de Tran Balaha modifié Becke-Johnson (TB-mBJ) mis en œuvre dans le code de simulation ab initio WIEN2K. Les propriétés structurales montrent que l'effet des éléments dopés produit une subtile distorsion du groupe d'espace. Les valeurs positives de la chaleur spécifique à pression et volume constants prouvent que tous les composés sélectionnés sont relativement stables. En outre, la structure de la bande électronique indique que la bande interdite indirecte diminue progressivement en insérant des dopants I , B et Ag , respectivement. Le comportement optique calculé montre que tous les composés sont performants dans l'absorption de la lumière visible et ont un bon coefficient d'absorption ultraviolet pour les composés dopés B et Ag . De plus, les propriétés thermoélectriques des composés pristin et le dopant par Ag , B et I sont calculées par le code BoltzTraP. Les résultats du coefficient Seebeck montrent que le système a changé de comportement, passant de semi-conducteur de type p à semi-conducteur de type n pour les composés dopés à l' Ag et au B . De plus, le facteur de mérite a été trouvé proche de l'unité, $\sim 0,8$, $\sim 0,5$ pour le Cs_2PdBr_6 pur, dopé B et I . En conclusion, toutes les propriétés étudiées confirment que tous les composés étudiés, purs et dopés, sont adaptés aux applications optoélectroniques et aux cellules solaires. Elles fournissent des lignes directrices pour le travail expérimental.

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons essayé d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques, et thermoélectriques du composé Hexabromopalladate (IV) de césium Cs_2PdBr_6 à l'état pur et sous l'effet de substitution, la déformation, et le dopage. Dans toute l'étude, une méthodologie de simulation a été mise en place. Par ailleurs les principales approximations nécessaires pour mener des calculs des précédentes propriétés ont été mise en évidence. Nous avons utilisé le calcul ab-initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode des pseudopotentiels et les Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans les deux codes ; Quantum ESPRESSO et WIEN2K, respectivement. Ainsi que la théorie du transport de Boltzmann implémentée dans le code BoltzTrap. Pour le traitement du terme d'échange de corrélation, nous avons utilisé les approximations du gradient généralisée GGA-PBE, et potentiel d'échange de Becke Johnson modifié (TB-mBJ).

Dans le cadre des données nécessaires tel que l'énergie de coupure, et les k-points pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. Nous avons effectué une série de calculs afin d'avoir une bonne convergence de l'énergie total pour notre composé. Ainsi que la relaxation des positions atomiques à différent volumes jusqu'à l'état d'énergie minimale.

Nous avons montré lors de notre première étude que la substitution sur les quatre sites de brome par les éléments de tellure et béryllium du composé de référence Cs_2PdBr_6 qui produit un nouveau semi-conducteur de type p, permettent d'augmenter la performance thermoélectrique du composé à haute température. Le facteur de mérite enregistre une valeur maximale de 1,13 à 1200 K. L'analyse de l'énergie de formation avec une valeur de -26,99 eV et du phonon montrent que le nouveau composé est stable. Par conséquent, nos résultats théoriques prouvent dans un premier lieu que ce matériau est l'un des candidats les plus performants pour les futures applications thermoélectriques. Et dans un second lieu, ils peuvent servir des données de référence et élargir les informations précieuses pour les prochaines recherches théoriques et expérimentales.

Nous avons étudié ensuite l'effet de contrainte uniaxiale sur les propriétés structurales,

électroniques, élastiques, et de transports de Cs_2PdBr_6 . Nos résultats montrent que l'énergie de la bande interdite est affectée par la déformation uniaxial. La stabilité relative des composés et la faisabilité de la synthèse sont prouvées par les valeurs négatives des énergies de formations pour chaque contrainte (traction et compression). Nous avons également déterminé les propriétés élastiques pour étudier le comportement mécanique (stabilité, ductibilité, et la fragilité). Les coefficients élastiques satisfont le critère de Born. Ainsi que le rapport de Pugh qui affiche un comportement fragile sous compression et un comportement ductile sous traction. De plus, le coefficient de Poisson, et le module de Young sont étudiés. Les masses effectives des trous sont supérieures à celle des électrons. Et finalement, les propriétés de transport qui suggèrent à partir du coefficient Seebeck que le comportement de composé a changé sous contrainte et que le facteur de mérite registre une valeur de 0,99 à température ambiante sous contrainte de compression à -6% . Ce qui prouve que ce composé est l'un des candidats idéaux pour une future application thermoélectrique à basse température.

Et finalement, nous avons aussi étudié l'effet de dopage par trois éléments ; l'argent, le bore et l'iode ; sur les propriétés structurales, électroniques, optiques, et thermoélectriques de Cs_2PdBr_6 . Nous avons analysé le composé pur et du $Cs_2PdBr_{6-x}Y_x$ ($Y = Ag, B, I$) ($x=0,2496$). La stabilité des systèmes est déterminée par l'énergie de formation et la chaleur spécifique à pression et volume constants. Le dopage avec iode, brome et l'argent produit une réduction de la bande interdite électronique tel que 1,200 eV, 0,550 eV, et 0,113 eV. Nos résultats sur les propriétés optiques suggèrent que la forme de la capacité d'absorption dévoile des pics dans la région visible de valeur entre $4,9.10^5 cm^{-1}$ et $6,5.10^5 m^{-1}$ et une intensité d'absorption remarquable dans le domaine ultraviolet notamment pour les dopants $B(\alpha = 1,9.10^5)$ et $Ag(\alpha = 10^5 cm^{-1})$. Ensuite, les bandes interdites optiques, l'énergie d'Urbach sont prédites. Et en fin, l'évaluation des propriétés de transports en fonction de la température. Le coefficient Seebeck s'avère le changement du comportement pour les dopants Ag et B et le facteur de mérite registre des valeurs $\sim 0,8$, et $\sim 0,5$ pour les dopants B et I respectivement. Tous ces résultats théoriques peuvent être utiles pour les applications optoélectroniques et aux cellules solaires.

Suite à ce travail, on peut envisager des perspectives comme l'utilisation de la méthode de la réduction des dimensions par la nanostructuration et l'application d'un champ électrique afin d'améliorer la performance du matériau utilisé.

Bibliographie

- [1] P. Arnaud, "chimie physique" edition Dunod (2001).
- [2] N. Sakai, A.A. Haghghirad, M.R. Filip, P.K. Nayak, S. Nayak, A. Ramadan, Z. Wang, F. Giustino, H.J. Snaith, Solution-processed cesium hexabromopalladate (IV), Cs₂PdBr₆ for optoelectronic applications, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (17) (2017) 6030–6033.
- [3] S.D. Stranks, H.J. Snaith, Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices, *Nat. Nanotechnol.* 10 (5) (2015) 391–402.
- [4] W. Ye, Q. Cao, X.F. Cheng, C. Yu, J.H. He, J.M. Lu, A lead-free Cs₂PdBr₆ perovskite-based humidity sensor for artificial fruit waxing detection, *J. Mater. Chem.* 8 (34) (2020) 17675–17682.
- [5] K.C. Bhamu, A. Soni, J. Sahariya, Revealing optoelectronic and transport properties of potential perovskites Cs₂PdX₆ (X= Cl, Br) : a probe from density functional theory (DFT), *Sol. Energy* 162 (2018) 336–343.
- [6] Singh, Y. (2013). *Semiconductor devices*. IK International Pvt Ltd.
- [7] Mooser, E., Mooser, E., Mooser, E., Engineer, P., Mooser, E., & Ingénieur, P. (1993). *Introduction à la physique des solides (Vol. 1)*. Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [8] C. Ng –Hélène Ng , *physique des semi-conducteurs*, 3 Ed. Dunod, (2007).
- [9] THES Herissan, Alexandre 2015/11/16 Study by Time Resolved Microwave Conductivity of photocatalysts for wastewater treatment.
- [10] Steven S. Zumdahl, " Chimie générale " ,1999.
- [11] Kasap, S. O. (2006). *Principles of electronic materials and devices (Vol. 2)*. New York : McGraw-Hill.
- [12] H. Mathieu, « Physique des semi-conducteurs et des composants électronique », 4 Ed. Masson (1998).

-
- [13] Q.Tridoan, thèse de doctorat, université de Reims, Champagne.Ardenne, (2011).
- [14] E. Mooser, « Introduction à la Physique du solide », 1 Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes (1993).
- [15] Jean-Luc Bonardet, Gérard Papin, " L'indispensable en état solide ", édition Julien Barret, 2004.
- [16] Hummel, R. E. (2011). *Electronic properties of materials (Vol. 3)*. New York : Springer.
- [17] Peter, Y. U., & Cardona, M. (2010). *Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties*. Springer Science & Business Media.
- [18] J.Boucher, J. Simonne, «Principes et fonctions de l'électronique intégrée», Ed Cepadues ,(1977).
- [19] F. Mezrag, Mémoire de magister, Univ Mohamed Boudiaf de M'sila. (2003).
- [20] S.M.SZE.KWOK K NG. *Physic of semi-conductor divise*. Edition .weley.
- [21] Adachi, S. (2009). *Properties of semiconductor alloys : group-IV, III-V and II-VI semiconductors*. John Wiley & Sons.
- [22] Seebeck, T. J. (1895). *Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperaturdifferenz (No. 70)*. W. Engelmann.
- [23] Nolas, G. S., Sharp, J., & Goldsmid, J. (2001). *Thermoelectrics : basic principles and new materials developments (Vol. 45)*. Springer Science & Business Media.
- [24] Y.P. Maslakovets, *Heat energy conversion in electrical one by semiconductor thermocouples*, D.Sc. thesis, in, Ioffe Physical-Technical Insitute, 1949.
- [25] G.A. Slack, *New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling*, in : *CRC Handbook of Thermoelectricity*, 1995, pp. Chap 34.
- [26] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, *Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit*, *Nature*, 413 (2001).
- [27] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*, *Physical Review B*, 47 (1993) 12727-12731.
- [28] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor*, *Physical Review B*, 47 (1993) 16631-16634.
- [29] Duckworth, H.E. *Electricity and Magnetism* ; Holt Rinehart and Winston : New York, NY, USA, 1960 ; pp. 180–181.
- [30] Abdel-Motaleb, I. M., & Qadri, S. M. (2017). *Thermoelectric devices : principles and future trends*. arXiv preprint arXiv :1704.07742.

- [31] Willfahrt, A. (2014). Screen printed thermoelectric devices (Doctoral dissertation, Linköping University Electronic Press).
- [32] T. M. Tritt, 'Thermoelectric Materials : Principles, Structure, Properties, and Applications', Encyclopedia of Materials : Science and Technology, pp : 1-11, 2002, ISBN : 0-08-043152-6.
- [33] Kittel C., 'Introduction to Solid State Physics', Wiley, 2005.
- [34] Ibach, H., Luth, H., 'Solid-State Physics : An Introduction to Principles of Materials Science', Springer, 2009, ISBN 978-3-540-93803-3.
- [35] Andrea, L. (2016). Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques (Doctoral dissertation, Paris 6).
- [36] Franz, R., & Wiedemann, G. (1853). Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. Annalen der Physik, 165(8), 497-531.
- [37] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC Press, 1995.
- [38] Ibrahim, D. (2018). Synthèse et caractérisation de matériaux à base de SnTe pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [39] A.F. Ioffe, Semiconductor thermoelements, and Thermoelectric cooling, Infosearch, London, (1957).
- [40] Va2APP-38 D. M. E. Rowe, CRC handbook of thermoelectrics. CRC press, 2010.
- [41] Wood, C. (1988). Materials for thermoelectric energy conversion. Reports on progress in physics, 51(4), 459.
- [42] Wood, C. (1988). Materials for thermoelectric energy conversion. Reports on progress in physics, 51(4), 459.
- [43] Tritt, T. M., & Subramanian, M. A. (2006). Thermoelectric materials, phenomena, and applications : a bird's eye view. MRS bulletin, 31(3), 188-198.
- [44] Zlatic, V., & Hewson, A. (Eds.). (2012). New materials for thermoelectric applications : theory and experiment. Springer.
- [45] Sales, B. C., Mandrus, D., Chakoumakos, B. C., Keppens, V., & Thompson, J. R. (1997). Filled skutterudite antimonides : Electron crystals and phonon glasses. Physical Review B, 56(23), 15081.,9
- [46] Nolas, G. S., Cohn, J. L., & Slack, G. A. (1998). Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites. Physical Review B, 58(1), 164.

-
- [47] Bude, R. (2018). Synthèses et caractérisations de matériaux thermoélectriques nanostructurés (Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay).
- [48] Rowe, D. M., Shukla, V. S., & Savvides, N. (1981). Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-grained silicon–germanium alloys. *Nature*, 290(5809), 765-766.
- [49] Hicks, L. D., & Dresselhaus, M. S. (1993). Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*, 47(19), 12727.
- [50] Yang, L., Chen, Z. G., Dargusch, M. S., & Zou, J. (2018). High performance thermoelectric materials : progress and their applications. *Advanced Energy Materials*, 8(6), 1701797.
- [51] Lenoir, B., Dauscher, A., Cassart, M., Ravich, Y. I., & Scherrer, H. (1998). Effect of antimony content on the thermoelectric figure of merit of $Bi_{1-x}Sb_x$ alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59(1), 129-134.
- [52] W. M. Yim et A. Amith. Bi-Sb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling. *Solid-State Electronics*, 1972, vol. 15, p. 1141-1165.
- [53] Tan, G., & Kanatzidis, M. G. (2016). All-scale hierarchical PbTe : from nanostructuring to a panoscopic material. In *Materials Aspect of Thermoelectricity* (pp. 139-172). CRC Press.
- [54] Biswas, K., He, J., Blum, I. D., Wu, C. I., Hogan, T. P., Seidman, D. N., ... & Kanatzidis, M. G. (2012). High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 489(7416), 414-418.
- [55] Levin, E. M., Bud'Ko, S. L., & Schmidt-Rohr, K. (2012). Enhancement of Thermopower of TAGS-85 High-Performance Thermoelectric Material by Doping with the Rare Earth Dy. *Advanced Functional Materials*, 22(13), 2766-2774.
- [56] Joshi, G., Lee, H., Lan, Y., Wang, X., Zhu, G., Wang, D., ... & Ren, Z. (2008). Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys. *Nano letters*, 8(12), 4670-4674.
- [57] B. Lenoir, J.-P. Michenaud et A. Dauscher. *Thermoélectricité : des principes aux applications*. Techniques de l'Ingénieur, 2010.
- [58] [I. Oftedal, *Z. Kristallogr.*, 1928, 66, 517.
- [59] Shi, X., Zhang, W., Chen, L. D., Yang, J., & Uher, C. (2007). Theoretical study of the filling fraction limits for impurities in Co Sb 3. *Physical Review B*, 75(23), 235208.
- [60] Idris, M. A., Hisyam, M. M., Bahtiar, A. S., Rohaya, A. M., Farhana, H. N., Suzilawati, A. W., ... & Andy, L. (2005). Overview on High Potential Material for Thermoelectric and their Structure. In 1st National Conference on Electronic Design.

- [61] Sales, B. C., Chakoumakos, B. C., Jin, R., Thompson, J. R., & Mandrus, D. (2001). Structural, magnetic, thermal, and transport properties of $X_8Ga_{16}Ge_{30}$ ($X = \text{Eu, Sr, Ba}$) single crystals. *Physical Review B*, 63(24), 245113.
- [62] Nolas, G., Cohn, J. L., Slack, G. A., & Schujman, S. B. (1998). Semiconducting Ge clathrates : Promising candidates for thermoelectric applications. *Applied Physics Letters*, 73(2), 178-180.
- [63] Goldsmid, H. J., & Nolas, G. S. (2001, June). A review of the new thermoelectric materials. In *Proceedings ICT2001. 20 International Conference on Thermoelectrics* (Cat. No. 01TH8589) (pp. 1-6). IEEE.
- [64] Kenfaui, D. (2010). Étude des propriétés mécaniques et thermoélectriques des matériaux $Ca_3Co_4O_9$ texturés pour la conversion d'énergie (Doctoral dissertation, Université de Caen).
- [65] Hsu, K. F., Loo, S., Guo, F., Chen, W., Dyck, J. S., Uher, C., ... & Kanatzidis, M. G. (2004). Cubic $AgPb_mSbTe^{2+m}$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 303(5659), 818-821.
- [66] X. Yan, W. Liu, H. Wang, S. Chen, J. Shiomi, K. Esfarjani, H. Wang, D. Wang, G. Chen et Z. Ren. Stronger phonon scattering by larger differences in atomic mass and size in p-type half-Heuslers $Hf_{1-x}Ti_xCoSb_{0.8}Sn_{0.2}$. *Energy & Environmental Science*, 2012, vol. 5, p. 7543-7548.
- [67] A. Saramat, G. Svensson, A. E. Palmavist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G. K. Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan et G. D. Stucky. Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski grown clathrates $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$. *Journal of Applied Physics*, 2006, vol. 99, p. 023708.
- [68] Wu, T., & Gao, P. (2018). Development of perovskite-type materials for thermoelectric application. *Materials*, 11(6), 999.
- [69] Heacock, R. L. (1980). The voyager spacecraft. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 194(1), 211-224.
- [70] K. Matsubara, in *Twenty-first International Conference on Thermoelectrics, Proceedings, ICT'02*, 418 (2002).
- [71] O. S and ru, 'BMW, Ford, GM to Test Thermoelectric Devices on Real Cars This Summer', *The Green Optimistic*, 25-May-2011.

-
- [72] S. Kumar, S. D. Heister, X. Xu, J. R. Salvador, and G. P. Meisner, ‘Thermoelectric Generators for Automotive Waste Heat Recovery Systems Part I : Numerical Modeling and Baseline Model Analysis’, *J. Electron. Mater.*, vol. 42, no. 4, pp. 665–674, Apr. 2013.
- [73] P. S. Moussounda, thèse de Doctorat, université Louis Pasteur (Strasbourg I), 2006.
- [74] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, R. M. Wentzcovitch, Quantum espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (39) (2009) 395502.
- [75] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60.
- [76] Navrotsky, A.& Weidner, D.J; American Geophysical Union : Washington, DC, Vol. 45, (1989).
- [77] Katz, E. A. (2020). Perovskite : name puzzle and German-Russian odyssey of discovery. *Helvetica Chimica Acta*, 103(6), e2000061.
- [78] Suntivich, J., Gasteiger, H. A., Yabuuchi, N., Nakanishi, H., Goodenough, J. B., & Shao-Horn, Y. (2011). Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal–air batteries. *Nature chemistry*, 3(7), 546-550.
- [79] Béa, H., Gajek, M., Bibes, M., & Barthélémy, A. (2008). Spintronics with multiferroics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(43), 434221.
- [80] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85, 4121–4123.
- [81] Murtaza, G., & Ahmad, I. (2011). First principle study of the structural and optoelectronic properties of cubic perovskites CsPbM₃ (M= Cl, Br, I). *Physica B : Condensed Matter*, 406(17), 3222-3229.
- [82] Ji, F. (2021). Bandgap Engineering of Lead-Free Halide Double Perovskites (Doctoral dissertation, Linköping University Electronic Press).
- [83] Filip, M. R., Hillman, S., Haghighirad, A. A., Snaith, H. J., & Giustino, F. (2016). Band gaps of the lead-free halide double perovskites Cs₂BiAgCl₆ and Cs₂BiAgBr₆ from theory and experiment. *The journal of physical chemistry letters*, 7(13), 2579-2585.
- [84] Karmakar, A., Dodd, M. S., Agnihotri, S., Ravera, E., & Michaelis, V. K. (2018). Cu (II)-doped Cs₂SbAgCl₆ double perovskite : A lead-free, low-bandgap material. *Chemistry of Materials*, 30(22), 8280-8290.].
- [85] Maughan, A. E., Ganose, A. M., Bordelon, M. M., Miller, E. M., Scanlon, D. O., & Neilson, J. R. (2016). Defect tolerance to intolerance in the vacancy-ordered double perovskite

- semiconductors Cs₂SnI₆ and Cs₂TeI₆. *Journal of the American Chemical Society*, 138(27), 8453-8464.
- [86] Faizan, M., Khan, S. H., Khachai, H., Seddik, T., Omran, S. B., Khenata, R., ... & AL-Anazy, M. M. (2021). Electronic, optical, and thermoelectric properties of perovskite variants A₂BX₆ : Insight and design via first-principles calculations. *International Journal of Energy Research*, 45(3), 4495-4507].
- [87] Cai, Y., Xie, W., Ding, H., Chen, Y., Thirumal, K., Wong, L. H., ... & Asta, M. (2017). Computational study of halide perovskite-derived A₂BX₆ inorganic compounds : chemical trends in electronic structure and structural stability. *Chemistry of Materials*, 29(18), 7740-7749.
- [88] Xiao, Z., Zhou, Y., Hosono, H., & Kamiya, T. (2015). Intrinsic defects in a photovoltaic perovskite variant Cs₂SnI₆. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(29), 18900-18903.
- [89] Saparov, B., Sun, J. P., Meng, W., Xiao, Z., Duan, H. S., Gunawan, O., ... & Mitzi, D. B. (2016). Thin-film deposition and characterization of a Sn-deficient perovskite derivative Cs₂SnI₆. *Chemistry of Materials*, 28(7), 2315-2322.
- [90] Boubekraoui, A., Moatassim, H., Al-Shami, A., & Ez-Zahraouy, H. (2021). DFT study of structural, electronic, and thermoelectric properties of Cs₂PdX (X= Br₂Be₂Te₂) compound. *Computational Condensed Matter*, 29, e00600.
- [91] Boubekraoui, A., Ziati, M., & Ez-Zahraouy, H. (2022). First-principles calculations to investigate strain effects on structural, electronic, elastic and transport properties of Cs₂PdBr₆. *Computational and Theoretical Chemistry*, 113833.
- [92] Zhou, L., Liao, J. F., Huang, Z. G., Wang, X. D., Xu, Y. F., Chen, H. Y., ... & Su, C. Y. (2018). All-inorganic lead-free Cs₂PdX₆ (X= Br, I) perovskite nanocrystals with single unit cell thickness and high stability. *ACS Energy Letters*, 3(10), 2613-2619.
- [93] S. Kurth, M. A. L. Marques, E. K. U. Gross, *Density-Functional Theory. Encyc.Phys.Condens. Matter*, 395–402, <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/00445-9>.
- [94] COMBES, Jean-Michel, DUCLOS, Pierre, et SEILER, Ruedi. The born-oppenheimer approximation. In : *Rigorous atomic and molecular physics*. Springer, Boston, MA, 1981. p. 185-213.
- [95] FISCHER, Charlotte Froese. Multi-Configuration Hartree–Fock Correlation Study of 1 s 2 s 1 S. *Canadian Journal of Physics*, 1973, vol. 51, no 11, p. 1238-1243.
- [96] H. J. Schnitzer, “Hartree approximation in relativistic field theory,” *Phys. Rev. D*, vol. 10, pp. 2042–2046, Sep 1974.

-
- [97] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 and 62, 795, (1930).
- [98] F. Reines and H. W. Sobel, "Test of the pauli exclusion principle for atomic electrons," Phys. Rev. Lett., vol. 32, pp. 954–954, Apr 1974.
- [99] P. Lykos and G. W. Pratt, "Discussion on the hartree-fock approximation," Rev. Mod. Phys., vol. 35, pp. 496–501, Jul 1963.
- [100] A. Dalgarno, G. A. Victor, and D. R. Bates, "The time-dependent coupled hartree-fock approximation," Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, vol. 291, no. 1425, pp. 291–295, 1966.
- [101] [M. Moshinsky, "How good is the hartree-fock approximation," American Journal of Physics, vol. 36, no. 1, pp. 52–53, 1968.
- [102] E.E. Davis, M. Mottl, A. Fisher, P. DrRabinowitz, T.J. Francis, Ocean Dilling Program, Leg 139 preliminary report ; Middle Valley, Juan de Fuca Ridge, Preliminary Rep. ODP. 39 (1992).
- [103] D. Dunlop, Ö. Özdemir, Magnetizations in Rocks and Minerals, in : Treatise on Geophysics, 2007 : pp. 277–336. <https://doi.org/10.1016/B978-044452748-6.00093-6>.
- [104] P. Hohenberg and W. Kohn , Phys.Rev. B 136, 864 (1964).
- [105] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," Phys. Rev., vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [106] W. Kohn and L. Sham, "Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas," Physical Review, vol. 137, no. 6A, pp. A1697–A1705, 1965. cited By 366.
- [107] Hedin, L., & Lundqvist, B. I. (1971). Explicit local exchange-correlation potentials. Journal of Physics C : Solid state physics, 4(14), 2064.
- [108] HODGES, C. H. Quantum corrections to the Thomas–Fermi approximation—the Kirzhnits method. Canadian Journal of Physics, 1973, vol. 51, no 13, p. 1428-1437.
- [109] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," Physical Review B, vol. 46, pp. 6671-6687, 1992.
- [110] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation," Physical Review B, vol. 33, pp. 8800-8802, 1986.
- [111] W. Zhigang and R. E. Cohen. Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).

- [112] Y. Wang and J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, p 13298 (1992).
- [113] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996).
- [114] F. Tran, P. Blaha and K. Schwars, J. Phy. Condens. Matter 19, 196208 (2007).
- [115] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [116] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [117] S. Mamoun. “Étude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stoechiométrique“. Thèse Doctorat, Université de Lorraine – Energie Mécanique et Matériaux (EMMA), Metz-France. (2013).
- [118] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria and R. L. Martin, J. Chem. Phys. 123, 174101 (2005).
- [119] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber and J. G Angyan, J. Chem. Phys. 124, 154709 (2006)] et la méthode GW [M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. Vol. 99, 246403, (2007).
- [120] A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989).
- [121] W. C. Aulbur, M. Städele and A. Görling, Phys. Rev. B 62, 7121 (2000).
- [122] S. V. Faleev, M. V. Schilfgaard and T. Kotani, phys. Rev. Lett. 93, 126406 (2004).
- [123] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [124] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, “Total-energy full-potential linearized augmented-plane-wave method for bulk solids : Electronic and structural properties of tungsten,” Phys. Rev. B, vol. 30, pp. 561–569, Jul 1984.
- [125] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, “Full-potential selfconsistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces : o₂ molecule,” Phys. Rev. B, vol. 24, pp. 864–875, Jul 1981.
- [126] Sjöstedt, E., Nordström, L., & Singh, D. J. (2000). An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. Solid state communications, 114(1), 15-20.
- [127] J. C. Slater, “An augmented plane wave method for the periodic potential problem,” Phys. Rev., vol. 92, pp. 603–608, Nov 1953.
- [128] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 151 (1937).
- [129] R. Yu, D. Singh, and H. Krakauer, “All-electron and pseudopotential force calculations using the linearized-augmented-plane-wave method,” Phys. Rev. B, vol. 43, pp. 6411–6422, Mar 1991.

-
- [130] D. M. Bylander and L. Kleinman, “Exact phillips-kleinman-like pseudopotential for transition metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 9837–9840, Oct 1992.
- [131] C. J. Smallwood, R. E. Larsen, W. J. Glover, and B. J. Schwartz, “A computationally efficient exact pseudopotential method. i. analytic reformulation of the phillipskleinman theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 7, p. 074102, 2006.
- [132] Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11), 7892.
- [133] C. N. Likos, B. M. Mladek, D. Gottwald, and G. Kahl, “Why do ultrasoft repulsive particles cluster and crystallize? analytical results from density-functional theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 22, p. 224502, 2007.
- [134] Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953.
- [135] Al Alam, A. F. (2009). Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d’Intermétalliques (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [136] Parr, R. G. (1989). *W. Yang Density functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1, 1989.
- [137] Dreizler, R. M., & Gross, E. K. (1990). Density functional theory of relativistic systems. In *Density Functional Theory* (pp. 245-271). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [138] Pickett, W. E. (1989). Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, 9(3), 115-197.
- [139] Dabo, I., Kozinsky, B., Singh-Miller, N. E., & Marzari, N. (2008). Electrostatics in periodic boundary conditions and real-space corrections. *Physical Review B*, 77(11), 115139.
- [140] Kleinman, L., & Bylander, D. M. (1982). Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20), 1425.
- [141] Hamann, D. R., Schlüter, M., & Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20), 1494.
- [142] Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11), 7892.
- [143] Fuchs, M., & Scheffler, M. (1999). Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Computer Physics Communications*, 119(1), 67-98.

- [144] Corso, A. D. (1996). A pseudopotential plane waves program (pwscf) and some case studies. In *Quantum-mechanical Ab-initio calculation of the properties of crystalline materials* (pp. 155-178). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [145] Oda, T., Pasquarello, A., & Car, R. (1998). Fully unconstrained approach to noncollinear magnetism : application to small Fe clusters. *Physical review letters*, 80(16), 3622.
- [146] Gebauer, R., & Baroni, S. (2000). Magnons in real materials from density-functional theory. *Physical Review B*, 61(10), R6459.
- [147] Johnson, D. D. (1988). Modified Broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations. *Physical Review B*, 38(18), 12807.
- [148] Chadi, D. J., & Cohen, M. L. (1973). Special points in the Brillouin zone. *Physical Review B*, 8(12), 5747.
- [149] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.
- [150] Baroni, S., Giannozzi, P., & Testa, A. (1987). Green's-function approach to linear response in solids. *Physical review letters*, 58(18), 1861.
- [151] Gonze, X. (1995). Adiabatic density-functional perturbation theory. *Physical Review A*, 52(2), 1096.
- [152] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.* 175 (1) (2006) 67–71.
- [153] Allen, P. B., Pickett, W. E., & Krakauer, H. (1988). Anisotropic normal-state transport properties predicted and analyzed for high-T c oxide superconductors. *Physical Review B*, 37(13), 7482.
- [154] Singh, D. J., & Mazin, I. I. (1997). Calculated thermoelectric properties of La-filled skutterudites. *Physical Review B*, 56(4), R1650.
- [155] R. Kubo, *Journal of the Physical Society of Japan* 12 (1957) 570.
- [156] J. M. Ziman. *Electrons and Phonons*. Oxford University Press, 1962.
- [157] Witting, I. T., Chasapis, T. C., Ricci, F., Peters, M., Heinz, N. A., Hautier, G., & Snyder, G. J. (2019). The thermoelectric properties of bismuth telluride. *Advanced Electronic Materials*, 5(6), 1800904.
- [158] Kumar, P., Rajput, K., & Roy, D. R. (2022). First-principles calculations to investigate structural, elastic, electronic, and thermoelectric properties of monolayer and bulk beryllium chalcogenides. *Chemical Physics*, 562, 111660.

-
- [159] Z.Y. Wang, Y. Chen, C. Zhang, D. Wang, P. Liang, H. Zhang, L. Wang, Electronic structure and optical properties of vacancy-ordered double perovskites $\text{Cs}_2\text{Pd Br}_x\text{Cl}_{6-x}$ by first-principles calculation, *J. Phys. Chem. C* 124 (24) (2020) 13310–13315.
- [160] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.* 118 (18) (2003) 8207–8215.
- [161] Q. Hao, H. Zhao, Computation-driven materials search for thermoelectric applications, *ECS Transact.* 69 (9) (2015) 11.
- [162] M. Ziati, H. Ez-Zahraouy, Theoretical investigation of electronic, optical and thermoelectric properties of tellurium doped barium titanate (BTO) through modified Becke–Johnson exchange potential, *Optik* 231 (2021) 166440.
- [163] Q. Mahmood, M. Yaseen, B.U. Haq, A. Laref, A. Nazir, The study of mechanical and thermoelectric behavior of MgXO_3 (X= Si, Ge, Sn) for energy applications by DFT, *Chem. Phys.* 524 (2019) 106–112.
- [164] S.A. Khandy, D.C. Gupta, Electronic structure, magnetism and thermoelectric properties of double perovskite $\text{Sr}_2\text{HoNbO}_6$, *J. Magn. Magn Mater.* 458 (2018) 176–182.
- [165] O. Sahnoun, H. Bouhani-Benziane, M. Sahnoun, M. Driz, Magnetic and thermoelectric properties of ordered double perovskite $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$, *J. Alloys Compd.* 714 (2017) 704–708.
- [166] Mahmood, Q., Younas, M., Ashiq, M. G. B., Ramay, S. M., Mahmood, A., & Ghaithan, H. M. (2021). First principle study of lead-free double perovskites halides $\text{Rb}_2\text{Pd}(\text{Cl}/\text{Br})_6$ for solar cells and renewable energy devices : a quantum DFT. *International Journal of Energy Research*, 45(10), 14995-15004.
- [167] A.A. Aloufi, Z.A. Alahmed, A. Laref, H.A. Albrithen, Strain effects on structural, electronic, and optical properties of BeO by DFT, *Mater. Res. Bull.* 114 (2019) 52–60.
- [168] R. Sa, D. Liu, Phase transition, electronic and optical properties of $\text{A}_2\text{PdBr}_4\text{I}_2$ (A= Rb, Cs) : A theoretical study, *Mater. Res. Bull.* 146 (2022), 111613.
- [169] M. Rkhis, S. Laasri, S. Touhtouh, E.K. Hlil, M. Bououdina, R. Ahuja, A. Hajjaji, Engineering the hydrogen storage properties of the perovskite hydride ZrNiH_3 by uniaxial/biaxial strain, *Int. J. Hydrogen Energy* (2021).
- [170] H. Benzidi, M. Lakhal, A. Benyoussef, M. Hamedoun, M. Loulidi, A. El kenz, O. Mounkachi, First principle study of strain effect on structural and dehydrogenation properties of complex hydride LiBH_4 , *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (30) (2017) 19481–19486.

- [171] R. Lu, H. Wu, Y. Qian, E. Kan, Y. Liu, W. Tan, C. Xiao, K. Deng, The effect of biaxial mechanical strain on the physical properties of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: a theoretical study, *Solid State Commun.* 191 (2014) 70–75.
- [172] M. Ziati, H. Ez-Zahraouy, Effect of uniaxial strain on structural, electronic and optical properties of $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-xFx}$: a DFT study, *Chem. Phys.* 544 (2021), 111132.
- [173] Z. Zhang, J. Su, J. Hou, Z. Lin, Z. Hu, J. Chang, J. Zhang, Y. Hao, Potential applications of halide double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInX}_6$ ($X = \text{Cl, Br}$) in flexible optoelectronics : unusual effects of uniaxial strains, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (5) (2019) 1120–1125.
- [174] X. Wang, G. Bi, N. Ali, Y. Chen, H. Wu, Theoretical study of the strain influence on lead-free bismuth-based halide perovskites, *J. Mater. Sci.* 56 (19) (2021) 11377–11385.
- [175] M. Ziati, H. Ez-Zahraouy, Theoretical investigation of electronic, optical and thermoelectric properties of tellurium doped barium titanate (BTO) through modified Becke-Johnson exchange potential, *Optik* 231 (2021) 166440, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166440>.
- [176] B. Fadila, M. Ameri, D. Bensaid, M. Nouredine, I. Ameri, S. Mesbah, Y. Al-Douri, Structural, magnetic, electronic and mechanical properties of full-Heusler alloys $\text{Co}_2\text{YA1}$ ($Y = \text{Fe, Ti}$) : first principles calculations with different exchange-correlation potentials, *J. Magn. Magn. Mater.* 448 (2018) 208–220.
- [177] M. Ziati, A. Boubekraoui, H. Ez-Zahraouy, Mechanical stability, electronic, and optical properties of bulk and (001)-surfaces of $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-xFx}$ quaternary alloy, *Surf. Sci.* 721 (2022) 122071, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2022.122071>.
- [178] M. Ziati, N. Bekkioui, H. Ez-Zahraouy, Correlation between carrier mobility and effective mass in $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-xFx}$ ($x = 2$) under uniaxial strain using the Yukawa screened PBE0 hybrid functional, *J. Phys. Chem. Solids* 161 (2022) 110409, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110409>.
- [179] A.H. Reshak, Transport properties of mixed $\text{CuAl}(\text{S1-xSex})_2$ as promising thermoelectric crystalline materials, *J. Phys. Chem. Solids* 78 (2015) 46–52.
- [180] O. Sahnoun, H. Bouhani-Benziane, M. Sahnoun, M. Driz, Magnetic and thermoelectric properties of ordered double perovskite $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$, *J. Alloy. Compd.* 714 (2017) 704–708.
- [181] S.A. Khandy, D.C. Gupta, Electronic structure, magnetism and thermoelectric properties of double perovskite $\text{Sr}_2\text{HoNbO}_6$, *J. Magn. Magn. Mater.* 458 (2018) 176–182.
- [182] Zelai, T., Rouf, S. A., Mahmood, Q., Bouzgarrou, S., Amin, M. A., Aljameel, A. I., ... & Mera, A. (2022). First-principles study of lead-free double perovskites Ga_2PdX_6 ($X =$

-
- Cl, Br, and I) for solar cells and renewable energy. *Journal of Materials Research and Technology*, 16, 631-639.
- [183] Bousahla, M. A., Faizan, M., Seddik, T., Omran, S. B., Khachai, H., Laref, A., ... & Khan, S. H. (2022). DFT study on the crystal structure, optoelectronic, and thermoelectric properties of lead-free inorganic A_2PdBr_6 ($A = K, Rb, \text{ and } Cs$) perovskites. *Materials Today Communications*, 30, 103061.
- [184] Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., and Trickey, S. B. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer Physics Communications*, 59(2), 399–415.
- [185] Chamorro, E., P´erez, P., Duque, M., De Proft, F., and Geerlings, P. Dual descriptors within the framework of spin-polarized density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 129(6), 064117.
- [186] Faizan, M., Bhamu, K. C., Khan, S. H., Murtaza, G., & He, X. (2020). Computational study of defect variant perovskites A_2BX_6 for photovoltaic applications. arXiv preprint arXiv :2002.07543.
- [187] Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244-247.
- [188] Ketblaar, J. A. A., & Van Walsem, J. F. (1938). Die Krystallstruktur des Ammonium-, Kalium-, Rubidium-und Cäsiumpalladiumhexa-chlorids und-Bromids. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 57(9), 964-966.
- [189] ZIATI, Meryem et EZ-ZAHRAOUY, Hamid. Mechanical Properties and Thermodynamic Parameters of Sr_2RuO_4 and $Sr_2RuO_2F_2$ Compounds under Pressure and Temperature Effects : Voigt–Reuss–Hill Approximations and Debye Model. *Journal of Physics & Optics Sciences*. SRC/JPSOS/175. *J Phy Opt Sci*, 2021, vol. 3, no 4, p. 2-8.
- [190] Ping, Z., Zhifeng, L., Mu, Z., Chenghua, H., Zhou, Z., & Jinghe, W. (2014). First-principle study of phase stability, electronic structure and thermodynamic properties of cadmium sulfide under high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75(5), 662-669.
- [191] Miswan, M. A., Anas, M. M., & Gopir, G. (2018). Determining the Type of Bond between Diatomic Cluster of Platinum and Hydrogen : Quantum Mechanical Approach. *Sains Malaysiana*.
- [192] Ibaraki-ken, Japan, on the pauling electronegativity scales—II. *Polyhedron* Vol. 3, No. 1, pp. 8SwJS9.

- [193] Sa, R., & Liu, D. (2022). Phase transition, electronic and optical properties of $A_2PdBr_4I_2$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) : A theoretical study. *Materials Research Bulletin*, 146, 111613.
- [194] Xu, P., & Liu, F. (2020). Photovoltaic properties of all-inorganic lead-free perovskite Cs_2PdBr_6 : A first-principles study. *AIP Advances*, 10(11), 115203.
- [195] Irfan, M., Azam, S., Dahshan, A., El Bakkali, I., & Nouneh, K. (2022). First-principles study of opto-electronic and thermoelectric properties of $SrCdSnX_4$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) alkali metal chalcogenides. *Computational Condensed Matter*, 30, e00625.
- [196] ZIATI, Meryem, BEKKIOUI, Naoual, et EZ-ZAHRAOUI, Hamid. Ruddlesden-Popper compound Sr_2TiO_4 doped with chalcogens for optoelectronic applications : Insights from first-principle calculations. *Chemical Physics*, 2021, vol. 548, p. 111221.
- [197] El Hachimi, A. G., Ne, M. O., El Yousfi, A., Benyoussef, A., & El Kenz, A. (2019). Enhancing optical absorption in visible light of ZnO co-doped with europium and promethium by first-principles study through modified Becke and Johnson potential scheme. *Journal of Rare Earths*, 37(4), 416-421.
- [198] Hassanien, A. S., & Akl, A. A. (2016). Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide $CdSSe$ thin films. *Superlattices and Microstructures*, 89, 153-169.

Résumé

Les matériaux double pérovskites sans plomb ont suscité un grand intérêt en raison de leurs propriétés physiques prometteuses. Ils sont considérés comme une alternative la plus encourageante pour surmonter les problèmes de toxicité et de stabilité des pérovskites à halogénure de plomb. L'Hexabromopalladate (IV) de césium est parmi ces matériaux les plus récemment étudiés en vue de leur utilisation dans plusieurs domaines d'application dans les futures technologies.

Dans cette thèse, nous essayons de déterminer les propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques, et thermoélectriques de Cs_2PdBr_6 en utilisant le calcul ab-initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie du transport de Boltzmann mises en oeuvre dans les deux codes de simulation ; Quantum ESPRESSO et WIEN2K. Les approximations de gradient généralisées de Perdew - Burke - Ernzerhof (GGA/PBE) et de potentiel de Becke et Johnson modifié (TB-mBJ) ont été adoptées pour le potentiel de corrélation d'échange.

Nos résultats montrent que les effets utilisés tel que la substitution et la contrainte uniaxiale externe causent d'un changement significatif au niveau des propriétés physiques. Pour les propriétés électroniques, les composés sous ces effets décrivent un comportement semi-conducteur stable à partir de l'analyse des énergies de formations, les constantes élastiques, et la capacité calorifique C_V et C_P , dans le cadre des propriétés mécaniques et thermodynamiques. Cependant, les propriétés optiques démontrent que les composés dopés sont significativement absorbants et productifs dans le domaine visible. Finalement, nous constatons également une amélioration au niveau de la performance thermoélectrique à des températures différentes.

Mots clés : Double pérovskite, Cs_2PdBr_6 , DFT, Propriété électronique, Propriété optique, Propriété élastique, Propriété thermoélectrique.

Abstract

Lead-free double perovskite materials have attracted great interest due to their promising physical properties. They are considered as a most encouraging alternative to overcome the toxicity and stability problems of lead halide perovskites. Cesium Hexabromopalladate (IV) is among the most recently studied materials for their use in several application areas in future technologies.

In this thesis, we attempt to determine the structural, electronic, elastic, optical, and thermoelectric properties of Cs_2PdBr_6 using ab-initio computation in the framework of density functional theory (DFT) and Boltzmann transport theory implemented in the two simulation codes ; Quantum ESPRESSO and WIEN2K. The generalized Perdew - Burke - Ernzerhof (GGA/PBE) and modified Becke and Johnson potential approximations (TB-mBJ) were adopted for the exchange correlation potential.

Our results show that the effects used such as substitution and external uniaxial strain cause a significant change in physical properties. For electronic properties, the compounds under these effects describe a stable semiconductor behavior from the analysis of formation energies, elastic constants, and heat capacity C_V and C_P , within the framework of mechanical and thermodynamic properties. However, the optical properties demonstrate that the doped compounds are significantly absorbent and productive in the visible range. Finally, we also see an improvement in thermoelectric performance at different temperatures.

Keywords : Double perovskite, Cs_2PdBr_6 , DFT, Electronic property, Optical property, Elastic property, Thermoelectric property.

Année Universitaire : 2022/2023

✉ Faculté des Sciences, avenue Ibn Battouta, BP. 1014 RP, Rabat -Maroc

☎ 00212(0) 37 77 18 76, ✉ Fax : 00212(0) 37 77 42 61 ; <http://www.fsr.um5.ac.ma>