

N° d'ordre : 3893

# THESE

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

*Structure de Recherche : Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCSi)*

*Discipline : Physique*

*Spécialité : Sciences des Matériaux et Modélisation des Systèmes*

Présentée et soutenue le 03/02/2024 par :

**Yassin SELMANI**

**Étude des propriétés opto-électroniques et thermoélectriques des matériaux semiconducteurs : CsMF<sub>3</sub> (M=Pb, Sn et Ge), CsSnCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub> et Hg<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se (x=0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1.0) par la méthode DFT**

## JURY

Hamid EZ-ZAHRAOUY	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences- Rabat	Président/Rapporteur
Larbi LAANAB	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences- Rabat	Rapporteur/Examineur
Rachid MASROUR	PES, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Faculté des Sciences- Fès	Rapporteur/Examineur
Abdelilah BENYOUSSEF	PES Expert, Académie Hassan II des Sciences et Techniques- Rabat	Examineur
Hicham LABRIM	PA, Université Ibn Tofaïl, Ecole Nationale des Sciences Appliquées- Kenitra	Co-directeur de thèse
Lahoucine BAHMAD	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences- Rabat	Directeur de thèse

**Année universitaire 2023/2024**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَقَدْ عَلِمْنَا

صَدِّكَ وَاللَّهُ الْعَظِيمُ

# Dédicace

*Je dédie cette thèse :*

*À mes parents, qui m'ont toujours soutenu et encouragé tout au long de mon parcours universitaire. Votre amour, votre confiance et votre soutien inconditionnel ont été ma source d'inspiration. Cette thèse vous est dédiée.*

*À mes chères sœurs, en témoignage de ma profonde estime pour l'aide que vous m'avez apportée, vous m'avez soutenue, encouragée et aidée par votre appréciation et votre respect à mon égard. Que nos liens fraternels se renforcent et perdurent. Je vous remercie et vous souhaite bonheur, réussite et prospérité.*

*À ma tante, que je considère comme ma mère, pour son soutien, ses encouragements et sa motivation tout au long de la préparation de cette lettre.*

*À tous mes amis et mes voisins qui n'ont pas lésiné sur les conseils de motivation. Et à tous les employés de la Faculté des Sciences de Rabat, ainsi que ceux de la Cité Universitaire Moulay Ismail, pour leurs efforts et les services rendus aux étudiants.*

*Je tiens également à dédier ce travail en particulier à mes Enseignants et collègues du Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires de la Faculté des Sciences de Rabat. A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce parcours académique, j'exprime ma sincère gratitude et vous remercie pour votre soutien et votre influence positive dans ma vie.*

# Remerciement

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Matière Condensée et Science Interdisciplinaire, de la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V-Rabat sous la direction du professeur Monsieur Lahoucine BAHMAD.

Tout d'abord, je remercie **ALLAH** Tout-Puissant de m'avoir accordé la patience, le courage et la persévérance pour accomplir cet humble travail.

Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, Monsieur **Lahoucine BAHMAD**, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences de Rabat, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de Matière Condensée et Science Interdisciplinaire. Je le remercie également pour ses nombreuses orientations et ses encouragements ainsi que pour le partage de ses grandes connaissances tout au long de l'élaboration de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et ma gratitude à Monsieur **Hicham LABRIM**, Professeur Assistant de l'Enseignement Supérieur à l'École Nationale des Sciences Appliquées de Kénitra (ENSA), en tant que Co-encadrant de cette thèse, pour ses qualités humaines et ses précieux conseils. Je tiens également à le remercier pour son soutien et ses encouragements durant toutes les étapes de notre travail.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers Monsieur **HAMID EZ-ZAHRAOUY**, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences de Rabat et directeur du Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaire (LaMCScI), pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le Jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Larbi LAANAB**, Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences Rabat, pour avoir accepté de participer à ce jury, en tant que rapporteur et examinateur.

Je tiens à remercier, Monsieur **Rachid MASROUR**, Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz Fès, d'avoir accepté de participer à ce jury, en tant que rapporteur et examinateur.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Abdelilah BENYOUSSEF**, membre résident chez Académie Hassan II des Sciences et Techniques, pour avoir accepté de participer à ce jury, en tant qu'examineur.

Yassin SELMANI

# Résumer

Cette thèse de doctorat intitulée "Etude des propriétés optoélectroniques et thermoélectriques des matériaux semi-conducteurs :  $\text{CsMF}_3$  ( $M=\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$  et  $\text{Ge}$ ),  $\text{CsSnCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  et  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1.0$ ) par la méthode DFT" se situe dans l'axe de recherche de l'équipe sur les études théoriques des matériaux pour les applications photovoltaïques et thermoélectriques. Le silicium multicristallin et monocristallin sont parmi les matériaux les plus compétitifs actuellement utilisés dans ce domaine, grâce à leur bon rapport qualité-prix. Les matériaux pérovskites inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques à base d'halogénures sont considérés comme des alternatives intéressantes pour les applications photovoltaïques en raison de leur excellente propriété et de rendement de conversion de l'énergie. En outre, les matériaux semi-conducteurs II-VI sont particulièrement intéressants et adaptés à cette application, car ils présentent une bande interdite directe compatible avec le spectre solaire.

La première partie de nos travaux de recherche s'est concentrée sur la simulation des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des Fluoro-Pérovskites à base de césium  $\text{CsMF}_3$  ( $M= \text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  ou  $\text{Pb}$ ). Les résultats pérovskites  $\text{CsGeF}_3$  et  $\text{CsSnF}_3$  présentent des caractéristiques électroniques et optiques intéressantes, ce qui en fait des candidats potentiels pour les applications photovoltaïques. En outre, les propriétés thermoélectriques montrent que les trois composés étudiés pourraient être candidats à des applications thermoélectriques à haute température proche de  $T=800$  K. Nous avons ensuite étudié les propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des pérovskites halogénées à base de  $\text{Sn}$  :  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ . Cette étude théorique pourrait faire des pérovskites inorganiques  $\text{CsSnCl}_3$  et organiques-inorganiques  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  des candidats potentiels pour les applications optoélectroniques des technologies de conversion de l'énergie. Dans la dernière partie de ce travail, l'effet des concentrations de magnésium ( $\text{Mg}$ ) sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ) a été étudié. Les résultats intéressants de cette étude théorique peuvent être utiles pour les applications photovoltaïques, optoélectroniques et thermoélectriques.

**Mots clés :** Pérovskites ; Propriétés optoélectroniques ; Propriétés thermoélectriques ; Méthode DFT ; Bande interdite ; Absorption optique ; Facteur de mérite.

# Abstract

This PhD thesis entitled "Study of optoelectronic and thermoelectric properties of semiconductor materials:  $\text{CsMF}_3$  ( $M=\text{Pb, Sn and Ge}$ ),  $\text{CsSnCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  and  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1.0$ ) by the DFT method" is part of the team's research focus on theoretical studies of materials for photovoltaic and thermoelectric applications. Polycrystalline and monocrystalline silicon are among the most competitive materials currently used in this field, due to their good price-performance ratio. Inorganic perovskite materials and halide-based organic-inorganic hybrids are seen as interesting alternatives for photovoltaic applications, because of their excellent properties and energy conversion efficiency. In addition, II-VI semiconductor materials are particularly interesting and suitable for this application, as they feature a direct bandgap compatible with the solar spectrum.

The first part of our research focused on simulating the structural, optoelectronic and thermoelectric properties of  $\text{CsMF}_3$  ( $M= \text{Ge, Sn or Pb}$ ) Cesium-based Fluoro-Perovskites. The obtained results show that  $\text{CsGeF}_3$  and  $\text{CsSnF}_3$  perovskites display interesting electronic and optical characteristics, making them potential candidates for photovoltaic applications. In addition, the thermoelectric properties show that the three compounds studied could be candidates for thermoelectric applications at high temperatures close to  $T=800$  K. In the following part, we investigated the structural, optoelectronic and thermoelectric properties of Sn-based halogenated perovskites:  $\text{CsSnCl}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ . This theoretical study could make inorganic  $\text{CsSnCl}_3$  and organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  perovskites potential candidates for optoelectronic applications in energy conversion technologies. In the final part of this work, the effect of magnesium (Mg) concentrations on the structural, electronic, optical and thermoelectric properties of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  alloys ( $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1$ ) was investigated. The interesting results of this theoretical study may be useful for photovoltaic, optoelectronic and thermoelectric applications.

**Keywords:** Perovskites; Optoelectronic properties; Thermoelectric properties; DFT method; Band gap; Optical absorption; Figure of merit.

## Listes des figures

Figure I.1: Capacité électrique installée au Maroc entre 2000 et 2018. ....	6
Figure I.2 : Structure du soleil en coupe. ....	7
Figure I.3 : Le spectre solaire au sommet de l'atmosphère terrestre et au niveau de la mer. ....	8
Figure I.4 : Les composantes du rayonnement solaire sur une surface inclinée...	9
Figure I.5 : Représentation schématique d'interaction entre une lumière incidente et la matière. ....	11
Figure I.6 : Illustration du photon absorbé par l'électron.....	12
Figure I.7 : Diagramme énergétique des matériaux conducteurs, isolants et semi-conducteurs.....	13
Figure I.8 : Structure de band d'énergie (a) semiconducteur à gap direct (b) semiconducteur à gap indirect.....	14
Figure I.9 : Semiconducteur intrinsèque à $T \neq 0$ K.....	15
Figure I.10 : Dopage d'un semiconducteur pur par un atome accepteur. ....	16
Figure I.11 : Dopage d'un semiconducteur par un atome donneur.....	18
Figure I.12 : a) La jonction PN dans l'obscurité à température ambiante. (b) Diagramme de bande d'énergie de la jonction PN à l'équilibre dans l'obscurité à température ambiante. ....	19
Figure I.13 : Bandes d'énergies d'une jonction PN sous éclairnement. ....	19
Figure I.14: Mécanisme de déplacement des porteurs de charge (électron-trou) dans une cellule photovoltaïque .....	20
Figure I.15 : Répartition de la production de cellules par technologie en 2011 [23]. .....	21
Figure I.16 : La première génération de cellules à base de silicium. (a) monocristallin and (b) polycristallin. ....	22
Figure I.17 : Structure de cellule Tandem.....	24
Figure I.18 : Évolution chronologique du rendement de conversion de puissance des cellules solaires à pérovskite.....	25

Figure I.19 : Partie du tableau périodique des éléments chimiques.....	26
Figure I.20 : Structure Zinc-blende du composés binaires II-VI. Les atomes du groupe II et du groupe VI sont représentés respectivement en marron et en bleu. ....	27
Figure I.21 : Structure Wurtzite des composés binaires II-VI. Les atomes du groupe II et du groupe VI sont représentés respectivement en marron et en bleu. ....	28
Figure. I.22 : Les zones de Brillouin de (a) zinc-blende et (b) wurtzite [85, 86]. ....	29
Figure I.23 : Rendement de différentes technologies de cellules photovoltaïques mesuré dans le laboratoire du NREL depuis 1976 [100]. ....	32
Figure I.24 : Structure cristalline d'une pérovskite de formule chimique générale $ABX_3$ . ....	33
Figure I. 25 : Schéma de la zone de Brillouin pour un réseau cubique simple [105]. ....	34
Figure I.26: S Schéma descriptif de la structure du module thermoélectrique. ...	38
Figure I.27: Conversion d'énergie par effet thermoélectrique : (a) Génération d'électricité et (b) Refroidissement. ....	38
Figure I.28 : Schéma descriptif de principe de l'effet Seebeck .....	40
Figure I.29 : Schéma descriptif de principe de l'effet Peltier. ....	41
Figure I.30 : Représentation graphique des trois grandeurs thermoélectriques ( $S$ , $\sigma$ , $k$ ) et du facteur de mérite $ZT$ des solides. ....	43
Figure I. 31 : Facteur de mérite de différents matériaux thermoélectriques de type n et de type p en fonction de température [116].....	44
Figure II.1: Séparation de l'espace en deux régions (les régions cœurs et les régions interstitielles). ....	62
Figure II. 2 : Fichiers input et output utilisés par le code ABINIT.....	66
Figure III.1 : Maille élémentaire de la structure cristalline des composés pérovskites halogénés $CsMF_3$ , obtenue à l'aide du logiciel Vesta [201]. ....	74

Figure III.2: Les courbes de l'énergie totale en fonction du volume $V(\text{Å}^3)$ pour les composés étudiés: (a) $\text{CsGeF}_3$ , (b) $\text{CsSnF}_3$ et (c) $\text{CsPbF}_3$ .....	76
Figure III.3 : Densité d'états totale et partielle pour (a) $\text{CsGeF}_3$ , (b) $\text{CsSnF}_3$ et (c) $\text{CsPbF}_3$ calculée par l'approximation GGA (PBE).....	79
Figure III.4 : Structure de bande électronique pour (a) $\text{CsGeF}_3$ , (b) $\text{CsSnF}_3$ et (c) $\text{CsPbF}_3$ calculée avec l'approximation GGA (PBE). ....	81
Figure III.5 : (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire calculées de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons pour les matériaux $\text{CsGeF}_3$ , $\text{CsSnF}_3$ and $\text{CsPbF}_3$ . ....	84
Figure III.6 : Illustrations graphiques des propriétés optiques calculées (a) indice de réfraction, (b) coefficient d'absorption, (c) coefficient d'extinction, (d) conductivité optique, (e) réflectivité et (f) fonction de perte d'énergie pour les composés $\text{CsGeF}_3$ , $\text{CsSnF}_3$ et $\text{CsPbF}_3$ .....	89
Figure III.7 : Paramètres thermoélectriques calculés en fonction de la température : (a) coefficient Seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique, (d) facteur de puissance, (e) facteur de mérite ZT pour les semi-conducteurs $\text{CsGeF}_3$ , $\text{CsSnF}_3$ et $\text{CsPbF}_3$ .....	93
Figure IV.1 : Structures cristallines pour (a) la pérovskite inorganique $\text{CsSnCl}_3$ et (b) la pérovskite organique-inorganique $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ obtenues avec le logiciel Vesta [201]. ....	99
Figure IV.2 : Énergie totale calculée en fonction du volume cellule élémentaire pour (a) la pérovskite inorganique $\text{CsSnCl}_3$ et (b) la pérovskite organique-inorganique $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ .....	100
Figure IV.3 : Densité d'états calculée pour (a) la pérovskite inorganiques $\text{CsSnCl}_3$ et (b) la pérovskite organiques-inorganiques $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ .....	102
Figure IV.4 : Structure de bande électronique calculée des matériaux étudiés : (a) $\text{CsSnCl}_3$ et (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ .....	104

Figure IV.5 : (a) Partie réelle $\epsilon_1\omega$ et (b) partie imaginaire $\epsilon_2\omega$ de la fonction diélectrique calculée pour la pérovskite inorganiques $\text{CsSnCl}_3$ et la pérovskite organiques-inorganiques $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ .....	106
Figure IV. 6 : (a) L'indice de réfraction $n(\omega)$ , (b) l'absorption optique $\alpha(\omega)$ , (c) la conductivité optique $\sigma(\omega)$ , (d) la réflectivité $R(\omega)$ et (e) la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ calculés en fonction de l'énergie des photons.....	110
Figure IV.7 : Conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ), conductivité thermique électronique ( $k/\tau$ ) et coefficient Seebeck (S) calculés pour la pérovskite inorganique $\text{CsSnCl}_3$ et la pérovskite organique-inorganique $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ .....	113
Figure IV.8 : (a) Facteur de puissance PF et (b) facteur de mérite électronique ZT pour les pérovskites $\text{CsSnCl}_3$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ . ....	114
Figure V.1 : Structure cristalline des alliages ternaires $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ (a) $x=0$ , (b) $x=0.25$ , (c) $x=0.5$ , (d) $x=0.75$ et (e) $x=1$ obtenue à l'aide du logiciel Vesta [201]. .....	121
Figure V.2 : Courbes d'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages ternaires $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ (a) $x=0$ , (b) $x=0.25$ , (c) $x=0.5$ , (d) $x=0.75$ et (e) $x=1$ .....	123
Figure V.3 : Variation de la constante de réseau pour les alliages $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ en fonction des concentrations de Mg (x).....	124
Figure V.4 : Densités d'états (DOS) totale et partielle calculée pour les alliages ternaires $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ (a) $x=0$ , (b) $x=0.25$ , (c) $x=0.5$ , (d) $x=0.75$ et (e) $x=1$ avec l'approche GGA-PBE. ....	128
Figure V.5 : Structure des bandes d'énergie des alliages $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ (a) $x=0$ , (b) $x=0.25$ , (c) $x=0.5$ , (d) $x=0.75$ et (e) $x=1$ avec l'approximation GGA-PBE. ....	131
Figure V.6 : Variation de la bande interdite pour $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ en fonction de composition (x).....	131
Figure V.7 : Courbes tracées de (a) la partie réelle et (b) la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour les alliages $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et $1$ ).134	

Figure V.8 : Paramètres optiques calculés des alliages $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et $1$ ) : (a) indice de réfraction $n(\omega)$ , (b) absorption optique $\alpha(\omega)$ , (c) réflectivité $R(\omega)$ , (d) conductivité optique $\sigma(\omega)$ et (e) fonction d'énergie de perte $L(\omega)$ . .....	138
Figure V.9: Coefficient Seebeck calculé (S) en fonction de la température (T). .....	140
Figure V.10 : Coefficient Seebeck en fonction des concentrations de Mg pour différentes températures. ....	140
Figure V.11 : Conductivité thermique électronique calculée par le temps de relaxation ( $k/\tau$ ) en fonction de la température (T). ....	141
Figure V.12 : Conductivité thermique en fonction des concentrations de Mg pour différentes températures. ....	142
Figure V.13 : Conductivité électrique calculée par le temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température. ....	143
Figure V.14 : La conductivité électrique calculée en fonction des concentrations de Mg (x) pour différentes températures. ....	144
Figure V.15 : Facteur de puissance (PF) calculé en fonction de la température (T). .....	145
Figure V.16 : Facteur de puissance en fonction des concentrations de Mg pour différentes températures. ....	146
Figure V.17 : Figure de mérite électronique calculée (ZT) en fonction de la température. ....	147

# Liste des tableaux

Tableau I.1 : La configuration électronique et le nombre atomique.....	30
Tableau I.2 : Énergie de bande interdite et paramètres de réseau des matériaux semi-conducteurs II-IV, obtenus à partir de travaux antérieurs [87]......	31
Tableau I. 3 : La configuration électronique des éléments et les positions des atomes du composés pérovskites $\text{CsPbX}_3$ ( $x=\text{I, Cl or Cl}$ ).....	36
Tableau I.4 : Paramètres de réseau et valeurs de bande interdite pour les pérovskites d'halogénure de plomb $\text{CsPbX}_3$ . ....	36
Tableau III.1 : Rayons ioniques $R_i$ et facteur de tolérance calculé des pérovskites $\text{CsMF}_3$ ( $M= \text{Ge, Sn, Pb}$ ). ....	74
Tableau III.2 : Paramètres de réseau d'équilibre calculés $a$ (Å) pour les pérovskites halogénées $\text{CsMF}_3$ ( $M= \text{Ge, Sn ou Pb}$ ) à l'aide de l'approximation GGA-PBE. ....	76
Tableau III.3 : Bande interdite calculée (eV) à symétrie élevée dans les composés $\text{CsGeF}_3$ , $\text{CsSnF}_3$ et $\text{CsPbF}_3$ . ....	81
Tableau III.4 : Valeurs statiques de $\epsilon_1(0)$ , $n(0)$ et $R(0)$ . ....	86
Tableau IV.1 : Constantes de réseau optimisées de la cellule unitaire $a$ (Å) pour $\text{CsSnCl}_3$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ , comparées aux travaux théoriques et expérimentaux. ....	100
Tableau IV.2: Facteur de tolérance ( $t$ ) et le facteur octaédrique ( $\mu$ ) des composés $\text{CsSnCl}_3$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ . ....	101
Tableau IV.3 : Énergie de la bande interdite calculée $E_g$ (eV) pour $\text{CsSnCl}_3$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ .....	104
Tableau IV.4 : Valeurs de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ , de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et de la réflectivité $R(\omega)$ , calculées à $\omega=0$ pour les matériaux $\text{CsSnCl}_3$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ . ....	110
Tableau IV.5 : Le coefficient Seebeck ( $S$ ), la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) et le facteur de mérite ( $ZT$ ) calculés des chloro-pérovskites $\text{CsSnCl}_3$ et $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ à 300, 600 et 800 K. ....	115

Tableau V.1 : Paramètres de maille d'équilibre calculés a (Å) pour les composés $Hg_{1-x}Mg_xSe$ ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) en utilisant des approximations GGA-PBE. .....	123
Tableau V.2 : Énergies de formation des systèmes $Hg_{1-x}Mg_xSe$ ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1.0).....	125
Tableau V.3: Valeurs des bandes interdites calculées avec l'approximation GGA-PBE.....	132
Tableau V.4 : Calculs indépendants de la fréquence de la constante diélectrique réelle $\epsilon_1(0)$ , de l'indice de réfraction $n(0)$ et de la réflectivité $R(0)$ pour les systèmes binaires et ternaires à l'aide d'approximations GGA-PBE.....	134
Tableau V.5 : Le coefficient Seebeck calculé (S), la conductivité thermique électronique ( $k/\tau$ ) des alliages $Hg_{1-x}Mg_xSe$ ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1.0) à des températures de 300, 600, 900 et 1200 K.....	143
Tableau V.6 : Conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) de $Hg_{1-x}Mg_xSe$ ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1.0) à des températures de 300, 600, 900 et 1200 K. ....	144
Tableau V.7 : Facteur de puissance (PF) et facteur de mérite (ZT) calculés pour $Hg_{1-x}Mg_xSe$ ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1.0) à des températures de 300, 600, 900 et 1200 K. ....	147

# Nomenclature

**PV** : Photovoltaïque

**TE** : Thermoélectrique

**GTE** : générateurs thermoélectriques

**Pb** : Plomb

**CdTe** : Tellurure de cadmium

**CIS** : Cuivre indium sélénium

**HgSe** : séléniure de mercure

**E** : Energie

**h** : Constante de Planck

**v** : La fréquence

**c** : Célérité de la lumière

**eV** : Électronvolt

**ZEC** : Zone de charge d'espace

**I<sub>ph</sub>** : Photo-courant

**$\vec{k}$**  : Vecteur d'onde

**DFT**: Théorie de la fonctionnelle de la densité

**H** : Hamiltonien

**$\Psi$**  : Fonction d'onde du système

**E<sub>xc</sub>[ $\rho(\mathbf{r})$ ]** : Energie d'échange et corrélation

**V<sub>xc</sub>[ $\rho(\mathbf{r})$ ]** : Potentiel d'échange et corrélation

**$\rho(\mathbf{r})$**  : Densité électronique

**LDA** : L'approximation de la densité locale

**GGA** : Approximation de gradient généralisé

**LSDA** : L'approximation de la densité de spin locale

**U** : Terme d'Hubbard

**PAW** : méthode des ondes augmentées par projecteur

**a** : Paramètre de maille

**$\Delta E_f$**  : Energie de formation

**t** : facteur de tolérance

**DOS** : Densité d'états électriques

**$E_f$**  : Energie de fermi

**BVM** : bande de valence maximale

**BCM** : Bande de conduction minimale

**$\epsilon(\omega)$** : la fonction diélectrique

**$\epsilon_1(\omega)$** : Partie réelle de la constante diélectrique

**$\epsilon_2(\omega)$** : Partie imaginaire de la constante diélectrique

**$n(\omega)$**  : l'indice de réfraction

**$\alpha(\omega)$**  : Coefficient d'absorption,

**$R(\omega)$**  : la réflectivité,

**$\sigma(\omega)$**  : Conductivité optique

**$k(\omega)$**  : Coefficient d'extinction

**$L(\omega)$**  : Fonction de perte d'énergie

**S** : Coefficient de Seebeck

**$\sigma$**  : Conductivité électrique

**$k_e$**  : Conductivité thermique électronique

**$\tau$**  : Constante du temps de relaxation

**PF** : Facteur de puissance

**ZT** : Facteur de mérite

# Sommaire

<b>Dédicace</b> .....	<b>i</b>
<b>Remerciement</b> .....	<b>ii</b>
<b>Résumer</b> .....	<b>iv</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>v</b>
<b>Listes des figures</b> .....	<b>vi</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>xi</b>
<b>Nomenclature</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Sommaire</b> .....	<b>xv</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : État de l'art</b> .....	<b>4</b>
I.1. Introduction.....	5
I.2. L'énergie solaire .....	6
I. 2. 1. Soleil.....	7
I. 2. 2. Rayonnement solaire émis par le soleil.....	7
I. 2. 3. Conversion photovoltaïque.....	10
I. 2. 3. 1. Effet photovoltaïque .....	10
I. 1. 3. 2. Processus d'absorption de la lumière par la matière .....	10
I. 2. 4. Interaction lumière-semiconducteur .....	11
I. 2. 5. Les types de matériaux .....	12
I. 2. 6. Semiconducteurs.....	13
I. 2. 6. 1. Gap énergétique direct et indirect.....	13
I. 2. 6. 2. Types des semiconducteurs .....	14
I. 2. 6. 2. 1. Semiconducteurs intrinsèque .....	14
I. 2. 6. 2. 2. Semiconducteurs extrinsèque.....	15
I. 2. 6. 3. Jonction PN.....	18
I. 2. 7. Les différentes technologies photovoltaïques .....	21
I. 2. 7. 1. La première génération de cellules solaires.....	21
I. 2. 7. 1. La deuxième génération de cellules solaires .....	23

I. 2. 7. 3. La troisième génération de cellule solaires .....	23
I. 3. Groupe des semiconducteurs .....	26
I. 3. 1. Alliages binaires II-VI .....	26
I. 3. 1. 1. Propriétés structurales.....	27
I. 3. 1. 1. 1. Structure cristalline .....	27
I. 3. 1. 1. 2. Réseaux réciproque .....	28
I. 3. 1. 2. Les propriétés électroniques du semiconducteurs II-VI.....	30
I. 3. 2. Les pérovskites halogénés $ABX_3$ .....	31
I. 3. 2. 1. Propriétés structurales.....	32
I. 3. 2. 1. 1. Structure cristalline .....	32
I. 3. 2. 1. 2. Réseaux réciproque .....	33
I. 3. 2. 2. Propriétés électroniques des semiconducteurs pérovskites halogénés $ABX_3$ .....	35
I. 4. Effets thermoélectriques : phénomènes physiques .....	36
I. 4. 1. Générateur thermoélectrique .....	37
I. 4. 2. Les effets thermoélectriques.....	38
I. 4. 2.1. Effet Seebeck .....	39
I. 4. 2. 2. Effet Peltier .....	40
I. 4. 2. 3. Effet Thomson .....	41
I. 4. 3. Les propriétés thermoélectriques.....	41
I. 4. 4. Les technologies thermoélectriques .....	43
I.5. Conclusion .....	44
<b>Chapitre II : Cadre théorique.....</b>	<b>45</b>
II.1. Introduction .....	47
II. 2. Equation de Schrödinger .....	48
II. 3. Résolution de l'équation de Schrödinger .....	49
II. 3. 1. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	49
II. 3. 2. Approximation de Hartree – Fock.....	50
II. 3. 3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	52
II. 3. 3. 1. Théorèmes de Hohenberg- Kohn .....	53
II. 3. 3. 2. Approche de Kohn et Sham .....	54

II. 3. 3. 3. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	55
II. 3. 3. 3. 1. Approximation de la densité locale (LDA) .....	55
II. 3. 3. 3. 2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	56
II. 3. 3. 3. 3. Approximation DFT+U .....	57
II. 3. 3. 4. Méthode de Pseudo-potentiel.....	58
II. 3. 3. 4. 1. Les pseudo-potentiels à norme conservée .....	59
II. 3. 3. 4. 2. Les pseudo-potentiels ultra-doux.....	59
II. 3. 3. 4. 3. Les pseudo-potentiels empiriques.....	59
II. 3. 3. 5. Le théorème de Bloch .....	59
II. 3. 3. 5. Une base d'onde plane .....	60
II. 3. 3. 6. La méthode PAW .....	61
II. 3. 4. Code de calculs utilisé « ABINIT » .....	64
II. 3. 4. 1. La description des entrées et de sorties d'ABINIT.....	65
II. 4. Théorie de transport.....	66
II. 4. 1. Fondement de la théorie semi-classique de transport .....	67
II. 4. 2. Les coefficients de transport .....	68
II. 4. 3. Le logiciel de calculs utilisé « BoltzTraP » .....	69
II. 4. 3. 1. La description des entrées et de sorties de BoltzTraP.....	69
II. 5. Conclusion .....	69
<b>Chapitre III : Etude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des pérovskites à base de Cs : CsMF<sub>3</sub> (M= Ge, Sn ou Pb)</b> .....	<b>70</b>
III. 1. Introduction .....	71
III. 2. Détails et techniques de calcul .....	73
III. 3. Résultats et discussion.....	73
III. 3. 1. Stabilité et propriétés structurales.....	73
III. 3. 2. Propriétés électroniques .....	77
III. 3. 3. Propriétés optiques.....	82
III. 3. 4. Propriétés thermoélectriques.....	89
III. 4. Conclusion.....	94

<b>Chapitre IV : Etude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des pérovskites halogénées à base de Sn : CsSnCl<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub>.....</b>	<b>95</b>
<b>IV. 1. Introduction.....</b>	<b>96</b>
IV. 2. Détails de calcul.....	98
IV. 3. Résultats et discussions.....	98
IV. 3. 1. Propriétés structurales.....	98
IV. 3. 2. Propriétés électroniques.....	101
IV. 3. 3. Propriétés optiques.....	105
IV. 3. 4. Propriétés thermoélectriques.....	110
IV. 5. Conclusion.....	115
<b>Chapitre V : Étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages ternaires Hg<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se (x= 0.0, 0.25, 0.75, 0.5, 1.0).....</b>	<b>116</b>
V.1. Introduction.....	117
V. 2. Méthode de calcul.....	119
V. 3. Résultats et discussion.....	119
V. 3. 2. Propriétés structurales.....	119
V. 3. 2. Propriétés électroniques.....	125
V. 3. 3. Propriétés optiques.....	132
V. 3. 4. Propriétés thermoélectriques.....	139
V. 3. 4. 1. Seebeck coefficient.....	139
V. 3. 4. 2. Conductivité thermique électronique.....	141
V. 3. 4. 3. Conductivité électrique.....	142
V. 3. 4. 4. Facteur de puissance.....	145
V. 3. 4. 5. Figure de mérite.....	146
V. 3. Conclusion.....	148
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>149</b>
<b>Références.....</b>	<b>152</b>
<b>Listes des publications.....</b>	<b>176</b>

# Introduction générale

Ces dernières années, le monde a besoin des nouvelles sources d'énergie électrique qui soit bons marché, propre et renouvelable. Parmi les principales ressources d'énergie renouvelable, on distingue l'énergie solaire, l'énergie thermique, l'énergie éolienne, l'énergie hydrolienne, l'énergie hydraulique, l'énergie biomasse et l'énergie géothermique. Le développement de sources d'énergie propres est devenu un objectif mondial majeur pour atténuer l'impact significatif de la consommation énergétique quotidienne sur l'environnement.

L'énergie solaire est l'une des énergies inépuisables qui représente une source importante des propres énergies renouvelables. On cite comme exemple la conversion de la lumière (rayonnement solaire) en énergie électrique à l'aide des systèmes solaire photovoltaïques, nommés panneaux solaires. En effet, les cellules photovoltaïques sont constituées de matériaux semi-conducteurs capables de conduire faiblement l'électricité lorsqu'ils sont soumis à une agitation thermique.

Le développement des travaux de recherche dans les domaines de la simulation, réalisation et de l'amélioration des cellules photovoltaïques ont été initiés par le physicien français Edmond Becquerel en 1839, à l'âge de 19 ans, dans le laboratoire de son père, le physicien César Becquerel [1]. Cette expérience consiste à convertir l'énergie lumineuse en électricité, en irradiant une électrode en argent émergeant dans une solution hautement conductrice (électrolyte) et obtient ainsi une tension électrique. En 1883, le physicien Charles Fritts construit la première cellule solaire fonctionnelle, en enrobant du sélénium d'une fine couche d'or [2]. Mais le rendement de cette cellule était très faible (1%), ce qui empêchait son utilisation à cette époque. Le physicien allemand Albert Einstein a découvert le phénomène de l'effet photoélectrique en 1905 et a expliqué que la lumière a de l'énergie transportée par des particules appelées photons, il a également démontré que lorsqu'un métal absorbe un rayonnement électromagnétique (photons), des électrons sont éjectés de sa surface [3].

En 1954, trois chercheurs américains, Chapin, Fuller et Pearson conçurent une cellule photovoltaïque à base de silicium assez performante, qui produit directement de l'électricité à partir des rayons lumineux du soleil [4]. Depuis la découverte de l'énergie solaire, le silicium polycristallin et monocristallin sont les matériaux les plus compétitifs utilisés pour la fabrication de cellules solaire en raison de leur capacité à absorber le rayonnement. En outre, d'autres matériaux (CdTe, CdS et GaAs) ont été testés pour fabriquer des cellules solaires. Malgré des résultats encourageants, les cellules solaires GaAs sont très chères par rapport au celle de

silicium, et n'est donc pas compatible avec le marché actuel. Les cellules solaires CdTe et CdS sont moins coûteuses que le silicium, mais leur utilisation est déconseillée en raison de leur danger pour l'environnement, car le CdTe et le CdS sont des alliages très toxiques et leur utilisation est interdite dans la fabrication des cellules solaires.

Actuellement, la modélisation et la simulation numériques occupe une position cruciale dans plusieurs domaines de la physique, offrant une variété d'informations théoriques sur l'origine microscopique des caractéristiques des matériaux. Cependant, le choix des matériaux pour les applications du photovoltaïques nécessite une étude théorique qui basé sur la modélisation et la simulation afin d'avoir une connaissance préalable sur les propriétés physique des matériaux.

Au cours des dernières décennies, une attention considérable a été portée sur l'élaboration et l'étude théoriques des propriétés physiques des matériaux semiconducteurs, par des chercheurs opérant dans le domaine de la chimie et la physique des matériaux. De plus, l'exploration des semi-conducteurs pour l'application de conversion photovoltaïque se concentre actuellement sur des composés semi-conducteurs dotés de propriétés électroniques et optiques remarquables, ainsi que d'une vaste plage de transparence dans les domaines visible et infrarouge.

Par ailleurs, les composés du groupe II-VI (ZnSe, CdSe, etc.) [5-15] et du groupe III-V (GaAs, GaN, etc.) [15-20], les pérovskites inorganiques à base d'halogénures (CsPbI<sub>3</sub>, CsPbBr<sub>3</sub>, etc.) [24-29] et les matériaux pérovskites organique-inorganique (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>, CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub>, CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PbBr<sub>3</sub>, etc.) [30-42] ont attiré l'attention élevée des chercheurs en raison de leur propriétés intéressantes pour des applications des cellules photovoltaïque.

Dans les années 1821, une méthode de conversion thermoélectrique a été découverte et a été bien développée vers 1990. Il s'agit d'une méthode importante de conversion de l'énergie thermique en énergie électrique. Elle est également un moyen efficace de récupérer la chaleur perdue et de la convertir en énergie électrique avec l'effet Seebeck, en utilisant des générateurs thermoélectriques (GTE). Ces générateurs thermoélectriques sont fabriqués à partir de matériaux semi-conducteurs offrant d'excellentes performances thermoélectriques. Le PbTe, le Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et le Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sont considérés comme les matériaux les plus prometteurs dans le domaine de la thermoélectricité.

Il est bien connu qu'une grande partie du rayonnement solaire est perdue sous forme de chaleur, ce qui réduit les performances des cellules solaires. Pour améliorer l'efficacité des cellules solaires et convertir l'énergie thermique perdue en énergie électrique, des systèmes

hybrides combinant des cellules photovoltaïques (PV) et des générateurs thermoélectriques (GTE) sont nécessaires. En outre, un système hybride photovoltaïque-thermoélectrique (PV-GTE) peut générer une puissance électrique élevée grâce aux effets photovoltaïques et Seebeck.

Dans cette thèse, d'une part nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des semi-conducteurs pérovskites  $\text{CsMF}_3$  (avec  $M=\text{Ge, Sn, Pb}$ ) et nous avons aussi étudié les mêmes propriétés physiques des pérovskites halogénées à base de Sn :  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ . D'autre part, nous avons examiné l'influence de la concentration de magnésium (Mg) sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$ ). Les calculs DFT des caractéristiques structurales, électroniques et optiques des matériaux étudiés ont été réalisés en utilisant l'approximation GGA-PBE dans le contexte de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), mise en œuvre dans le code ABINIT. De plus, différentes propriétés thermoélectriques, notamment la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ), la conductivité thermique électronique ( $\kappa/\tau$ ) avec  $\tau$  représentant le temps de relaxation, ainsi que le coefficient Seebeck (S), le facteur de puissance (PF) et le facteur de mérite (ZT) des matériaux étudiés, ont été évalués en appliquant la théorie semi-classique de Boltzmann, telle qu'elle est mise en œuvre dans le code BoltzTraP.

### **Structure de thèse :**

**Le premier chapitre** aborde des généralités sur l'énergie solaire, les matériaux semi-conducteurs, les cellules photovoltaïques et le phénomène thermoélectrique.

**Le deuxième chapitre** propose une revue bibliographique sur les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), décrivant les principales méthodes et approximations. La fin de ce chapitre est consacrée à la description de la théorie du transport et des différents paramètres thermoélectriques.

**Le troisième chapitre** présente les résultats obtenus pour les composés pérovskites  $\text{CsMF}_3$  avec ( $M=\text{Ge, Sn, Pb}$ ).

**Le quatrième chapitre** rassemble les principaux résultats pour les pérovskites halogénées à base de Sn :  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ .

Dans **le cinquième chapitre**, les résultats clés des calculs sur les alliages ternaires  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  avec ( $x=0, 0,25, 0,50, 0,75, 1$ ) dans la phase zinc blende sont exposés.

En conclusion, nous terminerons notre mémoire en présentant une synthèse des divers résultats acquis au cours de cette étude, offrant ainsi une vue d'ensemble des conclusions de cette thèse tout en identifiant certaines perspectives à explorer.

# **Chapitre I :**

# **État de l'art**

## I.1. Introduction

L'émergence de sources d'énergie propres et renouvelables est devenue cruciale ces derniers temps en raison de la demande croissante d'énergie dans le contexte du développement durable. En effet, les secteurs de la photovoltaïque et de la thermoélectricité ont connu une transformation significative à la fois dans la recherche et dans l'industrie durant les dernières décennies, du fait de l'accent particulier mis sur l'énergie solaire (photovoltaïque et thermique).

Les matériaux pérovskites et les alliages semiconducteurs, avec la richesse de leurs propriétés électroniques, optique et thermoélectriques, etc., ont trouvé une place importante dans les dispositifs optoélectroniques et thermoélectriques. Pour cette raison, la recherche scientifique sur les propriétés physiques de ce type de matériau s'est développée rapidement. De plus, ce type des matériaux semi-conducteurs se caractérisent par une largeur de bande interdite suffisamment faible, correspondant à des longueurs d'onde situées dans le visible jusqu'à l'ultraviolet, appelé énergie de gap. Cette énergie permet aux matériaux semi-conducteurs de capter l'énergie des photons qui composent la lumière.

Dans le cadre global de l'exploration des caractéristiques physiques des systèmes destinés aux applications photovoltaïques et thermoélectriques, il nous a paru pertinent d'initier ce mémoire par un examen des principales tendances de développement du photovoltaïque et du thermoélectrique. Ceci vise à approfondir la compréhension du potentiel inhérent à chacun de ces domaines.

Dans un premier temps, nous donnons une généralité sur le rayonnement solaire, nous discutons en détails les types des rayonnements solaires ainsi que les formes des énergies solaires.

Nous passons ensuite en revue le concept de conversion photovoltaïque, en discutons de l'état actuel de la technologie des cellules photovoltaïques. L'accent est mis sur les nouvelles générations de cellules solaires, y compris la technologie photovoltaïque la plus utilisée.

Dans le troisième temps, nous proposons dans ce chapitre de donner des rappels bibliographiques sur les propriétés physiques : structurales, électroniques et optiques des matériaux semi-conducteurs les plus étudiés. Nous nous intéressons plus en détail sur les composés pérovskite  $ABX_3$  et les alliages binaires du groupe II-VI.

En quatrième lieu, nous abordons le sujet de la thermoélectricité, en décrivant les divers types d'effets thermoélectriques et examinant les principes fondamentaux qui les sous-tendent.

Nous nous intéresserons aux matériaux thermoélectriques conventionnels ainsi qu'à la nouvelle génération de générateurs thermoélectriques.

## I.2. L'énergie solaire

L'énergie solaire est l'énergie générée par la lumière et la chaleur du soleil. Il s'agit d'une source naturelle inépuisable d'énergie propre et renouvelable qui peut être utilisée pour produire de l'électricité. C'est pourquoi elle est rapidement devenue une source d'énergie populaire dans le monde entier. La technologie de l'énergie solaire utilise des panneaux solaires photovoltaïques pour convertir la lumière du soleil en énergie électrique.

Le Maroc dispose d'un potentiel important pour la production d'énergie solaire en raison de son irradiation horizontale globale avec une quantité de 2 MWh/m<sup>2</sup> par an et de son irradiation normale directe appropriée avec 2700 à 3500 heures d'ensoleillement par an dans le nord et le sud, respectivement [43]. **La Figure I. 1** montre la capacité électrique totale installée au Maroc de 2000 à 2018. Cette figure montre que, grâce à la production d'énergie solaire, la contribution des énergies renouvelables à la satisfaction des besoins en électricité du pays, notamment éolienne, hydraulique et solaire, est passée de 28 % en 2000 à 37 % en 2018 [44]. En 2018, la production totale d'électricité était de 37 %, dont 13.4 % provenaient de l'énergie éolienne, 16.5 % de l'hydraulique, 7.03 % de l'énergie solaire et le reste d'autres sources renouvelables [45].

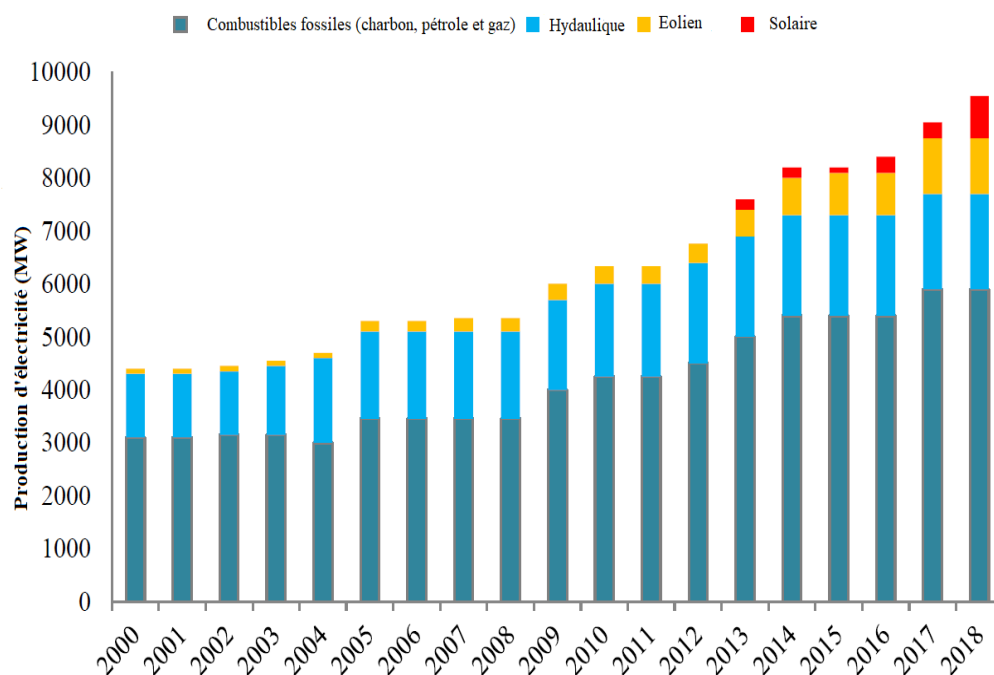


Figure I.1: Capacité électrique installée au Maroc entre 2000 et 2018.

## I.2.1. Soleil

Le soleil a une forme pseudo-sphérique et une masse gazeuse de  $1.9892 \times 10^{30}$  kg, composée essentiellement d'hydrogène (73.46%), d'hélium (24.85%) et de 1% d'un mélange des autres éléments du tableau de Mendeleïev (oxygène, carbone, nitrogène, fer etc.) [46]. Comme la montre sur la **Figure I.2**, le soleil est également constitué de plusieurs couches : telles que le noyau, la zone radiative, la photosphère, la chromosphère, la couronne solaire, etc. [47].

La couche extérieure visible du soleil, appelée photosphère, présente une épaisseur d'environ 500 km et une température de 5800 K. Elle agit comme un corps noir, ce qui résulte en un pic d'émission à une longueur d'onde de  $0.5 \mu\text{m}$  avec une puissance d'environ  $63 \text{ MW/m}^2$  [48-51].

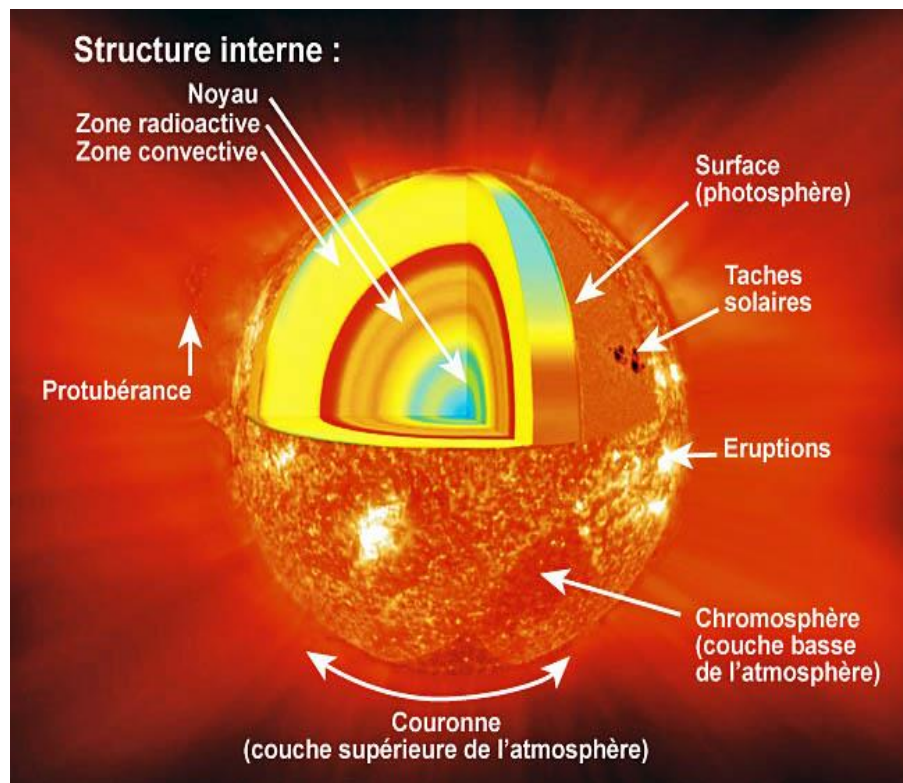


Figure I.2 : Structure du soleil en coupe.

## I.2.2. Rayonnement solaire émis par le soleil

Le rayonnement solaire englobe toutes les ondes électromagnétiques émises par le Soleil, comprenant les ultraviolets, la lumière visible, les infrarouges, ainsi que les ondes radio et les rayons cosmiques. Il représente la principale source d'énergie solaire, fournissant à la fois lumière et chaleur dans le système solaire, et il est essentiel à la vie sur Terre. De plus, cette

énergie est inépuisable à l'échelle humaine, c'est pourquoi elle est classée parmi les énergies renouvelables.

### I. 2. 2. 1. Rayonnement au sol

L'atmosphère terrestre joue un rôle protecteur en régulant le rayonnement solaire, notamment en filtrant les rayons les plus nuisibles pour le développement de la vie sur terre, comme illustré par la filtration des rayons ultraviolets par la célèbre couche d'ozone de la stratosphère. De plus, elle contribue à modérer le flux de chaleur provenant de la surface du soleil. L'intensité du rayonnement solaire reçu par l'extérieur de l'atmosphère terrestre est d'environ  $1367 \text{ W/m}^2$ , avec un spectre centré sur le visible près de  $\lambda=0.50 \mu\text{m}$ . À la surface de la Terre, la puissance solaire n'est que de  $1000 \text{ W/m}^2$ , en raison de l'absorption d'une partie de l'énergie solaire principalement par les molécules présentes dans l'atmosphère (ozone, eau et dioxyde de carbone) (voir la **Figure I.3**). Au niveau du sol, le rayonnement constitué de 5 % de rayons ultra-violet (UV) ( $\lambda < 0.4 \mu\text{m}$ ), 39 % de rayons visibles ( $0.4 \mu\text{m} < \lambda < 0.8 \mu\text{m}$ ) et 56 % d'infra-rouge (IR) ( $\lambda > 0.8 \mu\text{m}$ ) [52, 53].

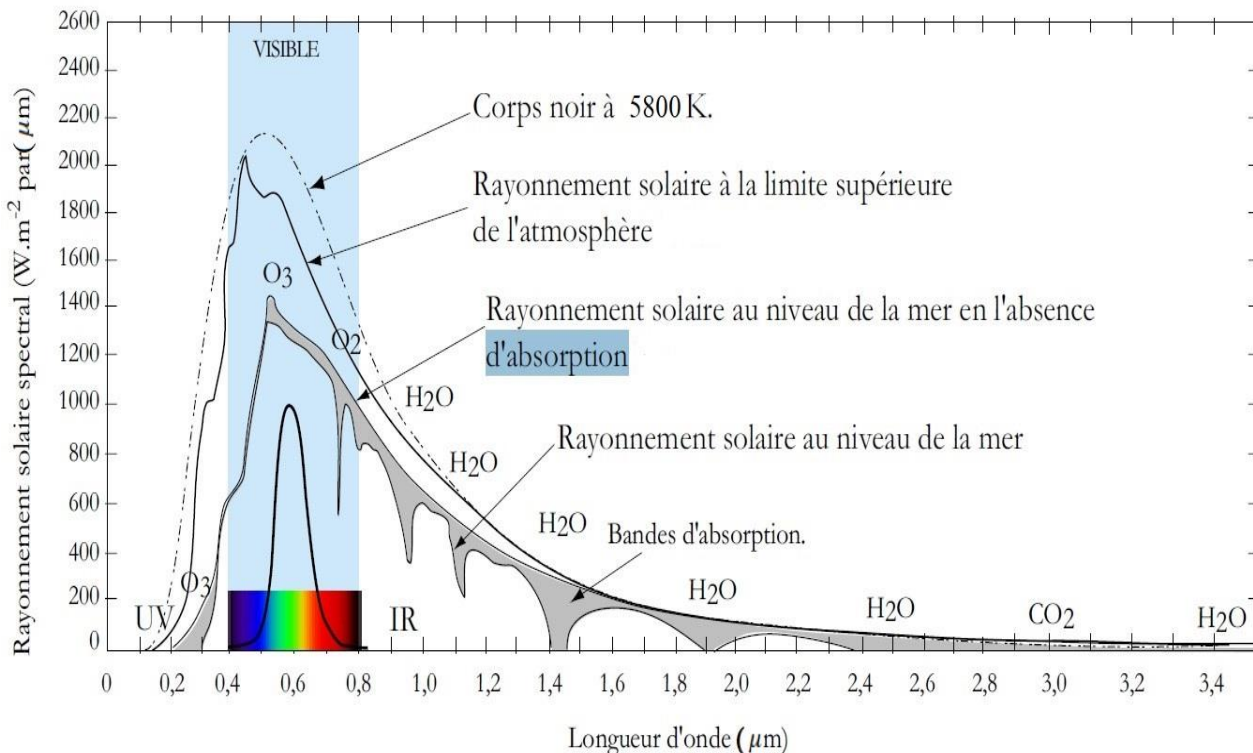


Figure I.3 : Le spectre solaire au sommet de l'atmosphère terrestre et au niveau de la mer.

### I. 2. 2. 2. Les composantes de l'irradiation solaire

Le rayonnement solaire global atteignant une surface inclinée est obtenu en additionnant trois types de rayonnement : direct, réfléchi et diffus [54-56].

- **Rayonnement direct** : Ce sont les rayons qui atteignent directement la surface de la Terre sans modifier leur trajectoire initiale.
- **Le rayonnement diffus** : Lorsque les rayons du soleil pénètrent dans l'atmosphère, ils rencontrent des obstacles tels que les nuages et la poussière ou des particules atmosphériques. Ces obstacles ont pour effet de rediriger les rayons solaires initialement parallèles en une multitude de faisceaux dans toutes les directions.
- **Le rayonnement réfléchi** : C'est le résultat de la réflexion des rayons lumineux sur une surface réfléchissante (sol). Cette réflexion dépend de l'**albédo** de la surface concernée. L'**albédo** est un nombre sans unité qui exprime le rapport entre l'intensité du rayonnement réfléchi par une surface et l'intensité du rayonnement reçu.

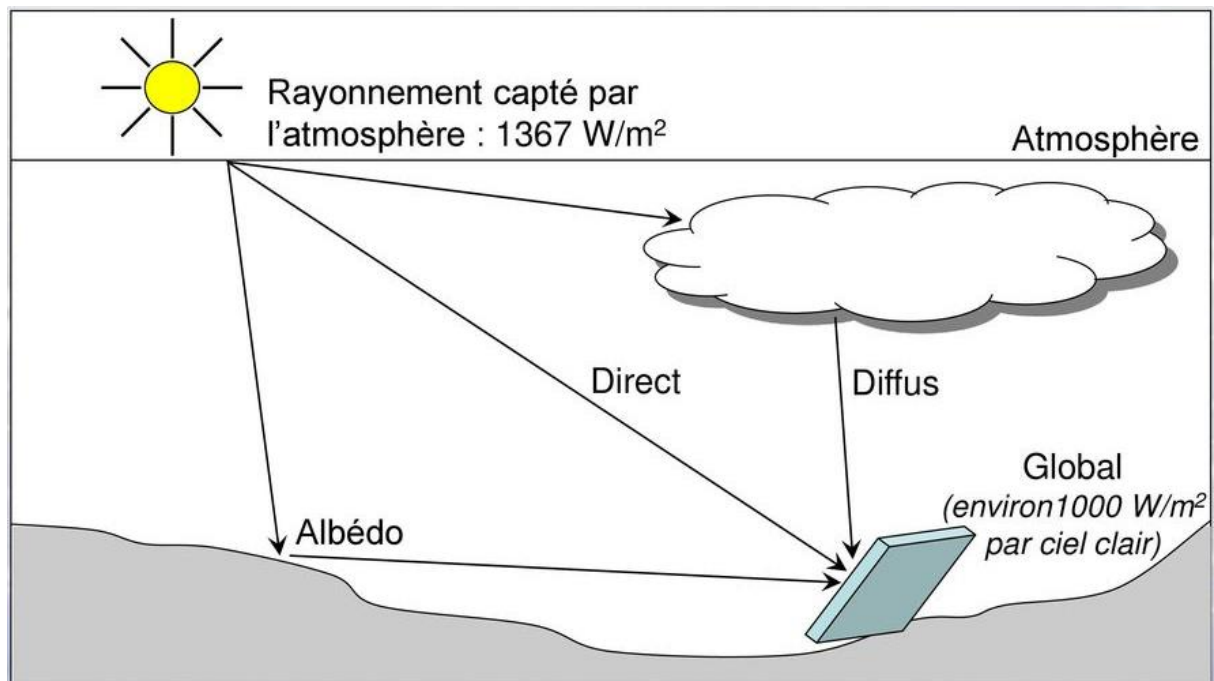


Figure I.4 : Les composantes du rayonnement solaire sur une surface inclinée.

## **I. 2. 3. Conversion photovoltaïque**

Dans un système photovoltaïque, l'énergie lumineuse est directement convertie en énergie électrique. Cette conversion fait appel à des capteurs composés de matériaux semi-conducteurs sensibles aux longueurs d'onde visibles, appelés cellules photovoltaïques. Les systèmes photovoltaïques sont constitués d'un ensemble de cellules solaires montées en panneaux et connectées en série, en parallèle ou combinées.

### **I. 2. 3. 1. Effet photovoltaïque**

L'effet photovoltaïque est le processus de conversion de l'énergie lumineuse émise par le soleil, sous forme de rayonnement électromagnétique, en énergie électrique. Cet effet a été identifié en 1839 par le physicien français Edmond Becquerel, qui a découvert l'effet photovoltaïque en expérimentant avec une cellule électrolytique [57]. Il a constaté que, grâce à l'effet photovoltaïque, l'énergie solaire pouvait être captée par un dispositif semi-conducteur, qui a été baptisé dispositif photovoltaïque. En 1905, le scientifique Albert Einstein a expliqué l'effet photoélectrique en montrant comment certains matériaux émettent des électrons après avoir été soumis à une source d'énergie (photons à une certaine énergie  $E = h\nu$ ) [58].

### **I. 1. 3. 2. Processus d'absorption de la lumière par la matière**

Les cellules solaires photovoltaïques exploitent le processus d'absorption du rayonnement lumineux par un matériau pour générer un courant continu en absorbant la lumière du soleil (effet photovoltaïque). Cet effet permet aux cellules de convertir de manière directe l'énergie lumineuse des photons en électricité en utilisant un matériau semi-conducteur qui transporte des charges électriques. En fait, ces photons incidents sont soit transmis, soit réfléchis, soit absorbés par le matériau, en fonction de leur longueur d'onde (voir **Figure I.5**) :

- **Rayonnement incident** : Il s'agit du rayonnement d'une source lumineuse qui éclaire l'objet.
- **Rayonnement transmis** : C'est la proportion du rayonnement lumineux qui traverse l'objet.
- **Rayonnement absorbé** : La quantité d'énergie captée par l'objet.
- **Rayonnement réfléchi** : Toute lumière qui se reflète sur la surface d'un objet.

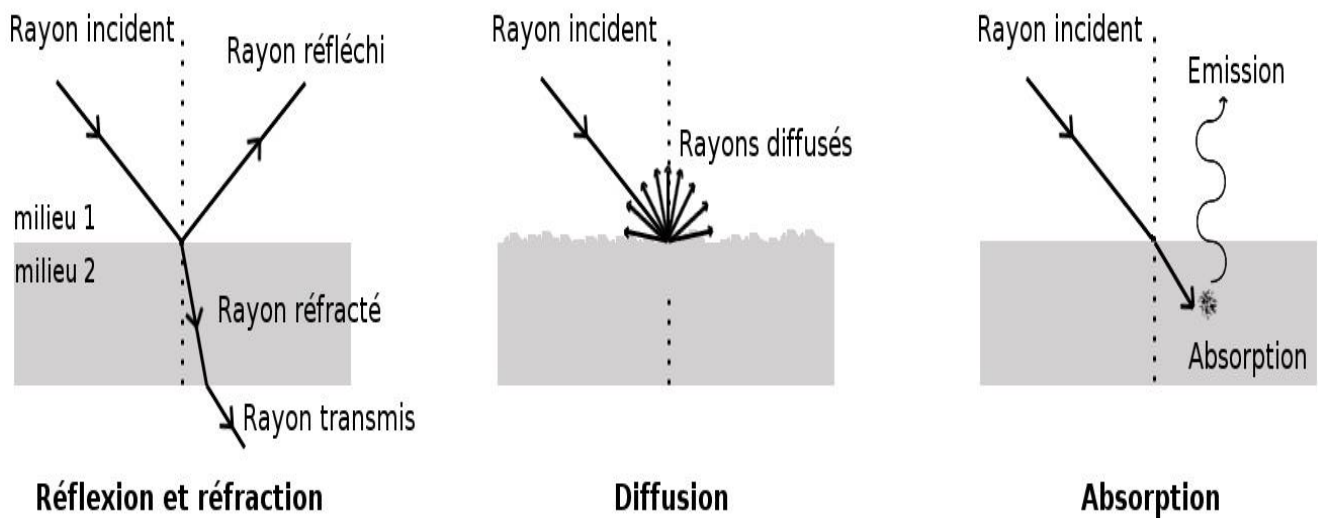


Figure I.5 : Représentation schématique d'interaction entre une lumière incidente et la matière.

#### I. 2. 4. Interaction lumière-semiconducteur

Un semi-conducteur se comporte comme un matériau isolant à une température de zéro absolu (0 K), car les électrons de la bande de valence n'ont pas suffisamment d'énergie pour atteindre la bande de conduction. Toutefois, lorsqu'un matériau semi-conducteur absorbe des photons d'une certaine énergie, les électrons sont éjectés de leur état d'équilibre dans la bande de valence vers des états excités dans la bande de conduction à l'intérieur du matériau, laissant des trous dans la bande de valence. Par conséquent, les porteurs de charge libres (paires électron-trou) créés par l'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction sont responsables de la génération de courants électriques dans les matériaux semi-conducteurs. Néanmoins, la totalité de l'énergie des photons ne peut être convertie en électricité, car la paire électron-trou retourne rapidement à l'équilibre, ce qui permet de transformer son énergie en énergie thermique par le biais de collisions inélastiques entre les électrons. Ce processus génère un dégagement de chaleur, connu sous le nom de thermalisation.

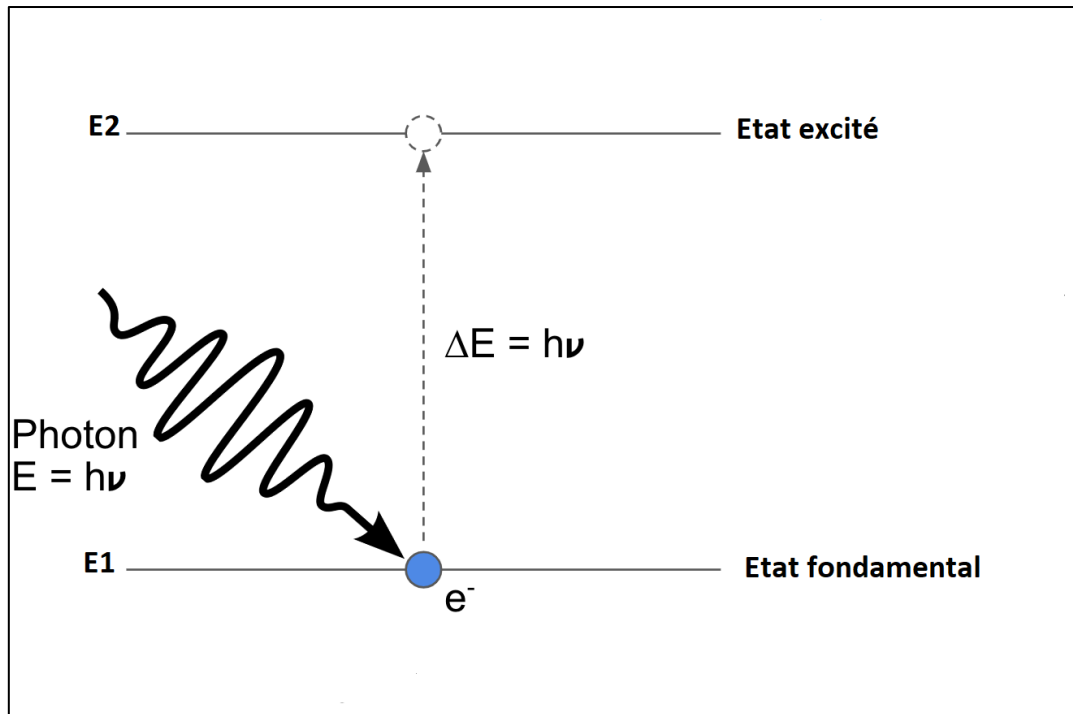


Figure I.6 : Illustration du photon absorbé par l'électron.

### I. 2. 5. Les types de matériaux

En physique des solides, un matériau est défini par ses niveaux d'énergie. Ces niveaux d'énergie permettent de définir les positions des bandes de conduction et de valence. La position de ces deux bandes différencie les différents types de matériaux (métal, semi-métal, semi-conducteur et isolant) (**Figure I.7**). Dans un matériau conducteur, un électron libre possède suffisamment d'énergie cinétique pour se déplacer librement de la bande de valence à la bande de conduction, en raison d'un chevauchement entre la bande de conduction et la bande de valence. De plus, dans les matériaux semi-conducteurs, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une région connue sous le nom de bande interdite (noté  $E_g$ ). Cette bande porte ce nom parce qu'aucune charge ne peut se trouver à l'intérieur de cet espace. En fait, si l'énergie de cette bande interdite ( $E_g$ ) se situe entre 0 et 5 eV, alors le matériau est considéré comme un matériau semi-conducteur intrinsèque. En revanche, un matériau isolant se caractérise par un écart d'énergie d'au moins 6 eV, ce qui signifie que les photons incidents doivent présenter une énergie supérieure ou égale à 6 eV pour pouvoir interagir avec les électrons. Par conséquent, générer des paires électron-trou devient pratiquement impossible.

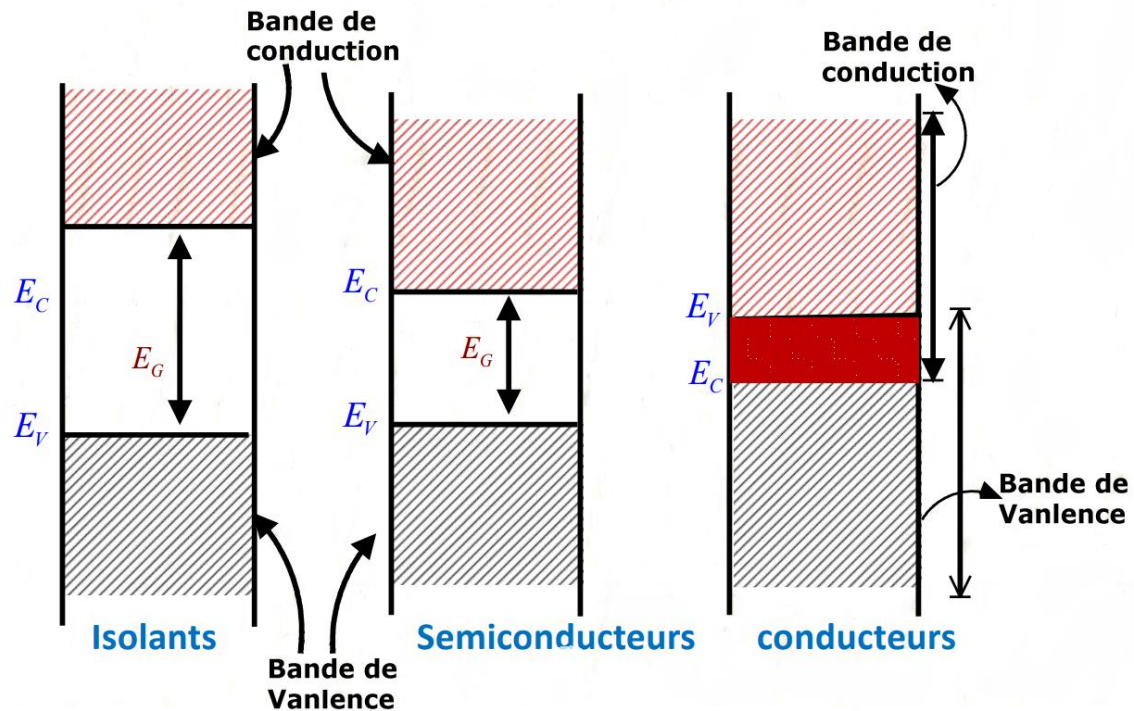


Figure I.7 : Diagramme énergétique des matériaux conducteurs, isolants et semi-conducteurs.

## I. 2. 6. Semiconducteurs

### I. 2. 6. 1. Gap énergétique direct et indirect

Chaque matériau semi-conducteur est caractérisé par une énergie de gap ( $E_g$ ), qui correspond à la largeur de la bande interdite. Ce paramètre est défini comme la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. En fait, les matériaux semi-conducteurs peuvent être divisés en deux groupes : semi-conducteur à gap direct et semi-conducteur à gap indirect. Les structures de bandes présentées dans la **Figure I.8** illustrent deux cas fondamentaux de semi-conducteurs purs.

Lorsque le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace du vecteur d'onde ( $k$ ), on parle d'un gap direct. Dans ce cas, les transitions inter-bandes se produisent de manière verticale, ce qui les rend radiatives. En revanche, pour un gap indirect, les transitions électroniques entre les points extrêmes des bandes sont obliques, et donc non radiatives, car elles entraînent un changement du vecteur d'onde de l'électron ( $\Delta k \neq 0$ ). Cependant, une transition peut avoir lieu dans la bande interdite indirect si

un phonon est préalablement absorbé (ou émis) par l'électron, de sorte que le vecteur d'onde de l'électron corresponde au maximum de la bande de valence.

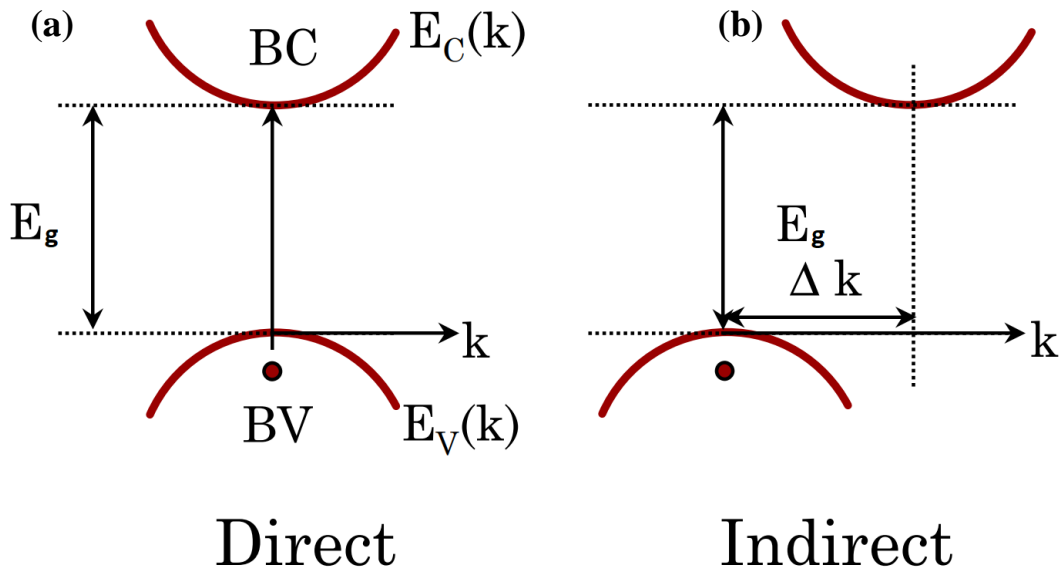


Figure I.8 : Structure de band d'énergie (a) semiconducteur à gap direct (b) semiconducteur à gap indirect.

## I. 2. 6. 2. Types des semiconducteurs

### I. 2. 6. 2. 1. Semiconducteurs intrinsèque

Un semi-conducteur est considéré comme intrinsèque quand il est dans son état pur, exempt de tout défaut physique ou chimique et de toute impureté susceptible de modifier sa densité de porteurs. Les électrons de la bande de conduction résultent exclusivement de l'excitation thermique des électrons liés de la bande de valence, où chaque électron de la bande de conduction correspond à un trou dans la bande de valence (voir **Figure I.9**). Ceci s'exprime par la relation suivante :

$$E_F = E_{Fi} \quad (\text{I.1})$$

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{K_B T}\right) \quad (\text{I.2})$$

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{K_B T}\right) \quad (\text{I.3})$$

Dans un semiconducteur intrinsèque ou pas, nous avons la relation suivante :

$$n_i^2 = n \times p \quad (\text{I.4})$$

Donc 
$$n_i^2 = N_V N_C \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (\text{I.5})$$

Avec  $n_i$  est appelé densité de porteur intrinsèque.  $p$  et  $n$  sont respectivement la densité de trous et la densité d'électrons. Tandis que  $N_C$  et  $N_V$  représentent respectivement la densité effective des états électroniques dans la bande de conduction et la densité effective des états de trous dans la bande de valence.

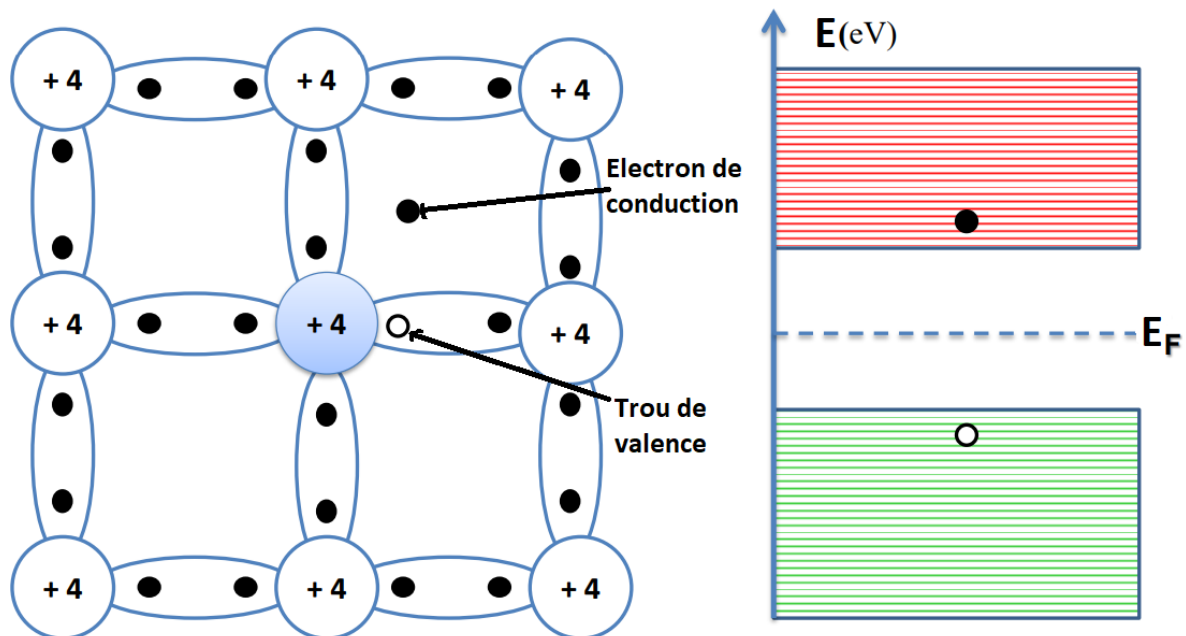


Figure I.9 : Semiconducteur intrinsèque à  $T \neq 0$  K.

### I. 2. 6. 2. 2. Semiconducteurs extrinsèque

Un semi-conducteur est considéré comme extrinsèque s'il contient taux élevés d'impuretés par rapport au semi-conducteur intrinsèque pur. En se basant sur la nature des impuretés, on peut distinguer deux types des matériaux semi-conducteurs.

➤ **Semiconducteur extrinsèque de type p :**

Prenons, par exemple, des semi-conducteurs tétravalents comme le silicium (Si) ou le germanium (Ge). Ces éléments présentent une structure cristalline où chaque atome est lié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Dans ce cas, un semi-conducteur est dit de

type p lorsque l'élément dopant utilisé appartient aux éléments de la colonne III du tableau périodique (du Bor ou Gallium, par exemple). Si l'on introduit un de ces atomes d'impureté, avec trois électrons de valence. Cet atome ne peut former que trois liaisons avec les atomes voisins. Ainsi, chaque atome d'impureté manque donc une liaison, ce qui correspond à un niveau d'énergie supérieur de la bande de valence, nommé niveau accepteur (**Figure I.10**). Dans ce cas, on dit que le semi-conducteur est de type p.

À température ambiante, tous les atomes donneurs s'ionisent, les trous étant les porteurs les plus importants. La densité de trous est donc égale à la densité de récepteurs ( $p = N_A$ ). À partir de la loi d'action de masse, la concentration des porteurs minoritaires dans le semi-conducteur dopé p peut alors être déduite par :

$$n = \frac{n_i^2}{N_A} \quad (\text{I.6})$$

En conséquence, dans ce cas où le matériau est de type p le niveau de Fermi se déplace du milieu de la bande interdite vers la bande de valence, de sorte que :  $E_F = E_{Fi} - KT \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right)$  (I.7)

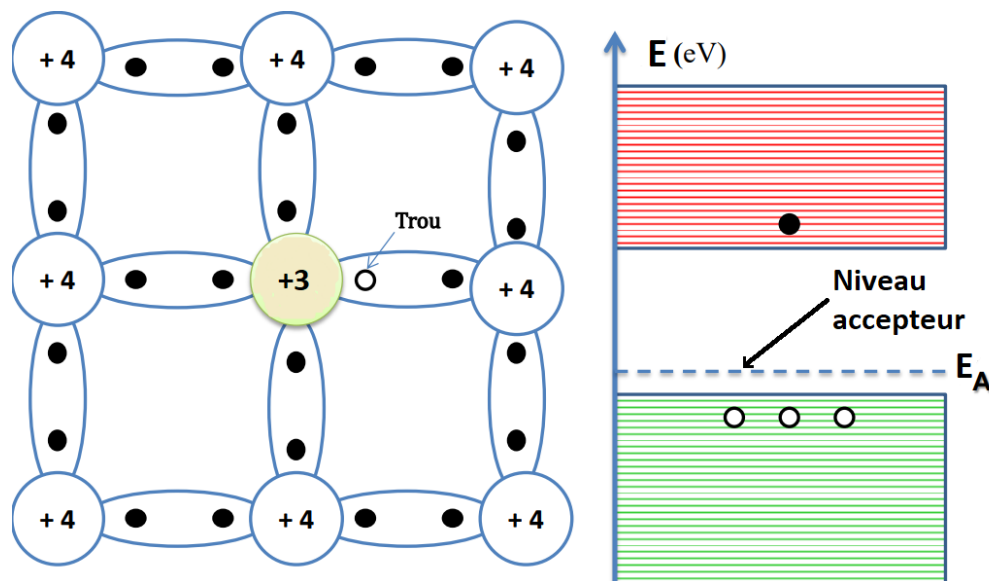


Figure I.10 : Dopage d'un semiconducteur pur par un atome accepteur.

### ➤ **Semiconducteur extrinsèque de type n**

Un matériau semi-conducteur de type N est obtenu par dopage d'un matériau semi-conducteur intrinsèque, tel que le silicium (Si), avec des atomes donneurs d'électrons de la

colonne V, comme le phosphore ou l'arsenic. Ces impuretés sont ainsi nommées car elles fournissent un électron à la bande de conduction, formant ainsi une liaison avec le cristal semi-conducteur. Le dopant doit être intégré en position de substitution dans la structure cristalline. Parmi les cinq électrons de valence de l'impureté, quatre contribueront à la liaison avec les atomes voisins, laissant le cinquième électron non apparié. De plus, cet électron libre peut participer à la conduction électrique. En effet, chaque atome d'impureté est associé à un niveau d'énergie appelé niveau donneur, qui se situe légèrement en dessous du niveau de la bande de conduction (voir la **Figure I.11**).

À la température ambiante de 300 K, les donneurs sont pratiquement tous ionisés, ce qui entraîne la libération d'électrons à partir de la concentration d'atomes donneurs. Ainsi, les électrons deviennent les porteurs majoritaires, avec une densité égale à la densité des donneurs ( $n=N_D$ ). Dans cette situation, la loi d'action de masse établit une relation entre la densité des porteurs (électrons ou trous) et la densité intrinsèque du semi-conducteur à la température T, exprimée par l'équation :

$$n_i^2 = n \times p \quad (\text{I.4})$$

Ainsi la densité de trous minoritaires est déterminée par :

$$p = \frac{n_i^2}{N_D} \quad (\text{I.8})$$

Par conséquent, le déplacement du niveau de Fermi du centre de la bande interdite vers la bande de conduction se traduit par l'équation suivante :

$$E_F = E_{Fi} + KT \ln\left(\frac{N_D}{n_i}\right) \quad (\text{I.9})$$

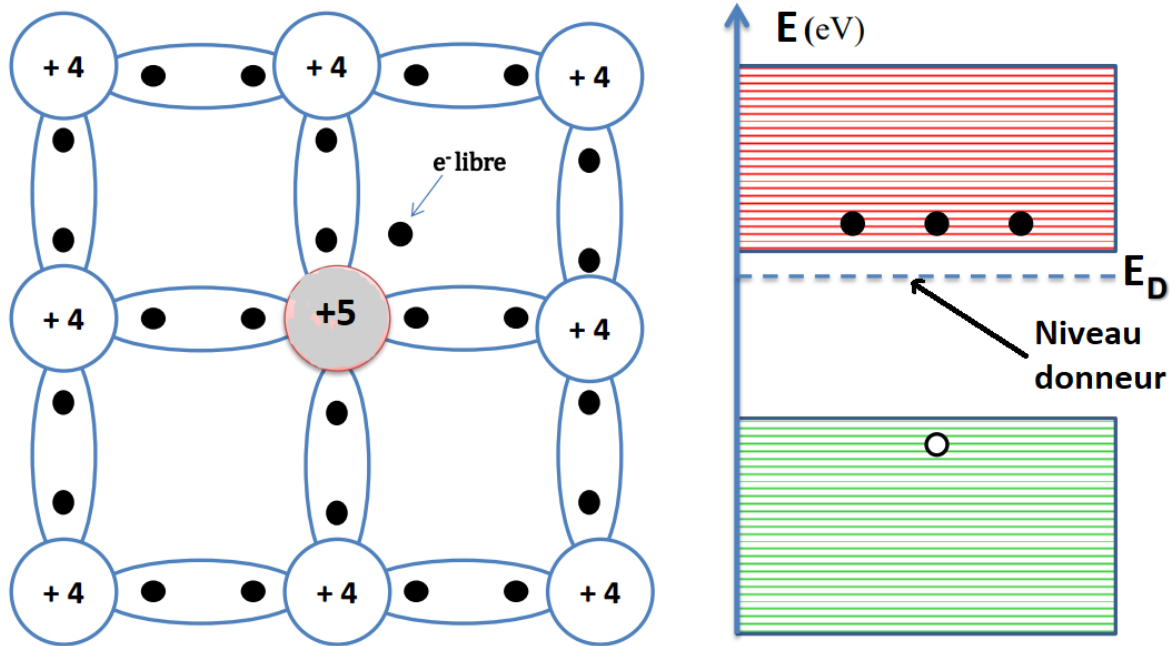


Figure I.11 : Dopage d'un semiconducteur par un atome donneur.

### I. 2. 6. 3. Jonction PN

Une jonction PN est créée en mettant en contact un semiconducteur dopé p (les trous sont majoritaire) avec un semi-conducteur dopé n (les électrons sont minoritaire). Comme le montre la figure, chaque partie des deux semiconducteurs est globalement neutre, puisque le nombre de charges négatives est égal au nombre de charges positives. De plus, la jonction provoque l'égalisation des niveaux de Fermi en déplaçant les bandes [59-61].

Dans la jonction PN, les électrons libres dans le matériau de type n diffusent de l'autre côté en raison des concentrations plus faibles trous dans le matériau de type p et de la différence entre les niveaux de Fermi (voir **Figure I.12**). Il en résulte un courant de diffusion, dont la direction va du côté du type p vers le côté du type n à travers la jonction, ce courant est appelé courant conventionnel. Dans une région proche de l'interface entre les matériaux de type n et p, les porteurs de charges (les électrons et les trous) sont diffusés et les ions donneurs et accepteurs immobiles créent un champ électrique intégré qui pointe du matériau de type n vers le matériau de type p. Cela entraîne la dérive des porteurs dans la direction opposée, ce qui génère un courant de dérive. Cependant, la direction du courant de dérive est opposée à celle du courant de diffusion. À un certain moment, l'ensemble du matériau atteint un équilibre stable grâce à l'équilibre atteint entre la diffusion et la dérive. La région qui forme le champ électrique intégré

est appelée zone de charge d'espace (ZCE). La formation du champ électrique intégré est essentielle pour les cellules solaires, même s'il n'y a pas de courant net dans la jonction.

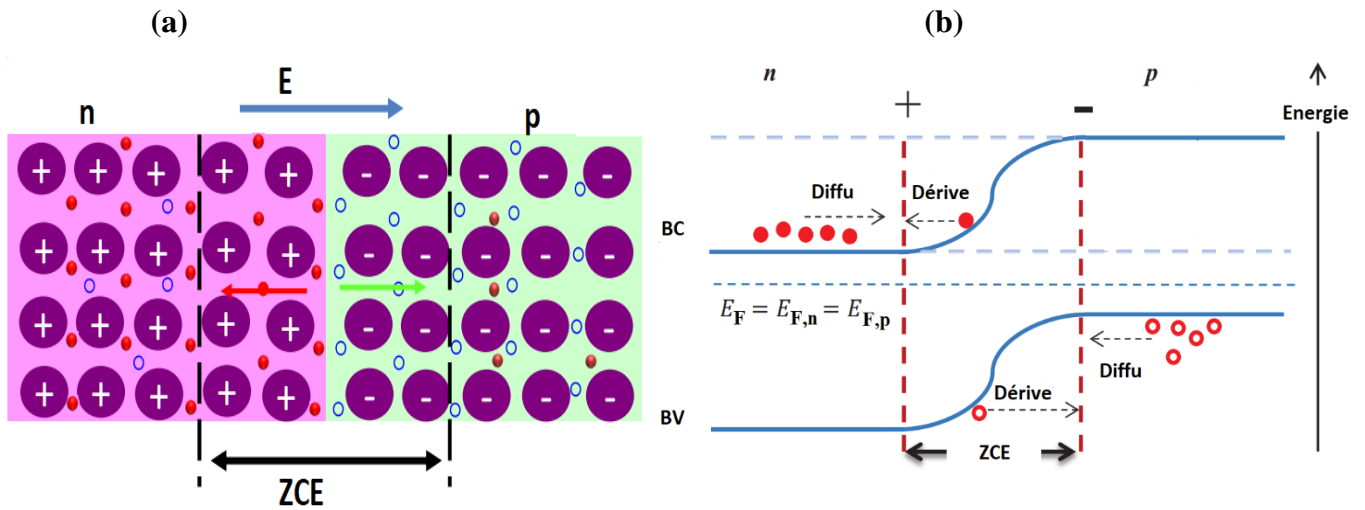


Figure I.12 : a) La jonction PN dans l'obscurité à température ambiante. (b) Diagramme de bande d'énergie de la jonction PN à l'équilibre dans l'obscurité à température ambiante.

Toutefois, la lumière génère un courant à travers les paires électron-trou. Toutefois, les photons incidents ont la capacité d'être captés dans les trois zones (n, p et ZCE), engendrant des charges électriques libres dans la couche dopé n ou la couche dopé p. Ensuite, les porteurs de charge minoritaires atteignant dans la zone ZCE sont dirigés par le champ interne vers la région p (pour les trous) ou la région n (pour les électrons), où ils deviennent majoritaires. Cette séquence donne lieu à un courant électrique connu sous le nom de photo-courant (**Figure I.13**) [62].

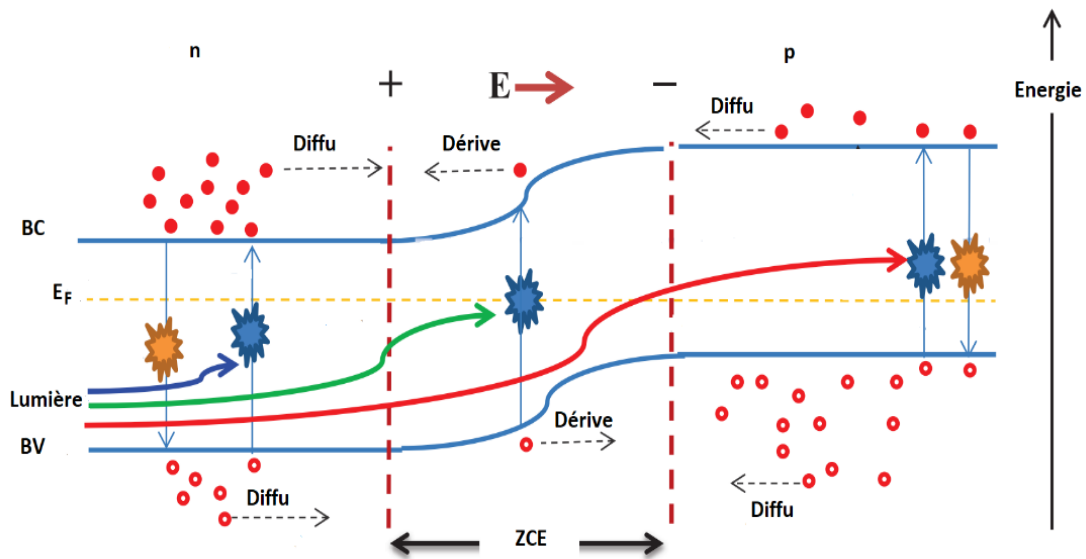


Figure I.13 : Bandes d'énergies d'une jonction PN sous éclaircissement.

La raison pour laquelle la jonction PN est essentielle au fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est que le courant maximal que la cellule peut fournir est déterminé par la vitesse à laquelle les photons incidents font passer les électrons à l'état conducteur. Les paires électron-trou présentes au sein de la zone de charge d'espace (ZCE) peuvent jouer un rôle significatif dans l'effet photovoltaïque, car dans cette région, ces paires ont la capacité de se déplacer sans subir de recombinaison. Tout photon possédant une énergie suffisante, supérieure ou égale à l'énergie de gap du semi-conducteur, peut générer des paires d'électrons et de trous dans la zone ZCE. Le champ électrique sépare les électrons et les trous. En fait, Les électrons se dirigent vers la couche dopée N et les trous vers la couche dopée P, ce qui donne lieu à un courant électrique. Ce courant est ajouté au courant normal de la jonction PN pour former un photocourant  $I_{ph}$ . De plus, les cellules solaires fonctionnent de la manière suivante : les photons émis par la lumière du soleil arrachent des électrons aux semi-conducteurs, créant ainsi des charges positives et des charges négatives. Ces charges sont mises en mouvement par le champ électrique généré par la jonction pn, entraînant la création d'un courant électrique, comme illustré dans la **Figure I.14**.

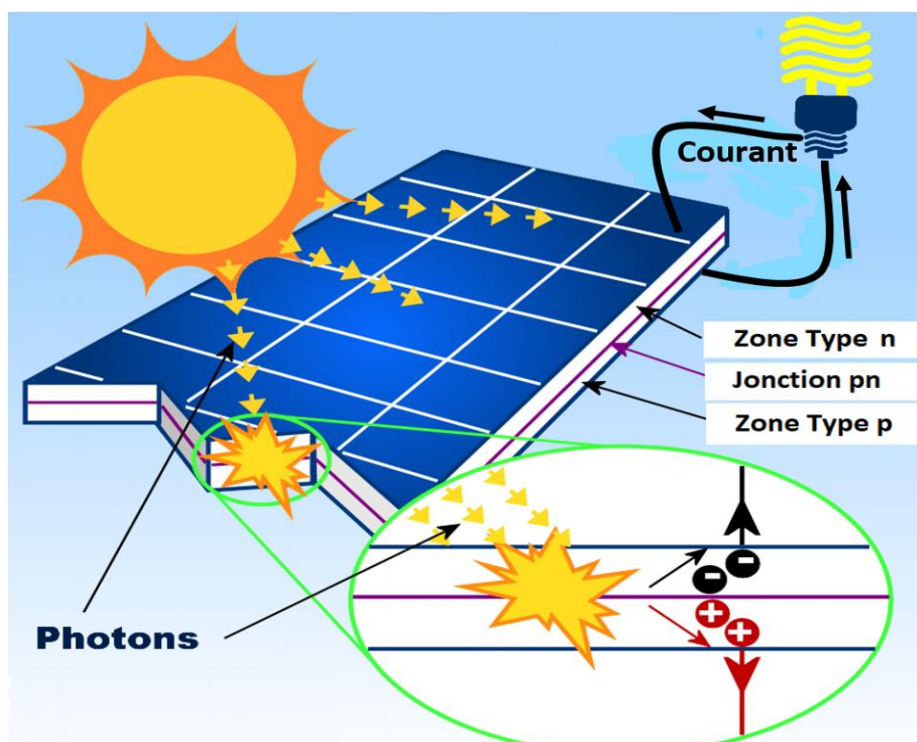


Figure I.14: Mécanisme de déplacement des porteurs de charge (électron-trou) au sein d'une cellule photovoltaïque

## I. 2. 7. Les différentes technologies photovoltaïques

Après la découverte de la conversion directe de l'énergie lumineuse provenant du soleil en énergie électrique par le biais de jonctions PN en silicium, divers types de cellules solaires ont connu d'importants progrès, avec une réduction significative de leurs coûts au cours des quatre dernières décennies. Pour comprendre l'évolution technologique, il est recommandé d'analyser les trois générations de cellules photovoltaïques, caractérisées par l'amélioration de l'efficacité en corrélation avec la diminution des coûts [63, 64].

### I. 2. 7. 1. La première génération de cellules solaires

Les cellules solaires de la première génération reposent sur une jonction PN unique et utilisent principalement du silicium cristallin comme matériau semi-conducteur. En fait, ces cellules ont toujours dominé le marché, représentant plus de 90 %, et sont divisées en deux catégories précises : celles basées sur le silicium monocristallin (mc-Si) et celles basées sur le silicium polycristallin (pc-Si).

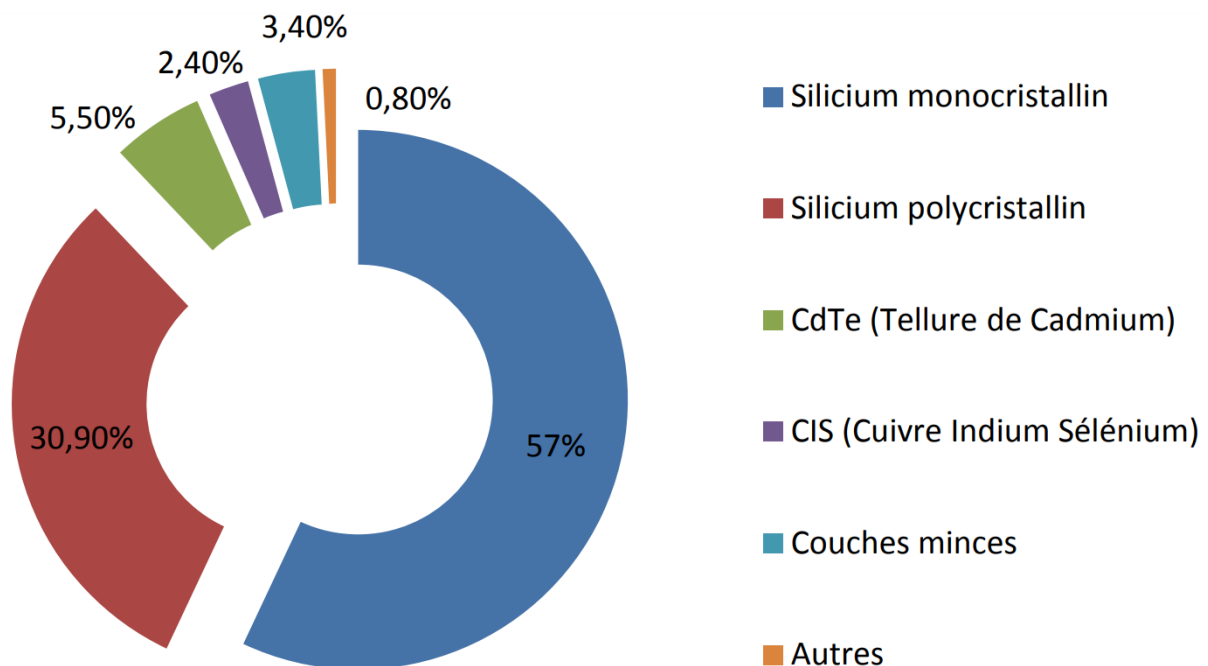


Figure I.15 : Répartition de la production de cellules par technologie en 2011 [23].

Parmi les modules de silicium cristallin fabriqués industriellement, on distingue les cellules de silicium monocristallin et les cellules de silicium polycristallin (**Figure I.16(a)**). Le silicium monocristallin, connu pour sa très grande pureté, est généralement produit par la méthode

Czochralski, qui consiste à introduire un germe monocristallin préformé dans le silicium fondu. Structurellement, les atomes du silicium monocristallin adoptent une disposition selon la structure cristalline du diamant, avec une distance interatomique de  $d = 2.35 \text{ \AA}$  et un paramètre de réseau de  $a = 5.43 \text{ \AA}$ . Généralement, la largeur de la bande interdite des matériaux de type semi-conducteurs varie en fonction de la température. Pour le silicium monocristallin, l'énergie de bande interdite  $E_g$  est de  $1.17 \text{ eV}$  à  $T = 0 \text{ K}$  [66] et de  $1.12 \text{ eV}$  à température ambiante [67]. En raison de la différence de position entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence dans l'espace vectoriel d'onde  $k$ , on parle de lacune indirecte. L'absorption indirecte dans ce processus est accompagnée de l'émission d'un phonon, entraînant des pertes dues à la thermalisation.

Après le silicium monocristallin, le silicium polycristallin est le matériau suivant (**Figure I.16(b)**). Ce type de semi-conducteur (silicium polycristallin) est fabriqué à partir d'une source de matière moins raffinée, principalement obtenue par des techniques de solidification unidirectionnelle, tels que Polix (Photowatt) ou Baysix (Bayer). Il se retrouve aussi sous forme de lingots, ce qui nécessite un découpage. Bien qu'il s'agisse du matériau le moins cher, les rendements cellulaires obtenus sont légèrement inférieurs à ceux de la technologie précédente. En termes d'efficacité, les cellules de première génération (silicium monocristallin et polycristallin) ont atteint des rendements respectifs de  $25.5 \%$  et  $22.5 \%$  [68].

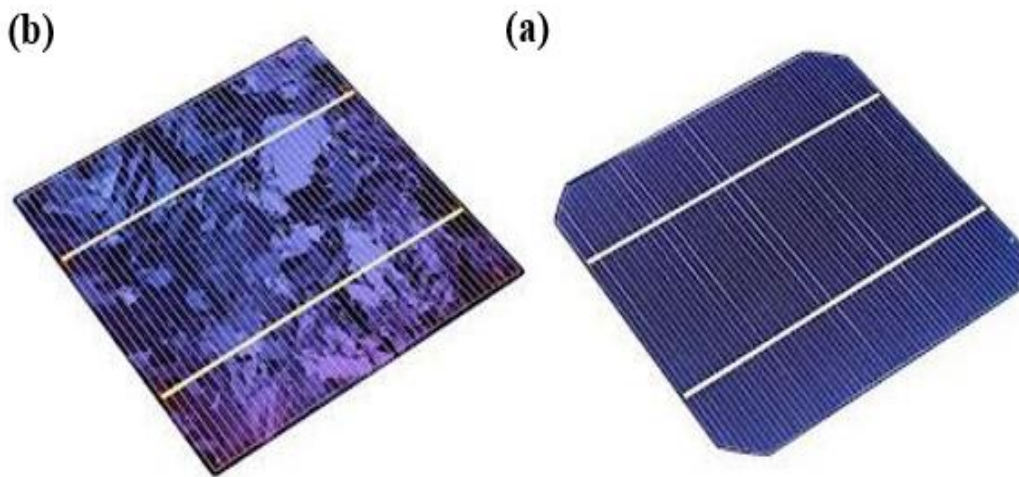


Figure I.16 : La première génération de cellules à base de silicium. (a) monocristallin and (b) et polycristallin.

### **I. 2. 7. 1. La deuxième génération de cellules solaires**

La deuxième génération de cellules est basée sur la technologie photovoltaïque des couches minces. Cette méthode implique la vaporisation directe du semi-conducteur sur un support (tel que le verre ou le plastique). En général, cinq grands types de modules à couches minces sont actuellement disponibles sur le marché : le silicium amorphe (a-Si), le cuivre indium sélénium (CIS), le tellure de cadmium (CdTe), le sulfure de cuivre zinc étain (CZTS) et l'arséniure de gallium (AsGa). La fabrication de ces cellules est plus économique que celle des cellules de première génération, car elles nécessitent moins de matériaux semi-conducteurs. Toutefois, cette technologie ne peut pas suffire pour répondre aux demandes énergétiques mondiales en raison de la rareté et de la toxicité fréquente de ces matériaux. La performance maximale atteinte pour cette catégorie de cellules solaires est de 28.8% [69].

### **I. 2. 7. 3. La troisième génération de cellule solaires**

La troisième génération inclut de nouvelles cellules solaires basées sur des cellules à pérovskite hybrides ou à multi-jonctions, ainsi que d'autres technologies connexes. Cette nouvelle technologie doit combiner plusieurs propriétés, notamment des rendements élevés, une bonne stabilité et de faibles coûts de fabrication, afin de concurrencer la technologie du silicium. C'est pourquoi la recherche s'est concentrée ces dernières années sur les cellules solaires basées sur de nouveaux matériaux, tels que les cellules solaires multi-jonctions, les cellules solaires à colorant (DSSC), les cellules organiques et les cellules à pérovskite [70-73].

Les technologies de troisième génération ont un grand potentiel, en particulier les cellules solaires à jonction multiple, qui ont démontré des rendements de conversion solaire supérieurs à 40 % [74, 75]. Parmi les structures à jonctions multiples, on trouve la cellule Tandem. Cette cellule c'est l'empilement de plusieurs cellules l'une sur l'autre avec des gaps décroissant pour élargir le spectre d'absorption solaire afin d'absorber une grande partie du rayonnement solaire (**Figure I.17**).

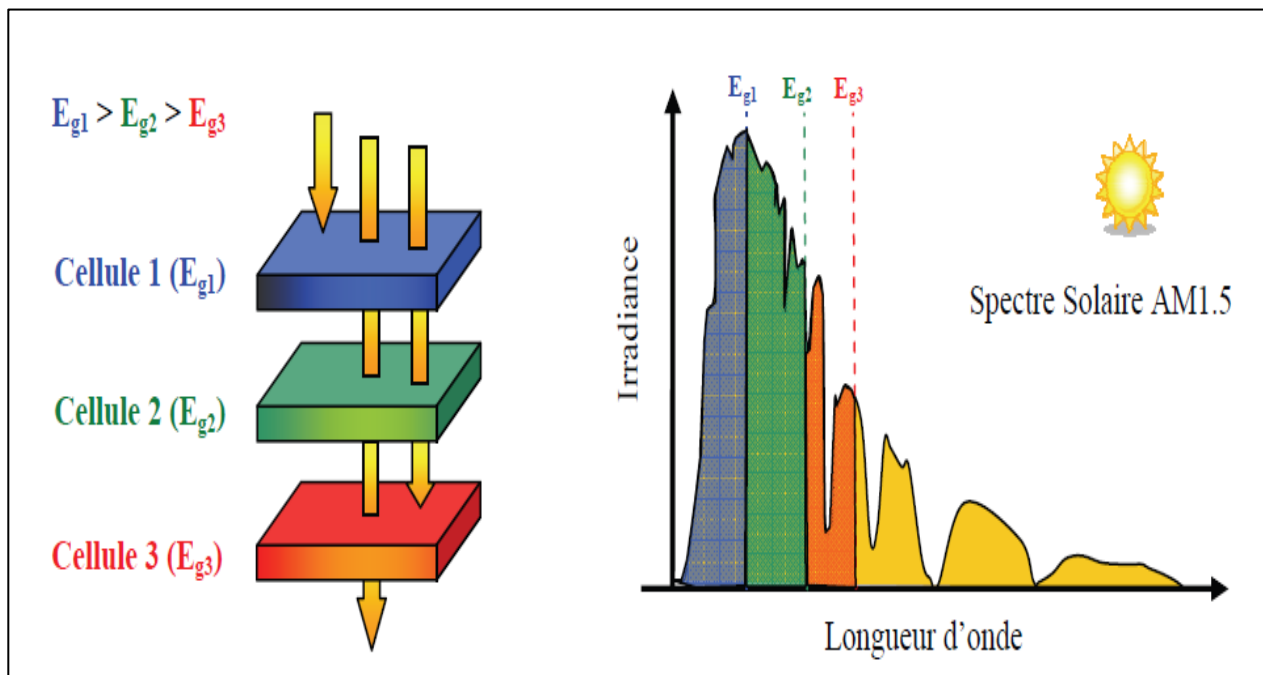


Figure I.17 : Structure de cellule Tandem.

Ces dernières années, le secteur photovoltaïque a bénéficié des progrès de l'optoélectronique, notamment grâce à l'utilisation de matériaux organiques. Les matériaux organiques, qu'ils soient moléculaires ou polymériques, composés de carbone, d'azote et d'hydrogène, suscitent un intérêt particulier en raison de leur abondance, de leur coût, de leur légèreté, de la flexibilité des matériaux qui les composent, ainsi que de leur facilité de mise en œuvre. En effet, ces cellules photovoltaïques se distinguent par l'utilisation d'une couche active constituée de molécules organiques. Au début des années 2000, les premières cellules organiques, ont été développées, et ont atteint des rendements significatifs [76]. En 2008 également, le record d'efficacité des cellules solaires en polymères a été porté entre 4 et 5 % [77]. De plus, le record pour une petite surface de 0,09 cm<sup>2</sup> de cellule solaire organique à hétérojonction basée sur un donneur polymère n'était en mai 2022 que de 18 % [78].

Comme c'est le cas pour toute innovation technologique, les cellules organiques se heurtent également à un certain nombre de difficultés, notamment en ce qui concerne stabilité des matériaux en réponse aux fluctuations de température (comme la recristallisation des polymères ou des petites molécules, par exemple) et des processus d'oxydation et de réduction, qui ont un impact significatif sur la durée de vie des cellules.

Comme les cellules organiques, les cellules pérovskites ont également des performances intéressantes. Ce type de cellule est constitué de molécules qui contiennent une partie organique et une partie inorganique. La formule chimique du matériau pérovskite de base le plus connu dans le domaine photovoltaïque est  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Ces cellules à haut rendement sont apparues pour la première fois en 2009 avec un rendement de 3.8 %. Depuis, en 2019, le rendement a augmenté pour atteindre 25.2 %, faisant de cette technologie une alternative prometteuse dans le domaine des cellules solaires (voir **Figure I.18**) [79].

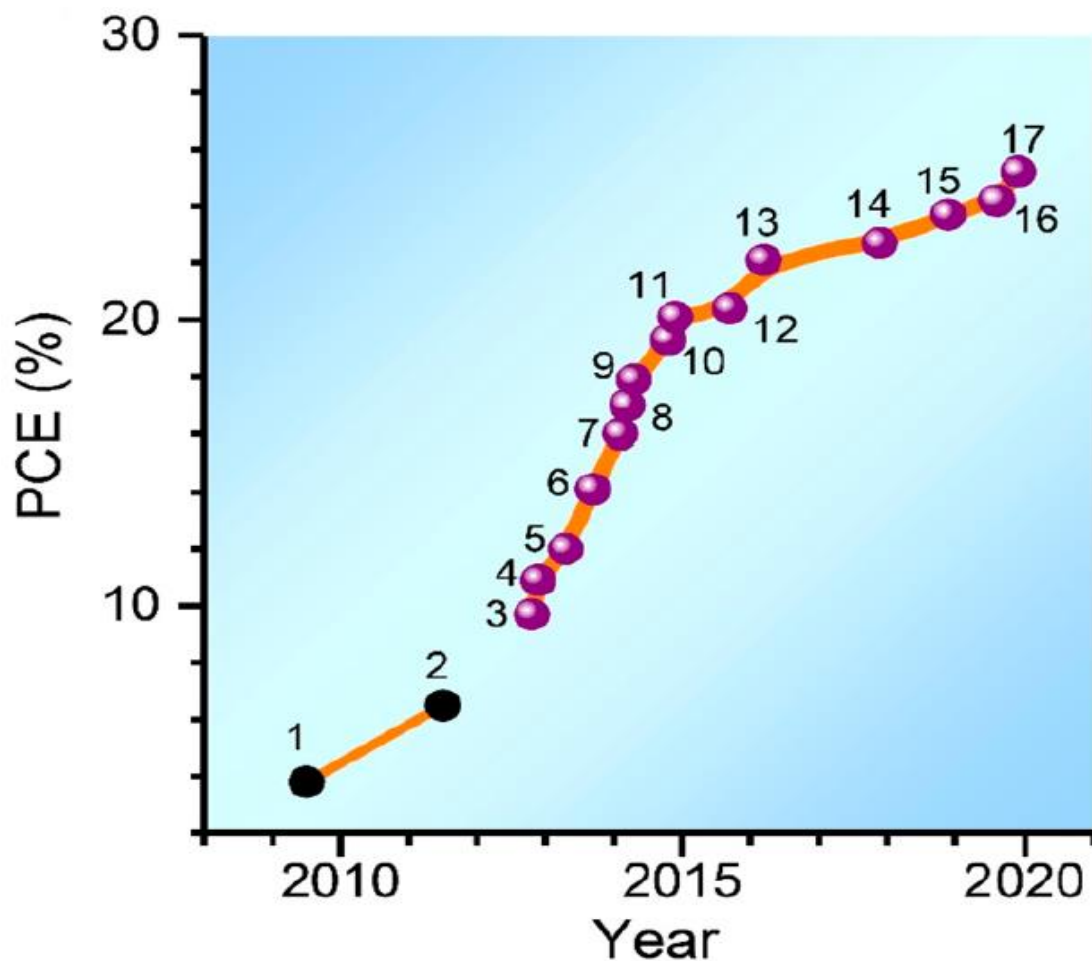


Figure I.18 : Évolution chronologique du rendement de conversion énergétique des cellules solaires à base de pérovskite.

## I. 3. Groupe des semiconducteurs

### I. 3. 1. Alliages binaires II-VI

Ces dernières années, les études sur la structure des semiconducteurs du groupe II-VI ont suscité une attention considérable en raison de leur importance technologique et scientifique, car ils présentent des bandes interdites couvrant la gamme spectrale du visible et de l'ultraviolet. On outre, les alliages binaires à base de Cadmium (CdS, CdSe, CdTe) et a base du Zinc (ZnS, ZnSe et ZnTe) ont été largement étudié en raison de ces propriétés optoélectroniques intéressantes. Ces matériaux présentent une gamme spectrale intéressante qui s'étend de 1.4 eV à 3.8 eV, dans la gamme de longueurs d'onde du visible à l'ultraviolet. Pour cette raison, ils ont la caractéristique d'être des matériaux à gap direct, dans lesquels la probabilité de transition des porteurs d'une bande à l'autre est considérable, d'où l'importance de leur application en optoélectronique.

La **Figure I.19** montre un tableau périodique partiel, représentant la classification périodique des éléments constituant les semi-conducteurs du groupe II-VI. En plus, d'autres alliages peuvent être réalisés avec des éléments chimiques des groupes III et V. Nous citons par exemple le nitrure de gallium (GaN), l'arséniure de gallium (GaAs), le phosphore d'indium (InP), ainsi que d'autres composés connexes.

IIB	IIIA	IVA	VA	VIA
			<sup>8</sup> N Nitrogen	<sup>8</sup> O Oxygen
	<sup>13</sup> Al Aluminum	<sup>14</sup> Si Silicon	<sup>15</sup> P Phosphorus	<sup>16</sup> S Sulfur
<sup>30</sup> Zn Zinc	<sup>31</sup> Ga Gallium	<sup>32</sup> Ge Germanium	<sup>33</sup> As Arsenic	<sup>34</sup> Se Selenium
<sup>48</sup> Cd Cadmium	<sup>49</sup> In Indium		<sup>51</sup> Sb Antimony	<sup>52</sup> Te Tellurium
<sup>80</sup> Hg Mercury				

Figure I.19 : Partie du tableau périodique des éléments chimiques.

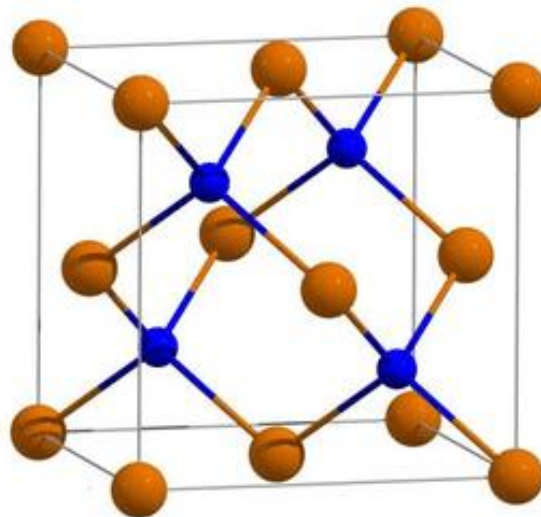
## I. 3. 1. 1. Propriétés structurales

### I. 3.1.1.1. Structure cristalline

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent à la fois sous forme de Zinc-blende avec le groupe spatial  $\overline{F}43m$  et sous forme de wurtzite avec le groupe spatial  $P6_3mc$  [80-82].

#### a) Structures cubique Zinc-Blende (Sphalérite)

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent dans une structure de Zinc-blende [83]. Les atomes du groupe II sont situés aux coordonnées  $(0, 0, 0)$ ;  $(0, 1/2, 1/2)$ ;  $(1/2, 0, 1/2)$ ;  $(1/2, 1/2, 0)$  ainsi que les atomes du groupe VI sont placés aux positions  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ;  $(1/4, 3/4, 1/4)$ ;  $(3/4, 1/4, 1/4)$ ;  $(1/4, 3/4, 3/4)$ . Comme le montre la **Figure I.20**, chaque atome du groupe VII est positionné dans des sites tétraédriques réguliers, dont les sommets sont occupés par quatre atomes de l'autre espèce.



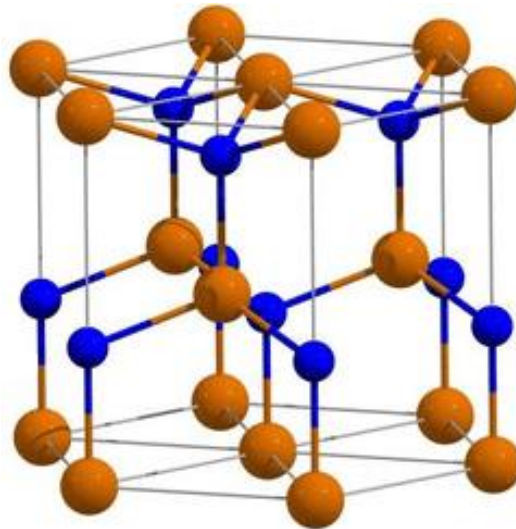
**zinc-blende**

Figure I.20 : Structure Zinc-blende des composés binaires II-VI. Les atomes du groupe II et du groupe VI sont représentés respectivement en marron et en bleu.

#### b) Structure Hexagonale (Wurtzite)

Sous les conditions usuelles de température et de pression, les matériaux II-VI cristallisent également dans la structure Wurtzite [84]. Les atomes du groupe II sont localisés aux coordonnées  $(0, 0, 0)$  et  $(1/3, 1/3, 1/2)$ , tandis que les atomes du groupe VI sont situés aux sites

$(0, 0, u)$  et  $(1/3, 2/3, 1/2+u)$ , où  $u=3/8$ . Chaque élément II (respectivement élément VI) est entouré de atomes de l'élément VI (respectivement élément II), voir la **Figure I.21**.



**wurtzite**

Figure I.21 : Structure Wurtzite des composés binaires II-VI. Les atomes du groupe II et du groupe VI sont représentés respectivement en marron et en bleu.

### I. 3. 1. 1. 2. Réseaux réciproque

Le réseau réciproque (le réseau indirect) est défini à partir du réseau cristallin direct du matériau, caractérisé par des coordonnées : Energie -Vecteur d'onde  $(E, \vec{k})$ . La variation des fréquences de vibration du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques est présentée en fonction du vecteur  $\vec{k}$ , qui représente la propagation de l'onde concernée, généralement d'origine électronique. Pour représenter la structure de bandes du matériau semi-conducteur, il est indispensable de le faire dans l'espace réciproque et selon les diverses directions des vecteurs d'onde  $\vec{k}$ . Les réseaux réciproques associés aux structures de la blende de zinc et de la wurtzite sont illustrés dans la **Figure I.22**.

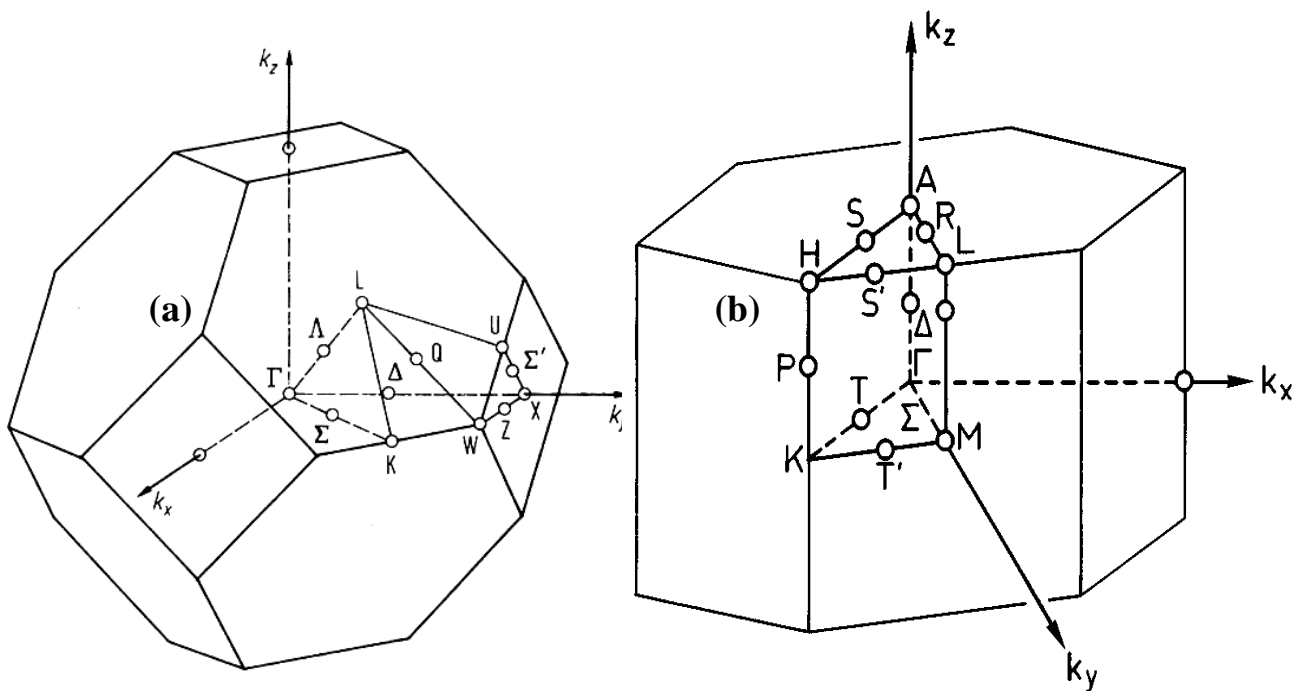


Figure. I.22 : Les zones de Brillouin de (a) zinc-blende et (b) wurtzite [85, 86].

### a) Les points de haute symétrie :

**Le point  $\Gamma$**  : Définit le centre de la première zone de Brillouin, avec des coordonnées de la forme :

$$\mathbf{K}_{\Gamma} = (0, 0, 0).$$

**Le point X** : Représente le centre d'une face carrée de l'octaèdre, appartenant à l'un des axes  $k_x$ ,  $k_y$  ou  $k_z$ . Ses coordonnées sont de la forme :

$$\mathbf{K}_X = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0), \mathbf{K}_Y = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0) \text{ ou } \mathbf{K}_Z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1)$$

**Le point L** : Indique le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre, avec des coordonnées de la forme :

$$\mathbf{K}_L = \frac{2\pi}{a} (1/2, 1/2, 1/2)$$

**Le point K** : Est localisé sur la ligne qui relie le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre, avec des coordonnées de la forme :

$$\mathbf{K}_K = \frac{2\pi}{a} (3/4, 3/4, 0)$$

**Le point W** : est placé sur l'un des sommets des faces carrées. Les coordonnées sont de type :

$$\mathbf{K}_W = \frac{2\pi}{a} (1, 1/2, 0)$$

### b) Les lignes de haute symétrie :

**La ligne  $\Delta$**  : Cette ligne correspond à la direction  $\langle 100 \rangle$ , reliant le centre  $\Gamma$  au point X.

**La ligne  $\Lambda$**  : La ligne  $\Lambda$  permet de représenter la direction  $\langle 111 \rangle$ , elle relie le centre de la zone  $\Gamma$  au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

**La ligne  $\Sigma$**  : Représente la direction  $\langle 110 \rangle$ , joignant le centre de la zone  $\Gamma$  au point K.

### I. 3. 1. 2. Les propriétés électroniques du semiconducteurs II-VI

La configuration électronique et le numéro atomique des atomes constituant les alliages II-VI est donnée dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : La configuration électronique et le nombre atomique

	Elément	Nombre atomique Z	Configuration électroniques
Groupe II	Cd	48	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
	Zn	30	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
Groupe VI	Se	34	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>
	Te	52	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>

Le **tableau I.1** montre que les éléments du groupe II fournissent 2 électrons de valence (provenant d'une orbitale s) et que les éléments du groupe VI fournissent 6 électrons (2 provenant d'une orbitale s et 4 d'une orbitale p), soit 8 électrons pour chaque paire d'éléments. La liaison entre les atomes du groupe II et du groupe VI résulte de l'hybridation  $sp^3$  des orbitales atomiques. En effet, cette liaison interatomique est de type polaire, présentant un caractère hybride entre la liaison ionique et celle covalente. Chaque élément du groupe II (cation) se trouve dans un milieu tétraédrique d'élément du groupe VI (anion) et réciproquement, voir **les Figures I.20 et I.21** [86]. Les alliages II-IV à base de zinc (ZnTe, ZnSe) ou de cadmium (CdTe, CdSe) ont des propriétés électroniques plus intéressantes. Le **tableau I.2** résume les valeurs

des paramètres de réseau et de la bande interdite des alliages semi-conducteurs II-IV les plus connus dans l'industrie optoélectronique.

Tableau I.2 : Énergie de bande interdite et paramètres de réseau des matériaux semi-conducteurs II-IV, obtenus à partir de travaux antérieurs [87].

Alliages II-IV	a (Å)	$E_g$ (eV)	Bande interdite
ZnSe	5.76	2.82	Direct ( $\Gamma - \Gamma$ )
ZnTe	6.09	2.39	Direct ( $\Gamma - \Gamma$ )
CdSe	6.05	1.90	Direct ( $\Gamma - \Gamma$ )
CdTe	6.48	1.60	Direct ( $\Gamma - \Gamma$ )

### I. 3. 2. Les pérovskites halogénés $ABX_3$

Les pérovskites halogènes 3D ont attiré beaucoup d'attention dans la recherche scientifique en raison de leurs propriétés intéressantes.  $AMX_3$  est la formule générale des pérovskites halogénées, dont les compositions principales suivantes : A = cation ( $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $CH_3NH_3^+$ ,  $HC(NH_2)_2^+$ ), M = cation métallique ( $Cd^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ), et X = anion halogénure ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ) [88, 91]. Les premières pérovskites 3D inorganiques halogénées  $CsPbX_3$  (X =  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ) ont été découvertes en 1893 par les physiciens H.L. Wells et ses collègues [92]. Cependant, les structures et les propriétés de photoconductivité de ces pérovskites  $CsPbX_3$  n'ont été identifiées que dans les années 1950 [93]. En 1978, l'Allemand D. Weber de l'Université de Stuttgart, a découvert la première pérovskite d'halogénure organique-inorganique, dans laquelle les ions méthylammonium ( $CH_3NH_3^+$ ) ont remplacé les cations césium dans la structure cristalline du composé d'halogénure original synthétisé par Wells [94]. Ces dernières années, les pérovskites halogénées les plus populaires pour la photovoltaïque sont basées sur (A =  $Cs^+$ ,  $CH_3NH_3^+$ ,  $HC(NH_2)_2^+$ ), (M =  $Pb^{2+}$ ), et (X =  $I^-$ ). Ces matériaux sont donc basés sur les trois Pérovskites iodoplombates bien connues : le composé inorganique  $CsPbI_3$  et les pérovskites hybrides organiques-inorganiques  $CH_3NH_3PbI_3$  (abrégé MAPI, avec  $MA^+ = CH_3NH_3^+$ ) et  $HC(NH_2)_2PbI_3$  (abrégé FAPI, avec  $FA^+ = HC(NH_2)_2^+$ ) [95].

Les pérovskites d'halogénures métalliques ( $CsPbI_3$ ,  $MAPbI_3$  and  $FAPbI_3$ ) représentent un domaine de matériaux actifs de premier plan qui captent la lumière et qui ont démontré un succès imprévu dans les applications photovoltaïques. De plus, ces trois pérovskites ont un

spectre d'absorption qui couvre tout le domaine visible, ce qui en fait les matériaux les plus appropriés pour capter la lumière du soleil, et donc les plus performants dans les cellules solaires à pérovskite [96]. Récemment, l'efficacité de conversion énergétique des cellules solaires à base de pérovskite a augmenté rapidement, passant de 3,8 % en 2009 à 26,11 % en 2022 [97-99].

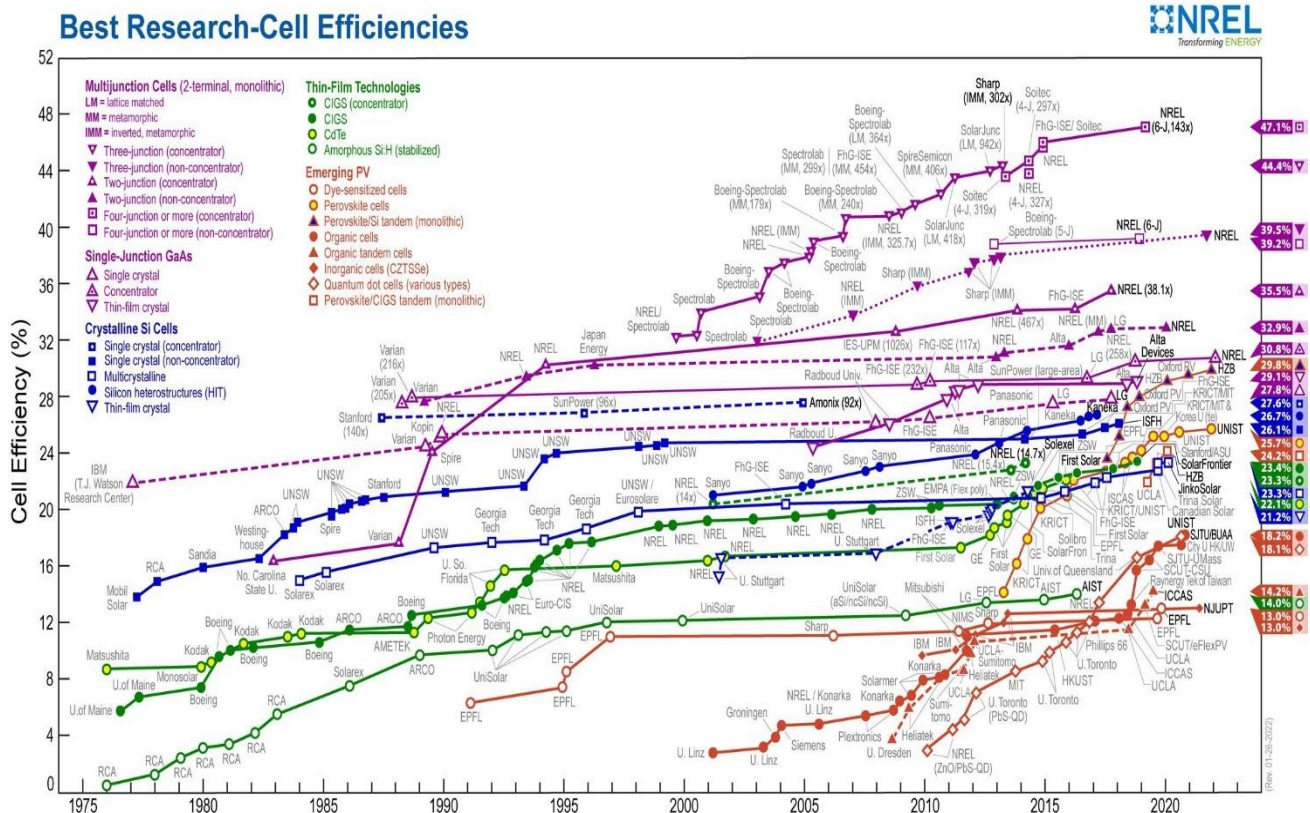


Figure I.23 : Rendement de différentes technologies de cellules photovoltaïques mesuré dans le laboratoire du NREL depuis 1976 [100].

### I. 3. 2. 1. Propriétés structurales

#### I. 3. 2. 1. 1. Structure cristalline

La terminologie « pérovskites » utilisé ici fait référence à une classe de matériaux semi-conducteurs dont la structure cristalline est similaire à  $\text{CaTiO}_3$  et dont la formule chimique généralisée est  $\text{ABX}_3$ , où A peut-être un ion inorganique (par exemple  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Rb}^+$ ) ou un ion organique (par exemple  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ ), B désigne un ion bivalent de métal de transition (par exemple,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ) et X représente un ion halogénure (par exemple,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , et  $\text{I}^-$ ) [101, 102] Dans une cellule unitaire typique d' $\text{ABX}_3$ . Ces matériaux cristallisent généralement

dans la structure idéale de pérovskite, caractérisée par un réseau cubique de groupe d'espace Pm3m. Comme le montre la **Figure I.24**, les cations A occupent huit coins, les ions B se trouvent au centre du cube et les anions X au centre de six faces. L'ion B se connecte généralement avec six anions X pour former [BX<sub>6</sub>] octaèdre. Afin d'estimer la formabilité et la stabilité des pérovskites potentielles, le facteur de tolérance de Goldschmidt (t) est pris en compte et décrit comme suit [103, 104] :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (\text{I.10})$$

Où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$  sont les rayons respectivement ioniques de A, B et X.

De manière générale, la stabilité de la structure pérovskite est maintenue dans la plage de  $0.85 < t < 1.05$ , offrant ainsi la possibilité d'effectuer diverses substitutions sur les sites A et B. Cela conduit à l'existence d'un large éventail de composés adoptant cette structure. Par conséquent, le facteur de tolérance de Goldschmidt joue un rôle crucial lors de l'exploration de nouvelles pérovskites de type AMX<sub>3</sub> afin d'évaluer leur stabilité.

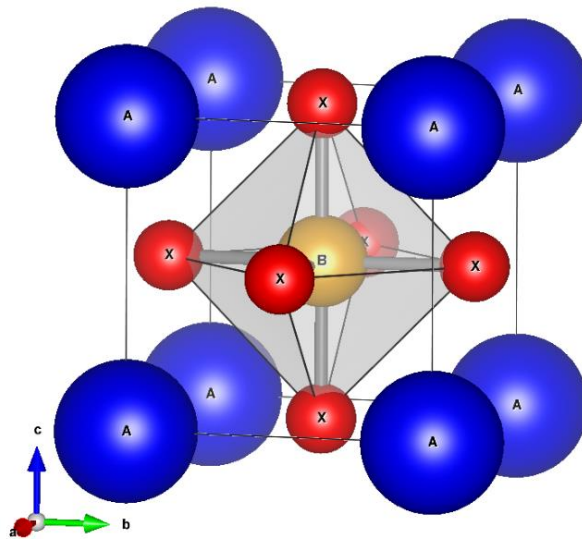


Figure I.24 : Structure cristalline d'une pérovskite de formule chimique générale ABX<sub>3</sub>.

### I. 3. 2. 1. 2. Réseaux réciproque

Le réseau réciproque joue un rôle fondamental dans l'étude analytique des structures périodiques. La connaissance du réseau direct est nécessaire pour déterminer le réseau réciproque. Pour les cubes simples, la maille réciproque est la même que la maille directe. La **Figure I.25** montre que la première zone de Brillouin est le plus petit volume entièrement

intégré entre les plans médians des vecteurs réciproques du treillis tracés à partir de l'origine. Cette zone est un concept très important en physique des solides, car elle contribue à la compréhension théorique des concepts fondamentaux des bandes d'énergie électroniques. La première zone de Brillouin est définie comme la cellule primitive de Wigner-Seitz du réseau réciproque.

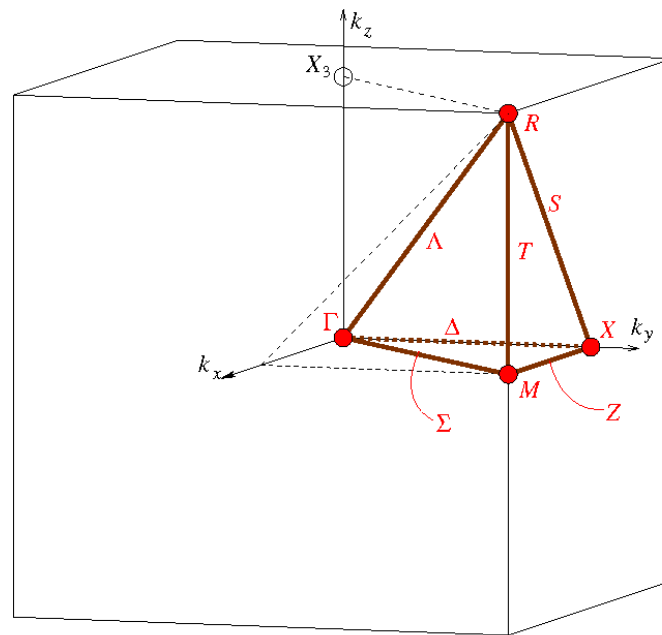


Figure I. 25 : Schéma de la zone de Brillouin pour un réseau cubique simple [105].

### a) Les points de haute symétrie :

Les points de hautes symétries pour la sturcture cubique simple sont les suivants :

Le point  $\Gamma$  est situé au centre de la zone :  $\mathbf{K}_{\Gamma} = (0,0,0)$ .

Le point R est au sommet du cube :  $\mathbf{K}_{R} = \frac{2\pi}{a} (1/2, 1/2, 1/2)$

Le point M ayant les coordonnées :  $\mathbf{K}_{M} = \frac{2\pi}{a} (1/2, 1/2, 0)$

Le point X est à l'intersection de l'axe  $k_z$  avec la face inférieure du cube. Ses coordonnées

sont :  $\mathbf{K}_{X} = \frac{2\pi}{a} (1/2, 0, 0)$

### **I. 3. 2. 2. Propriétés électroniques des semiconducteurs pérovskites halogénés $ABX_3$**

Les pérovskites halogénées ont une structure cubique  $CsPbX_3$  avec un groupe de symétrie  $Pm\bar{3}m$ . L'unité structurale élémentaire est constituée d'un atome de Cs à l'origine, d'un atome de Pb au centre de la maille et des trois atomes d'halogène X au centre des faces. Les configurations électroniques de ces éléments sont indiquées dans le **tableau I.3**. Le césium est un alcalin, il cède donc facilement son électron de l'orbitale 6s pour devenir l'ion  $Cs^+$ . Le plomb cède également ses 2 électrons de l'orbitale 6s pour devenir un ion  $Pb^{2+}$ . Les halogènes (I, Br et Cl) gagnent facilement un électron pour acquérir la configuration stable, devenant ainsi des anions :  $I^-$ ,  $Br^-$  et  $Cl^-$ . Les liaisons d'un plomb bivalent dans un site octaédrique d'halogènes X peuvent être considérées comme des orbitales hybrides  $sp^3d^2$ .

Les halogénures de césium et de plomb  $CsPbX_3$  (X étant un halogénure, tel que I, Br et Cl) ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs propriétés électroniques intéressantes. Le **tableau I.4** résume les valeurs des paramètres de maille et de la bande interdite des pérovskites aux halogénures de plomb de composition  $CsPbX_3$ , obtenues à partir de la littérature [106].

Tableau I. 3 : La configuration électronique des éléments et les positions des atomes du composés pérovskites CsPbX<sub>3</sub>(x=I, Cl or Cl).

	Elément	Nombre atomique Z	Configuration électroniques
Alcalin	Cs	55	[Xe] 6s <sup>1</sup>
Métal	Pb	82	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Halogénés	I	53	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>
	Br	35	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>
	Cl	17	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>

Tableau I.4 : Paramètres de réseau et valeurs de bande interdite pour les pérovskites d'halogénure de plomb CsPbX<sub>3</sub>.

Pérovskites halogénés	a (Å)	E <sub>g</sub> (eV)	Bande interdite
CsPbCl <sub>3</sub>	5.73	2.17	Direct (R-R)
CsPbBr <sub>3</sub>	6.01	1.76	Direct (R-R)
CsPbI <sub>3</sub>	6.38	1.36	Direct (R-R)

## I. 4. Effets thermoélectriques : phénomènes physiques

L'effet thermoélectrique est défini comme la conversion directe de l'énergie thermique en énergie électrique. En fait, cet effet est un phénomène physique distinctif que l'on retrouve dans certains matériaux et qui contribue à la conversion d'énergie. Suite à une série de découvertes dans le domaine thermoélectrique, débutant avec Thomas Johan Seebeck en 1821 qui a observé le premier effet, démontrant qu'un circuit fermé composé de deux matériaux différents

provoquait une déviation de l'aiguille d'une boussole lorsque l'une des jonctions était exposée à une température différente. Puis, en 1834, J.C. Peltier découvre la réfrigération.

Les matériaux thermoélectriques sont essentiels pour la conversion directe de l'énergie thermique en électricité ou pour le déplacement des calories par induction d'un courant électrique (application frigorifique). Cela permet la transformation bidirectionnelle de l'énergie thermique en énergie électrique et vice versa. L'effet thermoélectrique résulte de la libre circulation des porteurs de charge (électrons libres et trous) dans les métaux et les semi-conducteurs, transportant à la fois de l'énergie et une charge électrique.

Les propriétés souhaitées des matériaux thermoélectriques sont définies par le facteur de mérite ZT, qui dépend des paramètres de transport telles que la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et la conductivité thermique. Julian Goldsmid a été le premier à découvrir le tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) comme matériau thermoélectrique efficace pour le refroidissement thermoélectrique en 1954, et a conclu que les refroidisseurs thermoélectriques pouvaient atteindre 0 °C [107].

## I. 4. 1. Générateur thermoélectrique

La génération de l'énergie électrique à partir de la chaleur résiduelle, grâce à des dispositifs thermoélectriques exploitant l'effet Seebeck, se présente actuellement comme une avenue très prometteuse. De plus, ce type de conversion d'énergie (la thermoélectricité) fait partie des nouvelles énergies renouvelables. Le module thermoélectrique se compose de paires thermoélectriques, constituées de deux matériaux semi-conducteurs, l'un de type p et l'autre de type n, interconnectés par un matériau métallique (cuivre par exemple) dont le pouvoir thermoélectrique (effet Seebeck) est présumé être négligeable (voir la **Figure I.26**). Lorsqu'un courant électrique traverse un générateur thermoélectrique, les porteurs de charge (électrons et trous) se déplacent du côté froid vers le côté chaud. Un flux de chaleur se produit donc de la source froide vers la source chaude, à l'inverse de la conduction thermique. Dans le processus de production d'électricité, c'est ce flux de chaleur qui induit le mouvement des porteurs de charge semi-conducteurs de la source chaude vers la source froide, créant ainsi un courant électrique (voir **Figure I.27**). Ces deux phénomènes correspondent à deux effets contraires : l'effet Seebeck et l'effet Peltier.

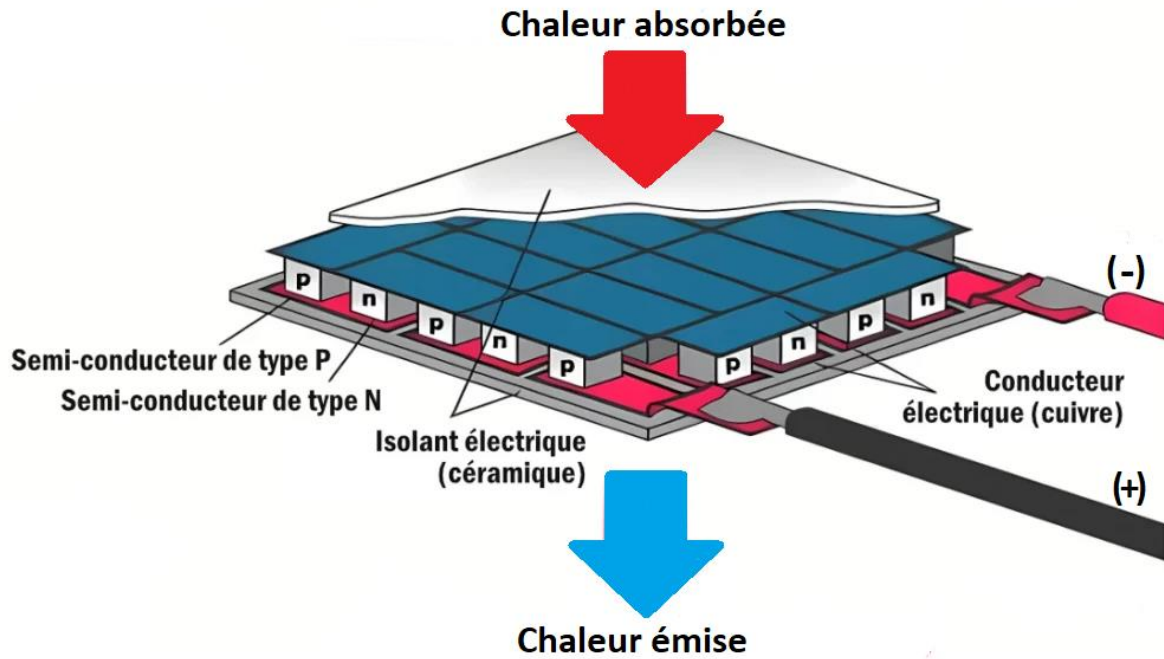


Figure I.26: Schéma descriptif de la structure du module thermoélectrique.

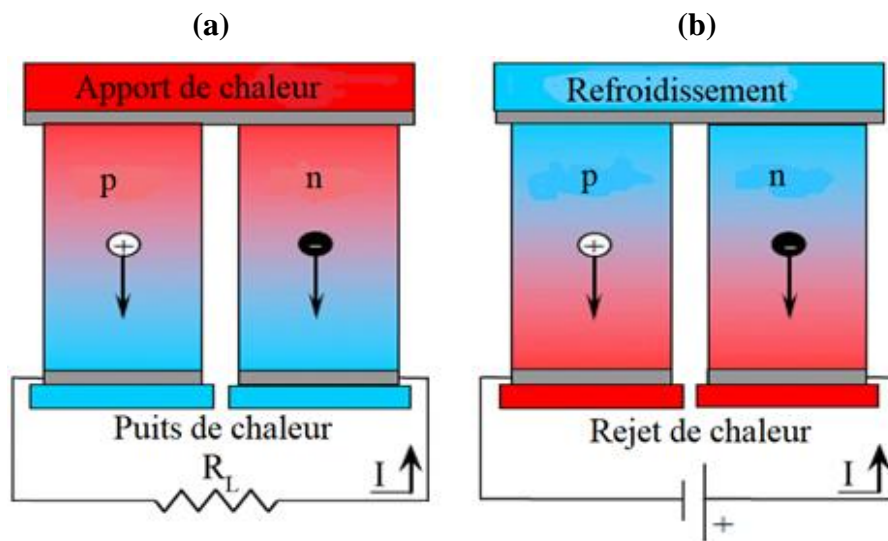


Figure I.27: Conversion d'énergie par effet thermoélectrique :  
 (a) Génération d'électricité et (b) Refroidissement.

## I. 4. 2. Les effets thermoélectriques

Le terme "effet thermoélectrique" englobe trois effets identifiés séparément : l'effet Seebeck, l'effet Peltier ainsi que l'effet Thomson.

### I. 4. 2.1. Effet Seebeck

En 1821, le physicien allemand Thomas Seebeck a fait une découverte significative. Il a observé que lorsqu'on relie deux fils de métaux différents, comme le cuivre et le bismuth, aux deux extrémités pour former une boucle, potentiel électrique se produit dans le circuit lorsque les deux jonctions aux points X et W sont maintenues à deux températures différentes [108]. La paire de métaux constituant le circuit est appelée thermocouple (voir **Figure I.28**). Ce phénomène se manifeste également lorsqu'un métal est exposé à un gradient de température  $\Delta T$ . En raison de la plus grande énergie moyenne des électrons du côté chaud par rapport au côté froid, un gradient énergétique se crée. Ce gradient engendre une force qui entraîne la diffusion des électrons du côté chaud vers le côté froid.

En d'autres termes ce phénomène résulte du mouvement directionnel des porteurs dans le conducteur sous l'effet d'un gradient de température. Pour les semi-conducteurs dopé p, les trous diffusent et s'accumulent du côté chaud vers le côté froid sous l'action de la différence de température, et un champ électrique se forme en même temps dans le conducteur [109].

Le coefficient Seebeck  $S$  est un paramètre clé pour évaluer les performances des matériaux thermoélectriques et l'un des principaux critères d'évaluation dans le domaine de la production d'énergie thermoélectrique et de la réfrigération. La mesure du coefficient Seebeck étant principalement une mesure de la différence de température (température de la source de chaleur  $T_s$  et température du puits de chaleur  $T_c$ ) et de la différence de potentiel électrique des échantillons. Ce paramètre est défini par la relation [110] :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_Y - V_Z}{T_W - T_X} \quad (\text{I.11})$$

Le signe du coefficient Seebeck dépend du flux de trous et d'électrons :

Si  $S > 0$ , les charges libres sont positives (matériau de type p).

Si  $S < 0$ , les charges libres sont négatives (matériau de type n).

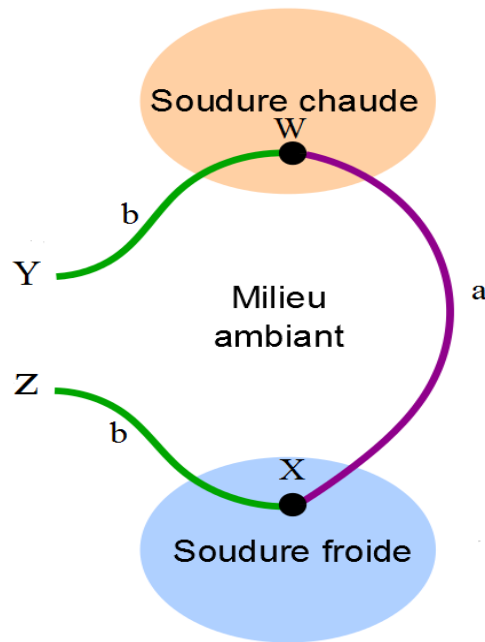


Figure I.28 : Schéma descriptif de principe de l'effet Seebeck

#### I. 4. 2. 2. Effet Peltier

L'effet Peltier, qui a été découvert par Jean-Charles Peltier en 1834, est un phénomène thermoélectrique qui se produit lorsque le courant électrique traverse un dispositif thermoélectrique et se transforme en une différence de température [111]. Cet effet prend place dans des matériaux conducteurs de natures différentes reliés par des jonctions. Si un courant électrique circule dans un circuit composé des jonctions de deux métaux dissemblables, il en résulte une absorption ou une libération de chaleur au niveau des jonctions (**Figure I.29**). Lorsque les deux conducteurs sont traversés par un courant électrique, l'une des jonctions connaît un léger refroidissement tandis que l'autre se réchauffe. Ainsi, un matériau thermoélectrique offre la possibilité de générer du froid ou de la chaleur grâce à ce courant  $I$ . En effet, la corrélation entre les phénomènes électrique et thermique ouvre la porte à deux applications potentielles : la réfrigération et la production d'électricité. Ainsi, la réfrigération devient réalisable grâce au flux de chaleur qui est généré après l'application du courant électrique  $I$  aux bornes du matériau.

La quantité de la chaleur absorbée ( $Q$ ) ou produite est liée avec l'intensité du courant ( $I$ ) par cette relation [112] :

$$\Pi = \frac{Q}{I} \quad (\text{I.12})$$

Avec  $\Pi$  est Coefficient de Peltier entre les deux conducteurs A et B

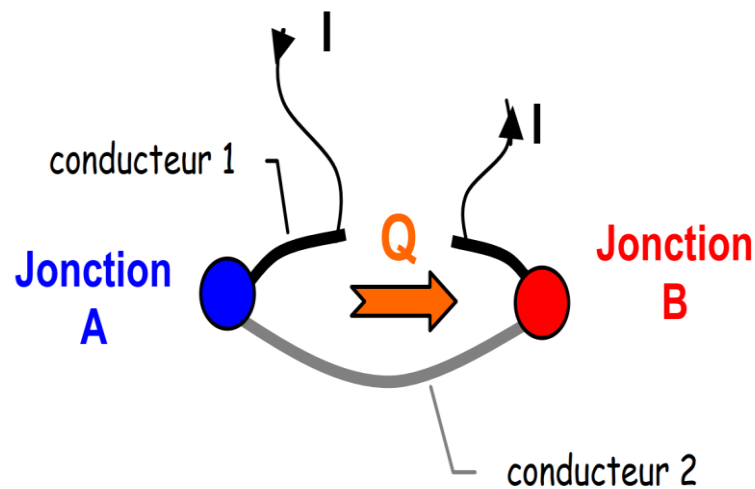


Figure I.29 : Schéma descriptif de principe de l'effet Peltier.

### I. 4. 2. 3. Effet Thomson

En 1855, le physicien Kelvin William Thomson a découvert la relation entre l'effet Seebeck et l'effet Peltier. De plus, il a prédit un troisième phénomène appelé effet Thomson. Cet effet est différent que les deux autres effets thermoélectriques précédents, puisqu'il n'y a plus qu'un seul matériau traversé par un courant et soumis à un gradient de température. Ce phénomène met en évidence la production ou l'absorption de chaleur provoquée par la circulation d'un courant dans un conducteur en présence d'un gradient de température. La quantité de chaleur  $Q$  libérée ou absorbée par unité de temps et de volume est liée à l'intensité du courant  $I$  et au gradient de température  $\Delta T$ , selon la relation suivante [113] :

$$Q = \tau I \Delta T \quad (\text{I.13})$$

Où  $\tau$  représente le coefficient de Thomson. La relation entre les trois coefficients absolus des effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson) est donnée par la relation suivante :

$$\Pi = \tau S T \quad (\text{I.14})$$

### I. 4. 3. Les propriétés thermoélectriques

Tous les matériaux thermoélectriques se distinguent par trois paramètres fondamentaux : le coefficient Seebeck ( $S$ ), la conductivité électrique ( $\sigma$ ) et la conductivité thermique ( $k$ ). Ces

paramètres sont regroupés dans une équation décrivant une mesure essentielle pour évaluer l'efficacité d'un matériau thermoélectrique, connue sous le nom de facteur de mérite  $ZT$  [114]. Cette grandeur sans dimension est généralement déterminée par la formule suivante :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (\text{I.15})$$

Les matériaux thermoélectriques doivent caractériser une faible conductivité thermique et une conductivité électrique élevée (faible résistivité électrique), ainsi qu'un coefficient Seebeck aussi élevé que possible. En outre, le facteur de mérite  $ZT$  et la différence de température sont directement liés à l'efficacité  $\eta$  d'un dispositif thermoélectrique, qui augmente donc lorsque  $ZT$  et  $\Delta T$  ont des valeurs élevées.

$$\eta = \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right) \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_1}{T_2}} \quad (\text{I.16})$$

Avec :  $ZT$  : Facteur de mérite.

$T_2$  : Température du côté chaud.

Ainsi, pour qu'un matériau puisse être considéré comme un bon thermoélectrique, il est essentiel que son facteur de mérite  $ZT$  se rapproche de l'unité [115]. Par conséquent, comme évoqué précédemment, le choix d'un matériau thermoélectrique implique la recherche d'une substance présentant un grand pouvoir thermoélectrique, une résistivité électrique faible et une conductivité thermique réduite. Il convient de noter que les propriétés thermoélectriques sont liées à la concentration et à la mobilité des porteurs de charge (trous ou électrons) et sont susceptibles d'être influencées par les impuretés et les défauts. Une amélioration de la conductivité électrique des matériaux semi-conducteurs peut être obtenue en accroissant la quantité de porteurs de charge libres (électrons) par le biais de l'introduction d'agents dopants. En outre, toutes les grandeurs thermoélectriques dépendent de la concentration des porteurs de charge dans le matériau, voir la **Figure I.30**. Cette figure montre l'évolution de ces grandeurs à température ambiante de 300 K en fonction de la concentration de porteurs de charge. De plus, les valeurs optimales du facteur de mérite sont généralement observées dans la plage de concentration de porteurs de charges allant de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Dans l'ensemble, ces

considérations font des semi-conducteurs les matériaux les plus attractifs pour les applications thermoélectriques.

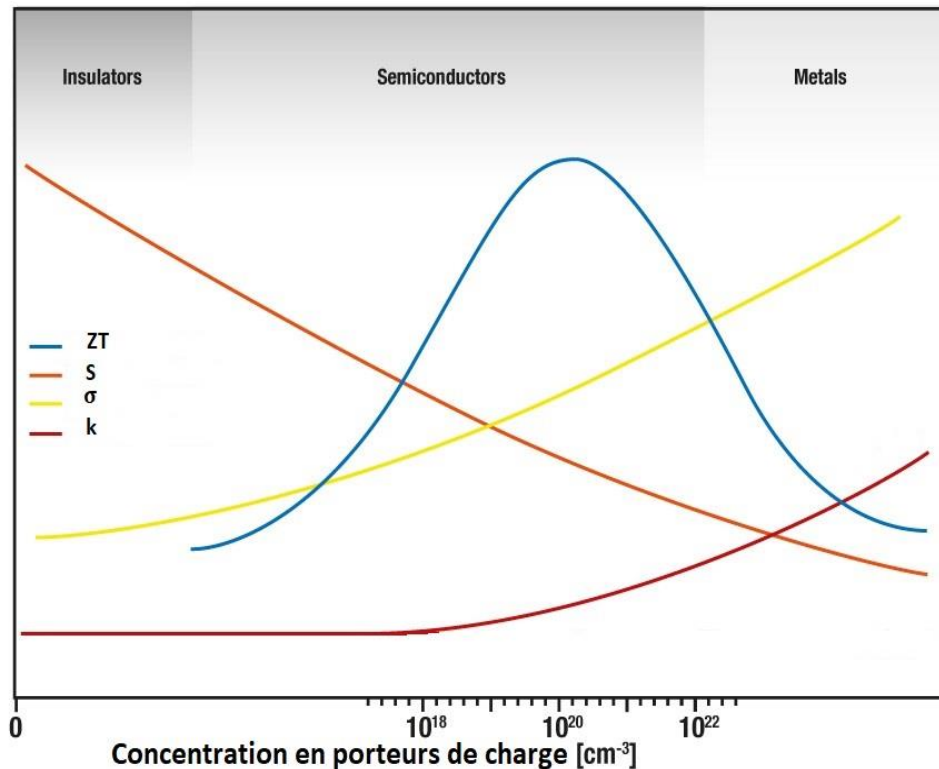


Figure I.30 : Représentation graphique des trois grandeurs thermoélectriques ( $S$ ,  $\sigma$ ,  $k$ ) et du facteur de mérite  $ZT$  des solides.

#### I. 4. 4. Les technologies thermoélectriques

Divers matériaux peuvent être exploités pour des applications thermoélectriques. Cependant, ces matériaux peuvent être regroupés en fonction de la température à laquelle leur facteur de mérite  $ZT$  est optimal (**Figure I.31**). Toutefois, une classification de ces matériaux peut être établie en se basant sur la température à laquelle leur facteur de mérite  $ZT$  atteint son optimum, comme illustré dans la **Figure I.31**. D'une part, on peut distinguer les matériaux traditionnels, c'est-à-dire ceux qui ont été étudiés depuis les premiers travaux sur la thermoélectricité. La **Figure I.31** montre que les matériaux de type BiSb sont optimaux à des températures inférieures à 200 K, tandis que les alliages  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  (type n) ou  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  (type p) sont considérés comme étant les meilleurs matériaux thermoélectriques à température ambiante (300 K). Pour les températures plus élevées (500-800 K), les alliages TAGS  $(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x$  ont le chiffre de mérite le plus élevé, supérieur à l'unité. Cependant, le tellure de plomb, le tellure d'étain et leurs alliages  $(\text{PbSn})(\text{Te,Se})$  montrent également des valeurs  $ZT$  considérables, se rapprochant de 1. Enfin, pour les températures élevées supérieures

à 800 K, les binaires silicium-germanium (Si-Ge) sont les matériaux thermoélectriques les plus efficaces.

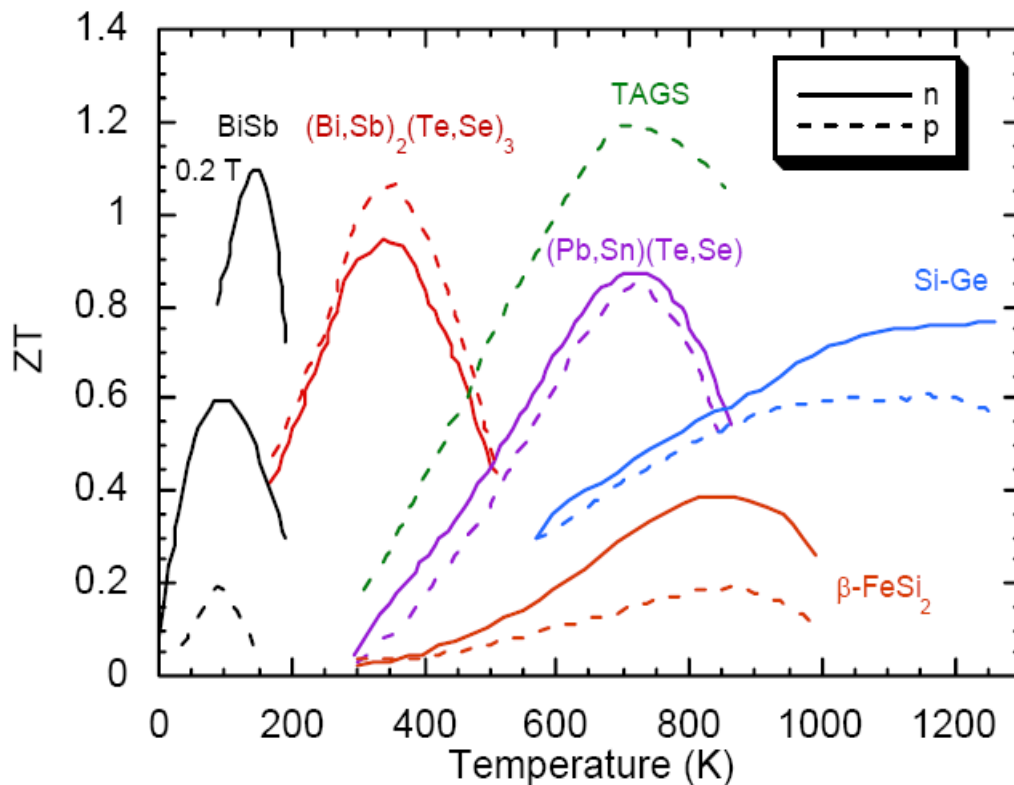


Figure I. 31 : Facteur de mérite de différents matériaux thermoélectriques de type n et de type p en fonction de température [116].

Récemment, l'application des pérovskites halogénées dans le domaine de l'optoélectronique a attiré beaucoup d'attention et a connu un développement rapide, grâce à leurs propriétés interactives. De plus, ces matériaux peuvent également être des candidats prometteurs pour les applications thermoélectriques. En effet, l'optimisation d'autres paramètres thermoélectriques importants a permis d'améliorer considérablement les performances des thermoélectriques à base de pérovskites [117].

## I.5. Conclusion

La conversions photovoltaïque et thermoélectrique ont connu ces dernières années de profondes mutations, tant dans la recherche scientifique que dans l'industrie, en raison du grand intérêt porté aux technologies photovoltaïques et thermiques. Ce chapitre explore une généralité sur l'énergie solaire ainsi que le principe de la conversion photovoltaïque et les différentes technologies utilisées. Nous avons également présenté les groupes de matériaux semi-conducteurs (tels que les semi-conducteurs II-VI et les pérovskites halogènes) d'intérêt pour nos travaux, qui ont démontré des propriétés physiques et thermoélectriques admirables. Par la suite, nous avons décrit la conversion thermoélectrique ainsi que les différents effets thermoélectriques.

# **Chapitre II :**

# **Cadre**

# **théorique**

Ce chapitre décrit la base théorique des méthodes utilisées dans cette thèse. Nous introduisons d'abord les différentes approximations de l'équation de Schrödinger pour la résolution de systèmes complexes. Nous décrivons ensuite le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée pour les calculs, sachant que cette théorie est essentiellement basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK) et de Kohn et Sham (KS). Nous énumérons ensuite les différentes méthodes d'approximation utilisées, telles que l'approximation locale de la densité (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation LDA (ou GGA) + U, pour montrer comment les potentiels d'échange et de corrélation sont traités. Nous présentons également le code Abinit et ses propriétés. La théorie de Boltzman est brièvement abordée, ainsi que le code de simulation utilisé (BoltzTraP).

## II.1. Introduction

Aujourd'hui, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes de modélisation informatique les plus importantes utilisées en physique de la matière condensée. Cette méthode permet d'identifier théoriquement de nombreuses propriétés physiques des systèmes quantiques (atomes, molécules, solides), y compris les propriétés structurales, électroniques et optiques, etc. Cette théorie est en développement depuis les années 1920, avec ses origines trouvées dans le modèle élaboré par Enrico Fermi.

La tentative d'explication du comportement d'un matériau a évolué à travers plusieurs approches. Les premiers essais ont été initiés avec le modèle de Drude dans les années 1900 [118, 119]. Dans ce modèle, les électrons libres des différents métaux sont considérés comme un gaz classique, Drude ayant proposé une vision classique de l'électron basée sur la théorie cinétique des gaz d'électrons libre [120]. Cette approche s'avère extrêmement instructive et significative. Ernst Pauli a développé un nouveau modèle en intégrant la notion de fermions dans le modèle de Drude [121]. Par la suite, Enrico Fermi a développé les conclusions et les conséquences du principe d'exclusion de Pauli sous forme d'une formule générale pour les statistiques des particules indépendantes [122]. À mesure que l'on passe d'un système à un seul électron à un système à plusieurs électrons, les équations d'état deviennent progressivement plus complexes et difficiles à résoudre en se basant sur les théories mentionnées. Par conséquent, il a été nécessaire de rechercher d'autres formalismes visant à décrire de manière plus précise les propriétés d'un système, ce qui a conduit à l'émergence de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) vers 1967 [123].

La DFT ainsi que les méthodes ab-initio qui en résultent sont devenues les méthodes quantiques les plus utilisées en physique des matériaux solide et en chimie quantique pour analyser les propriétés physiques et quantiques des matériaux, notamment ceux contenant un grand nombre d'électrons. Ces propriétés englobent la structure électronique, l'énergie d'ionisation et diverses caractéristiques. Les avancées substantielles de la dernière décennie dans la théorie, la mise en œuvre de celle-ci, ainsi que dans les outils et méthodes de calcul, signifient que la modélisation numérique de composés réels, même avec des structures potentiellement complexes, est maintenant parfaitement réalisable grâce à des ressources informatiques haute performance, permettant l'obtention de résultats de calcul en un temps très court.

Grâce aux contributions des physiciens P. Hohenberg, W. Kohn, et L. Sham, le formalisme théorique qui sous-tend la méthode actuelle a été établi [124]. Cette approche est axée sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique et requiert une quantité limitée de données d'entrée. Dans le cas d'un système multi-corps donné, elle résout l'équation de Schrödinger sans nécessiter l'introduction de paramètres ajustés de manière expérimentale. La DFT représente une reformulation du problème à N corps quantique en un problème portant exclusivement sur la densité électronique.

## II. 2. Equation de Schrödinger

La structure d'un corps cristallin est un assemblage d'atomes contenant des noyaux autour desquels gravitent des électrons. Pour étudier toutes les interactions des électrons entre eux et avec les noyaux, Erwin Schrödinger a proposé une équation appelée équation de Schrödinger [125] :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II. 1})$$

Où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien de ce système,  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  sa fonction d'onde propre,  $\vec{r}$  et  $\vec{R}$  sont les coordonnées des électrons et des noyaux.  $E$  Représente l'énergie totale du system.

L'hamiltonien  $H$  exact d'un solide dépend de la présence de forces d'interaction électrostatiques (répulsion ou attraction). Cet opérateur contient des termes relatifs à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux qui composent l'atome, ainsi que des termes décrivant les interactions électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau (voir équation II.2).

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} \quad (\text{II. 2})$$

Avec :  $\hat{T}_e$ ,  $\hat{T}_n$ ,  $\hat{V}_{e-e}$ ,  $\hat{V}_{n-n}$ ,  $\hat{V}_{n-e}$ , représentent respectivement ; l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons, l'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre les noyaux, l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, dont les équations sont :

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (\text{II. 3})$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_I \nabla_I^2 \quad (\text{II. 4})$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{II. 5})$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|} \quad (\text{II. 6})$$

$$\hat{V}_{n-e} = - \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{4\pi\epsilon_0 |R_I - r_i|} \quad (\text{II. 7})$$

Avec :  $e$ ,  $m$ ,  $M$ ,  $r_i$ ,  $R_I$ ,  $Z_I$  et  $Z_J$  sont respectivement, la charge et la masse de l'électron, la masse de noyau, la position de l'électron  $i$ , la position de noyau  $I$ , les nombres atomiques des noyaux  $I$  et  $J$ .

Dans le cas d'un système composé de  $M$  atomes et de  $N$  électrons, la solution précise de l'équation de Schrödinger est la solution d'un système de  $(M + N)$  corps en interaction. Cependant, il est pratiquement impossible de résoudre l'équation à plusieurs corps pour les systèmes comportant un petit nombre d'électrons. Au cours des dernières décennies, diverses techniques ont été développées pour réaliser cette tâche, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui s'appuie sur un certain nombre d'approximations.

## II. 3. Résolution de l'équation de Schrödinger

### II. 3. 1. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique à l'échelle atomique reste un thème classique de la physique des matériaux [126]. Les objectifs de ces études incluent l'interprétation des mesures expérimentales, la prédiction de nouveaux effets, et la conception de nouveaux matériaux. Bien que divers modèles théoriques aient été avancés, la formulation du problème du côté microscopique peut être réalisée de manière simplifiée. Cela nécessite de résoudre l'équation de Schrödinger pour décrire un système cristallin périodique constitué d'atomes contenant des noyaux atomiques ( $\mathbf{n}$ ) et d'électrons portant le de spin  $\sigma_i$ . En raison de la complexité de l'équation stationnaire de Schrödinger, la résolution demeure une tâche ardue, particulièrement lorsqu'elle est appliquée à des systèmes réels comprenant de multiples atomes et électrons. La quête des solutions de ce système macroscopique, englobant l'énergie et les fonctions d'onde, est reconnue comme le problème à plusieurs corps (ou à N-corps).

Par conséquent, conformément aux travaux de Born et Oppenheimer [127], les noyaux, en raison de leur masse beaucoup plus importante que les électrons, voient leur mouvement (en tant que particules lourdes) négligé par rapport à celui des électrons (particules légères). Cette approximation se concentre uniquement sur l'énergie cinétique des électrons à l'intérieur du réseau périodique rigide des potentiels nucléaires. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux  $\mathbf{T}_n$  est considérée négligeable. Comme les noyaux sont considérés comme fixés à leur position d'équilibre, l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante, ce qui simplifie considérablement l'équation de Schrödinger. En supposant que les noyaux restent fixés à leur emplacement d'équilibre, l'équation de Schrödinger s'en trouve considérablement simplifiée. Ainsi, on peut subdiviser l'hamiltonien en deux termes, à savoir  $\hat{\mathbf{H}}_e$  (appelé hamiltonien électronique) et  $\hat{\mathbf{V}}_{n-n}$  (représentant potentiel de l'interaction électrostatique des noyaux). En supposant que cette interaction soit constante, l'hamiltonien total peut alors être simplifié et s'écrire comme suit :

$$\hat{\mathbf{H}}_e = \hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{e-e} + \hat{\mathbf{V}}_{n-e} \quad (\text{II. 8})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer simplifie la complexité du problème, mais la résolution de l'équation de Schrödinger demeure une tâche ardue. À cette fin, D'autres approximations ont été employées pour aborder cette difficulté.

### II. 3. 2. Approximation de Hartree – Fock

L'issue de L'approche de Born-Oppenheimer engendre un système comportant plusieurs électrons interagissant les uns avec les autres, formant ainsi un problème à plusieurs corps, dont la résolution est impossible. Par conséquent, une autre approximation est nécessaire. L'approximation Hartree-Fock (HF), qui considère le mouvement des électrons est indépendant, propose suggère une transition d'un système réel constitué d'électrons en interaction à un autre système imaginaire (fictif) constitué d'électrons indépendants immergés dans un potentiel effectif. Par conséquent, l'Hamiltonien s'exprime comme étant la somme des hamiltoniens, chacun décrivant le comportement d'un électron indépendant :

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_i \hat{\mathbf{H}}_i \quad (\text{II. 9})$$

Avec

$$\hat{\mathbf{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{\mathbf{U}}_i(\mathbf{r}_i) + \hat{\mathbf{V}}_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II. 10})$$

Et 
$$\hat{U}_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_I \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I)} \quad (\text{II.11})$$

$\mathbf{U}_i$  : représente l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (I).

$\mathbf{R}_I$  : indique la position fixe de noyau I.

$\mathbf{r}_i$  : la position de l'électron i.

$\hat{V}_i(\mathbf{r}_i)$  : le champ effectif de Hartree :

$$\hat{V}_i(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_I \frac{e^2}{4\pi\epsilon(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_I)} \quad (\text{II.12})$$

En introduisant le potentiel effectif ( $\hat{V}_{\text{eff}}$ ), dans l'équation de Schrödinger, nous trouvons :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V}_{\text{eff}} \right] \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.13})$$

$\hat{V}_{\text{eff}}$  Résulte de l'addition du potentiel de Hartree ( $\hat{V}_H$ ) et du potentiel d'interaction entre l'électron-noyau ( $\hat{V}_n$ ).

La fonction d'onde de l'ensemble du système électronique s'exprime comme le produit des fonctions d'onde de chaque électron, et l'énergie totale de ce système équivaut à la somme des énergies de tous les électrons, c'est-à-dire :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{r}_N) = \prod_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.14})$$

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II.15})$$

$$\hat{H}_i \Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.16})$$

Le champ Hartree réduit l'équation multiple à un système d'équations pour un électron unique. Cependant, l'électron étant un fermion, l'ensemble de la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules, qui est négligé dans l'approche de Hartree. Pour remédier à cette lacune, Fock [128] a suggéré l'application du principe d'exclusion de Pauli, ce qui conduit à l'expression de la fonction d'onde électronique sous la forme d'un déterminant de Slater [129].

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_n) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II.17})$$

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

Ce passage ne semble pas être du plagiat, mais plutôt une présentation générale des limitations de l'approximation de Hartree-Fock en physique moléculaire. L'auteur souligne les performances satisfaisantes de cette méthode pour les petits systèmes tout en notant ses défis lorsqu'elle est appliquée à des systèmes étendus comme les solides, en raison du manque de considération des effets de corrélations électroniques. En outre, l'auteur mentionne que la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) représente une avancée significative pour obtenir une description plus réalisable aux interactions entre les électrons, en mettant particulièrement l'accent sur la fonctionnelle d'échange et corrélation.

### **II. 3. 3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

La résolution de l'équation de Schrödinger impliquant  $N$  électrons nécessite l'utilisation de méthodes approximatives visant à reproduire de manière la plus précise possible les quantités physiques comportant le maximum d'informations. Toutefois, il est possible de reformuler le problème en recourant à d'autres théories et estimations appropriées. La théorie de la DFT aurait suscité peu d'intérêt aujourd'hui si ce n'était pour le théorème élaboré par Kohn et Sham [131], qui l'ont mise à profit avec des approches sur les fonctionnelles de l'état fondamental. Cela permet de caractériser des systèmes réels comportant un grand nombre d'électrons. L'idée initiale de cette théorie trouve son origine dans les études de Thomas [132] et Fermi [133] en 1927. Bien entendu, ces approximations ne conviennent pas pleinement aux calculs de la structure électronique, cette approche offre des éclaircissements sur le fonctionnement de la méthode DFT. Dans leurs premières études, les physiciens Thomas et Fermi ont omis de considérer les interactions entre les électrons, en traitant le système électronique comme un gaz homogène, avec son énergie cinétique dépendant de la densité locale comme une fonctionnelle. De plus, ils ont omis négligeaient les échanges entre électrons et leurs corrélations, mais cette lacune a été comblée par Dirac [134] en 1930, avec l'introduction de l'approximation d'échange local. La théorie de la DFT a été établie afin de pouvoir déterminer, en utilisant uniquement la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , les caractéristiques de l'état fondamental d'un système constitué d'un nombre déterminé d'électrons interagissant avec des noyaux ponctuels.

### II. 3. 3. 1. Théorèmes de Hohenberg- Kohn

Au contraire de la méthode développée par Hartree-Fock [128], dans laquelle l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r})$ , la méthode DFT, basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [135], exprime l'énergie en tant que fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Cette approche simplifie considérablement la résolution de l'équation de Schrödinger. En effet, les nombreux électrons sont remplacés par 1  $\rho(\mathbf{r})$ , qui dépend uniquement des coordonnées spatiales. Le principe fondamental de la DFT repose sur la reformulation d'un problème quantique à N corps en un problème mon particulaire, où la densité électronique comme variable. Les travaux sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont débuté en 1964 avec les physiciens Hohenberg et Kohn [135], qui ont énoncé deux théorèmes essentiels. Ces deux théories se présentent comme suit :

- **Théorème 1** : L'énergie fondamentale d'un système d'électrons en plein d'interaction en présence d'un potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  est déterminée par la densité électronique à l'état fondamental  $\rho(\mathbf{r})$ . Cette théorie établit une relation exclusive entre le potentiel externe et la densité électronique. Puisque cette dernière détermine le nombre d'électrons, elle détermine également de manière unique la fonction d'onde, et donc les propriétés électroniques du solide. Ainsi, pour un système donné, l'énergie peut être exprimée comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.18})$$

Avec :

$V_{\text{ext}}(\vec{r})$  Représente le potentiel extérieur influant sur les particules du système. En ce qui concerne  $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$ , il s'agit de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, exprimée comme suit :

$$F_{\text{HK}} = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.19})$$

- **Théorème 2** : L'énergie fonctionnelle totale  $E(\rho)$  devient minimale dès que la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  concorde à celle de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . L'énergie totale du système peut donc être exprimée comme suit :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II. 20})$$

### II. 3. 3. 2. Approche de Kohn et Sham

L'approche de Kohn et Sham consiste à développer le théorème de Hohenberg et Kohn. En 1965, les physiciens Walter Kohn et Lu Sham [131] ont présenté une méthode pratique pour appliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'idée principale est de remplacer un système réel de nombreux électrons en interaction par un autre système fictif de même densité d'électrons non interactifs se déplaçant dans un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$ , de telle manière que dans l'état fondamental  $\rho_0$ . La fonctionnelle de Kohn-Sham [131] peut être formulée comme suit :

$$\mathbf{E}_{\text{KS}} [\rho(\vec{r})] = \mathbf{T}_{\text{KS}}[\rho(\vec{r})] + \mathbf{E}_{\text{H}} [\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + \mathbf{E}_{\text{XC}} [\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.21})$$

Où  $\mathbf{T}_{\text{KS}}[\rho(\vec{r})]$  Représente l'énergie cinétique de Kohn-Sham d'un système d'électron sans interaction :

$$\mathbf{T}_{\text{KS}} [\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.22})$$

$\Psi_i(\vec{r})$  Exprime la fonction d'onde correspondant à des particules qui n'interagissent pas.

$\mathbf{E}_{\text{H}} [\rho(\vec{r})]$  Est l'énergie classique de Hartree d'interaction électron-électron, exprimée par :

$$\mathbf{E}_{\text{H}} [\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (\text{II.23})$$

$\mathbf{E}_{\text{XC}} [\rho(\vec{r})]$  Représente la fonctionnelle d'échange et de corrélation, et toute la complexité du problème à N corps est liée à la connaissance de cette fonctionnelle. Le système d'équations de Kohn-Sham peut être trouvé comme suit :

$$\left[ -\frac{\nabla_i^2}{2m_e} + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

Où  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$  est le potentiel effectif, peut être écrit comme suit :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{XC}}(\vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

$\Psi_i(\vec{r})$  et  $E_i$  étant respectivement les valeurs propres et les vecteurs propres de Kohn Sham à partir desquelles on détermine la densité  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.26})$$

$V_{\text{H}}(\vec{r})$  Représentent le potentiel de Hartree :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.27})$$

$V_{XC}(\vec{r})$  Est le potentiel d'échange-corrélation est exprimé par :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.28})$$

Les deux équations (II. 24) et (II. 25) doivent être résolues de manière auto-cohérente afin d'obtenir la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(\vec{r})$ . En outre, la méthode DFT et les équations de Kohn et Sham deviendront effectivement utilisables après l'introduction de quelques approximations pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation.

### II. 3. 3. 3. Fonctionnelle d'échange-corrélation

Le problème des nombreux corps reste non résolu sans connaître la forme exacte de la fonctionnelle de corrélation et d'échange  $E_{XC}$ , qui est le paramètre clé de la DFT. Le défi consiste à prédire la forme exacte de la fonction de corrélation d'échange, qui est la combinaison des parties d'échange et de corrélation. Plusieurs approximations ont été développées pour expliquer la forme, telles que LDA, GGA, etc, et sont expliquées ici. L'énergie d'échange peut être définie comme le changement d'énergie induit par l'échange de la position de deux particules, qui est la conséquence de la fonction d'échange. La complexité formelle de ce dernier complique la résolution des équations de Kohn-Sham. Cependant, cette fonctionnelle peut faire l'objet d'approximations d'ordre local ou quasi-local de la densité. Ces approches ont attiré l'attention de nombreux chercheurs et ont enregistré des progrès considérables dans ce domaine. Nous allons présenter quelques-unes des approximations les plus courantes, qui se répartissent en deux grandes catégories :

- L'approximation de la densité locale (LDA)
- Approximation du gradient généralisé (GGA), ainsi que d'autres approximations dérivées.

#### II. 3. 3. 3. 1. Approximation de la densité locale (LDA)

En 1965, Kohn et Sham [131] ont proposé l'approximation de la densité locale (LDA) pour approximer la fonction d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ , afin de résoudre leurs équations. Cette approximation consiste en une intégrale sur l'ensemble de l'espace, en considérant que  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz de N électrons homogènes.

$$\mathbf{E}_{XC}^{LDA} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{LDA} [\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.29})$$

Le terme  $\mathbf{E}_{XC}^{LDA} [\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ . Elle peut être décomposée en deux termes :

$$\epsilon_{XC}^{LDA} [\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.30})$$

Avec  $\epsilon_x[\rho(\vec{r})]$  et  $\epsilon_c[\rho(\vec{r})]$  sont respectivement l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation.

Le principe de l'approximation LDA réside dans la possibilité d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en considérant des portions infinitésimales. Les conclusions sont basées sur l'utilisation d'un gaz d'électrons homogène dont la densité est équivalente à celle du système inhomogène à l'échelle locale. En d'autres termes, cette approximation considère un système inhomogène comme localement homogène.

Pour les systèmes magnétiques, l'approximation LDA peut être formulée en tenant compte du spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle. LDA doit alors être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) [136, 137]. Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit en fonction des deux densités de spin haut et bas, sous la forme suivante:

$$\mathbf{E}_{XC}^{LSDA} [\rho(\vec{r})_{\uparrow}, \rho(\vec{r})_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc} [\rho(\vec{r})_{\uparrow}, \rho(\vec{r})_{\downarrow}] d^3\vec{r} \quad (31)$$

Le défi de l'approximation de la densité locale réside dans son inadéquation pour décrire des systèmes présentant une forte délocalisation des électrons. Pour remédier à cela, une certaine modification a été apportée à l'approximation LDA. Cette nouvelle approximation prend en compte le gradient de la densité électronique (qui rend compte de l'hétérogénéité de la densité) en plus de la densité électronique locale. C'est ce qui est connu sous le nom d'approximation du gradient généralisé (GGA), avec le PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [138] étant une de ses expressions spécifiques.

### II. 3. 3. 2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA a été adoptée pour introduire des corrections et des améliorations à la fonction LDA décrite ci-dessus. L'objectif de cette approximation est

de rectifier l'expression de l'énergie d'échange-corrélation dans le cadre de l'approximation LDA. Elle remplace cette expression par une formule qui prend en compte le gradient de la densité électronique, offrant ainsi une description plus précise des propriétés physiques recherchées. Ainsi, dans l'approximation GGA, le potentiel est exprimé en fonction de la densité électronique locale  $\rho(\vec{r})$  et de son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$  [139] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (\text{II.32})$$

En tenant compte des contributions d'échange et de corrélation, L'énergie d'échange corrélation est développée de la manière suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = E_X^{GGA}[\rho(\vec{r})] + E_C^{GGA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 33})$$

En général, l'approximation GGA offre des résultats plus précis que la LDA pour diverses propriétés telles que les énergies totales, des paramètres de maille à l'équilibre et les énergies de cohésion, constituant ainsi une amélioration significative par rapport à l'approximation LDA. De plus, dans le cadre de l'approximation GGA, plusieurs fonctionnelles ont été développées pour une meilleure description des propriétés des systèmes étudiés. À titre d'exemple, on peut mentionner les fonctionnelles proposées par Perdew, Burke et Ernzerhof [139] ainsi que par Perdew-Wang 92 [140].

### II. 3. 3. 3. Approximation DFT+U

Les performances des approximations LDA et GGA restent limitées lorsqu'il s'agit de trouver les propriétés physiques des matériaux contenant des éléments des terres rares ou des métaux de transition. Malheureusement, à l'heure actuelle, il n'existe pas de solution miracle qui puisse apporter une amélioration systématique dans le traitement du terme d'échange et de corrélation. Ce défi est particulièrement marqué dans le cas de composés où les électrons sont fortement localisés, tels que les oxydes de métaux de transition (éléments 3d) ou les oxydes de terres rares (éléments 4f). Bien que ces composés soient des isolants dans la réalité, la LDA prédit un comportement métallique. Pour résoudre cette problématique, diverses approches ont été élaborées, dont la méthode DFT+U. Le principe fondamental de cette méthode implique l'ajout d'un terme de Hubbard de type "U" [141] à la fonctionnelle LDA (ou GGA) afin de corriger les erreurs de la DFT. L'expression de la fonction énergétique après cette correction est formulée comme suit :

$$E_{XC}^{DFT+U} = E_{XC}^{DFT} + E_{Hub} - E_{dd} \quad (\text{II. 34})$$

Avec,  $E_{XC}^{DFT}$  reflète la contribution de l'énergie calculée dans le cadre de la DFT standard à l'énergie totale,  $E_{Hub}$  désigne le terme correctif de Hubbard « U »,  $E_{dd}$  présente l'interaction entre les électrons du système.

### II. 3. 3. 4. Méthode de Pseudo-potentiel

Les composés solides contiennent deux types d'électrons : les électrons de valence, situés loin du noyau et principalement responsables de la détermination des caractéristiques physiques et chimiques des matériaux, car ils sont les seuls à participer aux liaisons chimiques. En revanche, les électrons de cœur se trouvent très près du noyau, dans les couches les plus internes, et présentent les énergies orbitales les plus basses. Ces électrons n'interagissent pas significativement dans les liaisons chimiques et réagissent peu avec l'environnement.

Fermi a suggéré de retirer les électrons du cœur pour simplifier les calculs de la structure électronique. Par conséquent, le potentiel de Coulomb du noyau, entouré d'électrons de cœur, est substitué par un potentiel ionique effectif. Ce dernier agira sur les électrons de valence du système examiné. Le potentiel électron-noyau est donc remplacé par un potentiel effectif plus faible, beaucoup moins attractif que celui créé par le noyau avec tous les électrons, et que nous appellerons pseudo-potentiels dans la suite. Le système auquel nous avons affaire maintenant est {électrons de valence}. Il ne s'agit plus de l'ancien système défini précédemment, qui consistait en {M noyaux + N électrons}. En effet, la théorie des pseudo-potentiels considère que la plupart des propriétés physiques et chimiques des composés solides sont principalement liées au comportement des électrons de valence.

Les meilleurs pseudo-potentiels doivent satisfaire un certain nombre de critères ; ils doivent être précis, additifs (c.-à-d. peuvent se présenter sous forme de somme des pseudo-potentiels lorsqu'il s'agit de plusieurs atomes présents dans le système étudié), efficaces dans les calculs numériques et aussi transférables que possible, pour qu'ils puissent être utilisés dans le maximum des systèmes et dans des environnements électroniques différents. Ces dernières années, l'utilisation des pseudo-potentiels dans le cadre de la théorie de la DFT pour prédire les différentes propriétés de l'état fondamental a connu un énorme succès.

Il existe trois catégories principales de pseudo-potentiels, qui sont énumérées ci-dessous :

### **II. 3. 3. 4. 1. Les pseudo-potentiels à norme conservée**

Cette famille des pseudo-potentiels dont la norme est conservée, a été générée selon une méthode proposée par Hamann *et al.* [142] et systématisée par Bachelet *et al.* [143]. Les pseudos fonctions d'onde, correspondant à ce type de pseudo-potentiels sont normalisées. Ce type de pseudo-potentiels est dit « ab initio » du fait que leur génération à partir de la méthode DFT pour un état de référence qui est l'atome libre n'exige pas la connaissance des termes spectroscopiques. La pseudo fonction d'onde est paramétrée tandis que le pseudopotentiel est obtenue en inversant l'équation de Schrödinger radiale. Des raffinements ont été ajoutés par la suite à cette approche par Vanderbilt en 1990 et Troullier et Martin en 1991.

### **II. 3. 3. 4. 2. Les pseudo-potentiels ultra-doux**

La condition de normalisation, qui constitue la base sur laquelle est fondé le modèle des pseudo-potentiels à norme conservée, est trop restrictive dans certain cas. En effet, ces pseudo-potentiels sont relativement profonds dans le cas de quelques éléments chimiques. Des problèmes de convergence ont été notamment observés lors du calcul de la structure électronique. Pour surmonter ce problème, Vanderbilt [144] a proposé dans une nouvelle approche l'élimination de cette condition de normalisation. Cela a d'avoir un nouveau modèle de pseudopotentiel, ultra-doux et de type ab-initio.

### **II. 3. 3. 4. 3. Les pseudo-potentiels empiriques**

L'utilisation des pseudo-potentiels décrits ci-dessus n'est pas si simple comme on peut le croire. Ceci est dû à la nature non locale de ces types de pseudo-potentiels et la dépendance de certains, en plus, de l'énergie, ce qui complique les calculs et rend difficile l'étude des tendances liées aux propriétés physiques. Pour éviter ces complexités, des pseudo-potentiels dits « empiriques » ont été construits pour mieux reproduire les propriétés physiques d'un système se trouvant dans un état thermodynamique défini. Généralement, ces pseudo-potentiels empiriques sont locaux et indépendants de l'énergie. Cependant, ils ne sont pas transférables puisqu'ils sont incapables de décrire correctement le même système dans un autre environnement.

### **II. 3. 3. 5. Le théorème de Bloch**

Nous avons vu dans les parties précédentes que pour un système poly-électronique nous nous sommes retrouvés avec les équations de Kohn-Sham mon-électroniques de type Schrödinger à résoudre de manière auto-cohérente :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{XC}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{pseudo}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varphi_i(\vec{r}) \varepsilon_i \quad (\text{II. 35})$$

Dans un cristal parfait, les électrons de valence, décrits par les équations de Kohn-Sham, sont soumis aux potentiels créés par les autres électrons et les pseudo-noyaux du réseau périodique. En 1929, Felix Bloch [145] annonça un théorème qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger, et exprimer la fonction d'onde électronique sous forme de produit d'une onde plane  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  et d'une fonction périodique  $u_i(\vec{r})$  de même périodicité que le réseau de Bravais du cristal comme indiqué ci-dessous :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = u_i(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{II. 36})$$

Avec 
$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II. 37})$$

Où  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde,  $i$  est l'indice de bande,  $\vec{R}$  est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction  $\varphi_i(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R})$  on peut toujours écrire :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = \varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad (\text{II. 38})$$

Donc, Le théorème de Bloch permet de réduire l'étude des fonctions d'onde dans un système infini à une maille unitaire du cristal.

### II. 3. 3. 5. Une base d'onde plane

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde sera établie sous la forme suivante :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_G C_{i, \vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{II. 39})$$

Où  $G$  est un vecteur du réseau réciproque défini par :

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (\text{II. 40})$$

$\vec{b}_1, \vec{b}_2$  et  $\vec{b}_3$  Sont les vecteurs du réseau réciproque et  $m_1, m_2$  et  $m_3$  sont des entiers.

Pour représenter correctement la fonction d'onde, il est nécessaire de disposer d'un grand nombre d'ondes planes. Cependant, la base des ondes planes employée contient l'ensemble des

ondes planes ayant l'énergie cinétique  $E_c = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2$  est inférieure à l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{\text{cut}}^2$ .

Le nombre des ondes planes utilisé dans les calculs numériques dépend fortement de la valeur de l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$ . Ainsi, si  $E_{\text{cut}}$  choisi est petit, alors le nombre d'ondes planes est insuffisant pour la description des fonctions d'onde du système étudié. On doit donc choisir une valeur convenable qui permettra la convergence de l'énergie totale selon la précision désirée en un temps optimal.

### II. 3. 3. 6. La méthode PAW

En 1994, le physicien Bloch [146] a développé la méthode des ondes augmentées par projecteur (PAW) pour le développement de la fonction d'onde, afin de tenir compte des fortes oscillations de la fonction d'onde au voisinage du noyau, dues au grand nombre d'ondes nécessaires. Cette méthode consiste à séparer la fonction d'onde exacte en deux parties :

-À l'intérieur de la sphère qui entoure le noyau, la zone où la fonction d'onde oscille de façon rapide désignée par région de cœurs, la fonction d'onde est développée au niveau des orbitales atomiques pour récupérer les oscillations correctes (fonction d'onde réelle).

- En dehors de cette sphère, la fonction d'onde est développée sur des ondes planes (pseudo-fonction d'onde).

Ainsi donc, les fonctions d'ondes sont décrites différemment dans ces deux zones d'espace physique comme indiqué dans la **Figure II.1**.

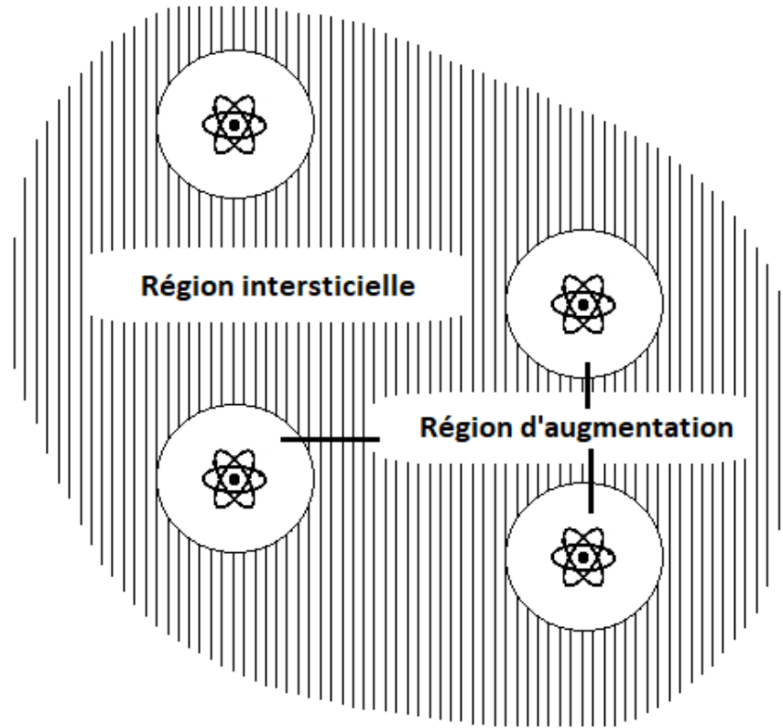


Figure II.1: Séparation de l'espace en deux régions (les régions cœurs et les régions interstitielles).

Afin de parvenir à résoudre le problème des complications au niveau du traitement numérique créées par les fortes oscillations de la fonction d'onde à côté du noyau, Une pseudo-fonction d'onde liée à la fonction d'onde réelle par une transformation linéaire  $\mathbf{T}$  est introduite :

$$|\varphi\rangle = \mathbf{T}|\tilde{\varphi}\rangle \quad (\text{II. 41})$$

Nous voulons que  $|\varphi\rangle$  et  $|\tilde{\varphi}\rangle$  soient égaux partout sauf dans les sphères entourant les atomes. Nous pouvons décomposer la transformation linéaire  $\mathbf{T}$  comme suit :

$$\mathbf{T} = \mathbf{1} + \sum_{\mathbf{R}} \tilde{\mathbf{T}}_{\mathbf{R}} \quad (\text{II. 42})$$

En remplaçant l'équation (II.42) dans l'équation (II.41) on obtiendra :

$$|\varphi\rangle = (\mathbf{1} + \sum_{\mathbf{R}} \tilde{\mathbf{T}}_{\mathbf{R}})|\tilde{\varphi}\rangle \quad (\text{II. 43})$$

Où  $\tilde{T}_R$  sont des contributions locales, appelées corrections PAW, et n'agissent qu'à l'intérieur de la sphère entourant l'atome R. Cette expression garantit que la fonction d'onde  $|\varphi\rangle$  et  $|\tilde{\varphi}\rangle$  coïncident à l'extérieur des sphères atomiques. À l'intérieur des sphères atomiques, des corrections sont ajoutées à la pseudo-fonction d'onde  $|\tilde{\varphi}\rangle$ . Ces corrections,  $|\varphi_{sphere}\rangle$  et  $|\tilde{\varphi}_{sphere}\rangle$ , sont respectivement la fonction d'onde réelle et la pseudo-fonction d'onde à l'intérieur des sphères. La fonction d'onde réelle peut alors être exprimée comme suit :

$$|\varphi\rangle = |\tilde{\varphi}\rangle + |\varphi_{sphere}\rangle - |\tilde{\varphi}_{sphere}\rangle \quad (\text{II. 44})$$

L'étape suivante consiste à étendre la fonction d'onde à l'intérieur de la sphère aux ondes partielles :

$$|\varphi_{sphere}\rangle = \sum_i C_i |\phi_i\rangle \quad (\text{II. 45})$$

Et 
$$|\tilde{\varphi}_{sphere}\rangle = \sum_i C_i |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (\text{II. 46})$$

Les  $|\phi_i\rangle$  sont des orbitales atomiques, construites à partir du véritable potentiel atomique. L'indice i fait référence au site atomique R, au moment angulaire (l,m) et à un nombre supplémentaire n pour différencier plusieurs ondes partielles ayant le même moment angulaire et localisées sur le même atome. Pour la pseudo-fonction d'onde, les  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  sont construits à partir d'un pseudopotentiel et doivent satisfaire :  $|\phi_i\rangle = \mathbf{T}|\tilde{\phi}_i\rangle$ . Ceci implique des coefficients ci identiques dans les deux expansions.

La fonction d'onde totale peut donc être exprimée comme suit :

$$|\varphi\rangle = |\tilde{\varphi}\rangle + \sum_i C_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \quad (\text{II. 47})$$

Cette dernière équation est appelée équation maitresse de l'approche PAW. Alors, dans la région interstitielle, la pseudo fonction d'onde ainsi que la fonction d'onde sont équivalentes et égales. Cependant dans la région cœur, il faut ajouter la correction PAW à la pseudo fonction pour qu'elle soit égale à la fonction d'onde réelle. Les propriétés du système pourraient être déterminées une fois que l'on connaît  $\mathbf{T}$ . D'autre part, les coefficients  $C_i$ , relatifs aux ondes partielles, sont les produits scalaires de la pseudo fonction par des fonctions projecteurs  $\vec{P}_i$ . Ils sont les mêmes pour les ondes partielles réelles et les pseudos ondes partielles :

$$C_i = \langle \vec{P}_i | \tilde{\varphi} \rangle \quad (\text{II. 48})$$

Ainsi, pour toute onde partielle (réelle ou pseudo), il existe un projecteur  $\vec{P}_i$  qui lui correspond. Donc les pseudos fonctions d'onde peuvent être exprimées, à l'intérieur de la sphère PAW, en fonction des projecteurs :

$$|\tilde{\varphi}_{\text{sphere}}\rangle = \sum_i |\tilde{\Phi}_i\rangle \langle \vec{P}_i | \tilde{\varphi} \rangle \quad (\text{II. 49})$$

$|\tilde{\varphi}_{\text{sphere}}\rangle$  doit être égale à  $|\tilde{\varphi}\rangle$  dans la sphère PAW, ce qui entraîne que :

$$\sum_i |\tilde{\Phi}_i\rangle \langle \vec{P}_i | = \mathbf{1} \quad (\text{II. 50})$$

Et 
$$\langle \vec{P}_i | |\tilde{\Phi}_j\rangle = \delta_{ij} \quad (\text{II.51})$$

On retient donc, conclue que la méthode PAW permet de relier entre la fonction d'onde réelle et la pseudo fonction par le biais d'une transformation linéaire en utilisant la relation (VI.47).

## II. 3. 4. Code de calculs utilisé « ABINIT »

Divers logiciels sont employés pour caractériser les solides, présentant des variations de vitesse de calcul et de précision. Dans le cadre de notre investigation, le programme utilisé était le code ABINIT. Ce code a été développé en 1997 dont le but initial est de mettre gratuitement à la disposition de la communauté scientifique un package spécialisé dans les études Ab-initio des matériaux [147].

La première version du code ABINIT a été publiquement disponible en décembre 2000. Depuis, la communauté des développeurs n'a cessé d'augmenter [148, 149]. La communauté des utilisateurs, dix fois plus grande que celle des développeurs, a aussi augmenté avec le même rythme. En raison de son large groupe de développeurs, les capacités de calcul d'ABINIT couvrent un vaste domaine de propriétés : calcul des paramètres de maille et des positions atomiques à l'équilibre, propriétés vibrationnelles (pour l'analyse infrarouge et Raman), propriétés élastiques et diélectriques, propriétés optiques, propriétés thermodynamiques (entropie, énergie libre, chaleur spécifique), propriétés électroniques (caractérisation métal, isolant ou semiconducteur) ... etc. Cependant, ABINIT est également spécialement intéressant

en raison de sa facilité d'utilisation et de la documentation de haut niveau qui l'accompagne. ABINIT est principalement basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Des approximations différentes pour les fonctionnelles d'échange-corrélation sont implémentées y compris celles de l'approximation de la densité locale (LDA) et de l'approximation du gradient généralisé (GGA). Avec de telles approximations, les angles et les longueurs des liaisons sont généralement prévus avec un certain pourcentage. Il est également basé sur une expansion en ondes planes des fonctions d'ondes électroniques. Sa capacité de calcul permet de traiter jusqu'à 250 atomes dans une station performante de calcul. Il peut en plus, supporter différents types de pseudo-potentiels :

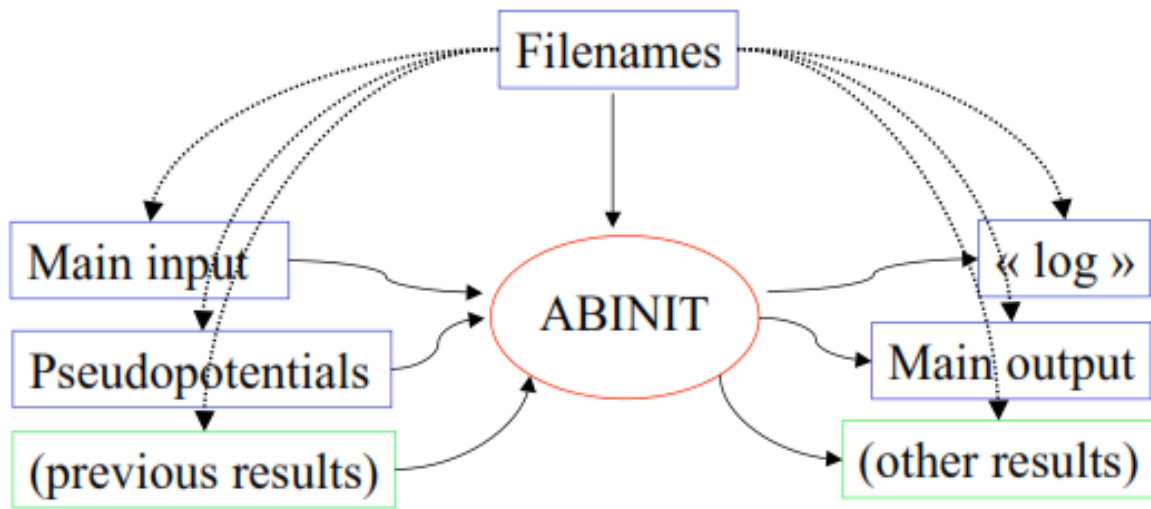
- Les pseudo-potentiels standards à norme conservée comme ceux de Trouillier-Martin.
- Les pseudo-potentiels à norme conservée étendus comme ceux proposés par Teter.

## **II. 3. 4. 1. La description des entrées et de sorties d'ABINIT**

Pour effectuer des calculs avec le code ABINIT, il faut d'abord s'assurer de l'existence de quatre conditions préalables.

1. Accès à l'exécutable ABINIT (le code « ABINIT » doit être installé sur la machine).
2. Un fichier « input » contenant des données sur le matériel étudié.
3. Un fichier « files » listant tous les fichiers d'entrée et de sortie, y compris les fichiers temporaires.
4. Des fichiers de pseudo-potentiels contenant des données numériques correspondant à chaque type d'atome dans la maille primitive.

Une fois les calculs effectués en utilisant des commandes recommandées par la communauté des développeurs, les résultats sont visibles dans le fichier d'extension de sortie (.out), ainsi que dans plusieurs autres fichiers contenant des informations spécifiques : DOS pour la densité d'état, WFK pour les fonctions d'onde, DEN pour la densité...etc. Les messages d'erreur et les avertissements sont rassemblés dans le fichier Log. La **Figure II. 2** résume les principaux fichiers utilisés pour les calculs d'ABINIT, ainsi que les fichiers de sortie.



Results : density (`_DEN`), potential (`_POT`),  
wavefunctions (`_WFK`), ...

Figure II. 2 : Fichiers input et output utilisés par le code ABINIT.

## II. 4. Théorie de transport

La théorie du transport consiste à décrire en détail le mouvement des porteurs de charge et de la chaleur à travers un solide soumis à un champ extérieur. Ce dernier peut être un champ électrique ou un gradient de température.

Néanmoins, le mouvement des porteurs de charge (électrons ou phonons) est entravé par des processus de diffusion interne entre eux et avec d'autres quasiparticules, bien qu'ils réagissent à des champs externes. Les interactions entraînent des échanges d'énergie et de moment, résultant en une conductivité électrique ou thermique finie. Ces interactions signifient que la conduction produite par le mouvement des porteurs de charge n'a pas lieu dans leur état

stable. Deux approches pour décrire ce transport hors équilibre sont la théorie de Green-Kubo [150], qui traite des coefficients de transport à travers la fonction de corrélation du flux de courant ou de chaleur, et la théorie de transport semi-classique de Boltzmann [151], qui prend en compte les divers processus de diffusion influant sur les propriétés de transport en termes de temps de relaxation. Par ailleurs, il existe deux méthodes pour décrire le transport de charges hors équilibre : la première, la théorie de Green-Kubo [150], traite des paramètres de transport via la fonction de corrélation du courant ou du flux de chaleur, tandis que la seconde, la théorie du transport semi-classique de Boltzmann [151], prend en compte les différents processus de diffusion qui influencent les propriétés thermoélectriques en termes de temps de relaxation. Suite à de nombreuses études expérimentales, la théorie du transport de Boltzmann a fait ses preuves dans de nombreuses applications thermoélectrique. De plus, les coefficients de transport calculés théoriquement dans le cadre de travaux de recherche peuvent être facilement comparés aux résultats expérimentaux. C'est pourquoi la recherche scientifique a récemment été très active dans le domaine thermoélectrique. Ainsi, Cette section décrit comment intégrer la structure électronique obtenue en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec la théorie du transport de Boltzmann pour dériver les coefficients thermoélectriques électroniques.

## **II. 4. 1. Fondement de la théorie semi-classique de transport**

Dans ce contexte, la théorie semi-classique de transport de Boltzmann commence par la définition de la fonction de distribution des électrons  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{k}$  (les porteurs sont ici considérés comme des électrons), qui est le nombre d'électrons au point  $\mathbf{r}$  avec le nombre d'onde  $\mathbf{k}$  dans le petit volume de l'espace de phase  $d\mathbf{r}d\mathbf{k}$ . Le cœur de ce problème est l'évolution temporelle de la fonction de distribution des électrons  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ . Le nombre total d'électrons dans le système peut être calculé en intégrant la fonction de distribution des électrons dans l'espace  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{r}$ . Pour comprendre la variation de la fonction de distribution en fonction du temps, la connaissance des stimuli est nécessaire. En général, le champ externe, le gradient de température et la diffusion sont considérés comme la cause du transport des porteurs, ce qui entraîne la diffusion, la dérive et la collision. La fonction de distribution  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  près de  $\mathbf{r}$  peut subir des modifications résultant des mécanismes suivants :

- Diffusion : les électrons ayant une vitesse  $v(\mathbf{k})$  restent dans les régions proches de  $\mathbf{r}$ , tandis que les autres s'en éloignent en raison de la diffusion.

- Champs externes : les électrons sont influencés par les forces générées par les champs externes, notamment le champ électrique et/ou le gradient de température.

## II. 4. 2. Les coefficients de transport

Dans les études thermoélectriques, les propriétés de transport telles que le coefficient Seebeck, le coefficient Hall, la conductivité électrique ainsi que la conductivité thermique électronique se déterminent à l'aide de la théorie de transport semi-classique de Boltzmann [151], mise en œuvre dans le code BoltzTraP. Cette théorie a fait ses preuves dans de nombreuses applications, en comparant les coefficients thermoélectriques calculés théoriquement avec les expériences existantes. Il est clair que le mouvement des charges sous l'influence d'un champ électrique génère un courant électrique dont la densité est donnée par l'équation suivante :

$$\mathbf{J}_e = \frac{2e}{8\pi^3} \int \mathbf{v}(\mathbf{k})f(\mathbf{k})d\mathbf{k} \quad (\text{II.52})$$

De la même manière, la densité de flux thermique générée par les électrons est exprimée par :

$$\mathbf{J}_Q = \frac{2}{8\pi^3} \int \mathbf{v}(\mathbf{k})[\varepsilon - \mu]f(\mathbf{k})d\mathbf{k} \quad (\text{II.53})$$

Où  $f(k)$  est la fonction de distribution des électrons obtenue à partir de la théorie du transport de Boltzmann,  $\mathbf{v}(\mathbf{k})$  représente la vitesse des électrons, tandis que  $\varepsilon$  et  $\mu$  représentent respectivement l'énergie des électrons et le potentiel chimique.

Dans les équations de Boltzmann, le coefficient de transport peut être déterminé comme suit [152-154] :

$$\sigma_{\alpha,\beta}(\varepsilon) = \frac{e^2}{N} \sum_{i,\mathbf{k}} \tau_{i,\mathbf{k}} v_{\alpha}(i, \vec{\mathbf{k}}) v_{\beta}(i, \vec{\mathbf{k}}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\mathbf{k}}) \quad (\text{II.54})$$

Où  $\tau$  est le temps de relaxation.  $N$  et  $e$  représentent respectivement le nombre de points  $k$  et la charge électronique, tandis que  $v_{\alpha}(i, \vec{\mathbf{k}})$  and  $v_{\beta}(i, \vec{\mathbf{k}})$  sont les composantes des vitesses de groupe.

Le coefficient de Seebeck  $\mathbf{S}_{\alpha,\beta}$ , la conductivité électrique  $\sigma_{\alpha,\beta}$  et la conductivité thermique électronique  $\mathbf{k}_{\alpha,\beta}^0$  peuvent être écrits en fonction de la température absolue  $\mathbf{T}$  et du potentiel chimique  $\mu$ , sous la forme d'une fonction de distribution telle qu'elle est développée dans les équations suivantes :

$$\mathbf{S}_{\alpha,\beta}(\mathbf{T}, \mu) = \frac{1}{e\mathbf{T}\Omega\sigma_{\alpha,\beta}(\mathbf{T},\mu)} \int \sigma_{\alpha,\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[ -\frac{\partial f_0(\mathbf{T},\mu,\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{II.55})$$

$$\mathbf{k}_{\alpha,\beta}^0(\mathbf{T}, \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha,\beta}(\boldsymbol{\varepsilon})(\boldsymbol{\varepsilon} - \mu)^2 \left[ -\frac{\partial f_0(\mathbf{T}, \mu, \boldsymbol{\varepsilon})}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} \right] d\boldsymbol{\varepsilon} \quad (\text{II.56})$$

$$\sigma_{\alpha,\beta}(\mathbf{T}, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha,\beta}(\boldsymbol{\varepsilon}) \left[ -\frac{\partial f_0(\mathbf{T}, \mu, \boldsymbol{\varepsilon})}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} \right] d\boldsymbol{\varepsilon} \quad (\text{II.57})$$

Où  $\Omega$  représente le volume de la cellule unitaire,  $\alpha$  et  $\beta$  désignent les indices tensoriels, et  $f_0$  exprime la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

## II. 4. 3. Le logiciel de calculs utilisé « BoltzTraP »

BoltzTraP est un programme utilisé pour résoudre l'équation semi-classique de Boltzmann, pour calculer les coefficients thermoélectriques des matériaux en interpolant une structure de bande calculée par la méthode DFT et en effectuant toutes les intégrations nécessaires. Ce programme a été interfacé à l'origine avec le code WIEN2k, mais il peut facilement être interfacé avec d'autres codes de calcul DFT tels que le code ABINIT.

### II. 4. 3. 1. La description des entrées et de sorties de BoltzTraP

Pour calculer les propriétés thermoélectriques des matériaux solides à l'aide du code BoltzTraP, il faut suivre étapes suivantes : Avant d'exécuter le programme BoltzTraP, vous devez d'abord effectuer le calcul SCF à l'aide d'un des codes de calcul DFT pour générer les fichiers contenant la structure de bande et la structure cristalline, case.energy(so) et case.struct ainsi que case.intrans (où case est le nom du répertoire). En outre, copiez les trois fichiers "case.intrans" et "case.struct" et " case.intrans" dans le dossier où le BoltzTraP est installé. Exécutez ensuite le programme en tapant cette commande "x\_trans BoltzTraP".

Après l'exécution du programme, un fichier intéressant est obtenu parmi les fichiers de sortie BoltzTraP. Ce fichier, appelé case.trace, contient dix colonnes dans lesquelles on peut trouver les principaux paramètres thermoélectriques.

## II. 5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le concept de base de la théorie DFT, à savoir les approches de Kohn et Hohenberg, et les différentes approximations LDA, GGA, LDA+U et GGA+U, et nous décrivons également le programme de calcul ABINIT. En outre, la théorie semi-classique de Boltzmann, telle qu'implémentée dans le code BoltzTraP, est brièvement discutée.

**Chapitre III : Etude  
des propriétés  
structurales,  
optoélectroniques et  
thermoélectriques  
des pérovskites à  
base de Cs :  $\text{CsMF}_3$   
(M= Ge, Sn ou Pb)**

### III. 1. Introduction

La conversion de la lumière du soleil en énergie électrique nécessite des matériaux optoélectroniques. C'est pourquoi les pérovskites à base d'halogénures ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leur excellente bande interdite et de leur forte absorption de la lumière dans le domaine UV-visible. Les pérovskites inorganiques et organiques-inorganiques de formule chimique générale  $ABX_3$ , où A est un cation monovalent ( $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $CH_3NH_3^+$  ou  $CH(NH_2)_2^+$ ), B un cation métallique bivalent ( $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  ou  $Ge^{2+}$ ) et X un halogénure ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  ou  $F^-$ ), présentent un intérêt considérable pour la conception de dispositifs optoélectroniques, en particulier pour les applications photovoltaïques [155-166]. Ces dernières années, le rendement de conversion énergétique des cellules solaires à pérovskite est passé de 3,8 % [97] à plus de 30 % [167-170, 34]. Les rendements les plus élevés des systèmes photovoltaïques à pérovskite ont été observés principalement avec des composés contenant du plomb [171-172]. Cependant, de nombreux matériaux pérovskites à base d'halogénures peuvent être utilisés pour convertir l'énergie thermique en électricité en raison du facteur de mérite ZT élevé des propriétés thermoélectriques. Pour que les dispositifs thermoélectriques soient efficaces, le facteur ZT des matériaux utilisés doit être proche de l'unité [173-176]. Récemment, la plupart des recherches scientifiques pour les applications optoélectroniques se sont concentrées sur les halogénures pérovskites pour étudier les propriétés optiques et électroniques [177-179]. En outre, H. Liu et ses coauteurs ont étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques du  $CsMI_3$  (M=Ge, Sn, Pb) avec la théorie de la fonction de densité (DFT) en utilisant l'approche GGA [180]. D'un point de vue environnemental, l'élément Pb contenu dans les pérovskites halogénées est un élément toxique. La meilleure façon actuellement connue de résoudre le problème de la toxicité est de remplacer le Pb par d'autres éléments chimiques non toxiques [181]. En ce qui concerne la toxicité du Pb, M. Roknuzzaman et al ont étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des pérovskites hybrides halogénées  $FABX_3$  sans Pb (B = Sn, Ge ; X = I, Br, Cl) par des calculs DFT de premier principe, et ont découvert que ces composés présentent un comportement semi-conducteur avec une bande interdite directe [182]. D'autres études ont également montré que les matériaux pérovskites cubiques basés sur des halogénures inorganiques ont un coefficient d'absorption élevé et une faible réflectivité dans les cellules solaires et la puissance optoélectronique [183]. Les propriétés physiques des halogénures de césium et de plomb inorganiques ont également été étudiées [184-188].

Concernant les propriétés thermoélectriques, les pérovskites inorganiques d'halogénures métalliques  $\text{CsGeBr}_3$  et  $\text{CsSnBr}_3$  sont simulées à l'aide du code théorique classique BoltzTraP [189]. Il s'avère que les composés  $\text{CsGeBr}_3$  et  $\text{CsSnBr}_3$  sont de bons candidats pour les applications thermoélectriques en raison de leur rendement thermique élevé. Dans le même contexte, A. Shukla *et al.* ont calculé le coefficient thermoélectrique de pérovskites d'halogénures organométalliques ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_3$ ,  $\text{X}=\text{Br}$  et  $\text{I}$ ) et ont constaté que ces matériaux pouvaient être utilisés dans les domaines thermoélectriques [190]. R. Sharma *et al.* ont également étudié les propriétés thermoélectriques des pérovskites  $\text{CsMgCl}_3$  et  $\text{CsMgBr}_3$ . Ils ont constaté que l'efficacité thermoélectrique augmentait avec la température jusqu'à 1200 K, ce qui les rend appropriés pour les applications de générateurs d'énergie thermoélectrique [191]. D'autre part, les chercheurs Y. Zhang et ses collègues ont étudié les propriétés thermoélectriques de la pérovskite inorganique  $\text{CsSnBr}_3$  de manière expérimentale et théorique, puis ont conclu que leurs résultats évaluaient le potentiel de  $\text{CsSnBr}_3$  et d'autres pérovskites halogénées en tant que matériaux thermoélectriques [192]. Q. Mahmood et ses collaborateurs [193] ont étudié les propriétés thermoélectriques des halogénures à base de césium  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) à l'aide du code BoltzTrap et ont constaté que ces matériaux sont intéressants pour des applications thermoélectriques pratiques.

Dans certains de nos travaux récents, nous avons appliqué la théorie DFT avec l'approximation GGA pour étudier les propriétés structurales et électroniques des pérovskites inorganiques  $\text{YMnO}_3$  et  $\text{CsMF}_3$  ( $\text{M}=\text{Si}$  ou  $\text{Ge}$ ) [194,195].

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et optoélectroniques des phases cubiques des pérovskites  $\text{CsGeF}_3$ ,  $\text{CsSnF}_3$  et  $\text{CsPbF}_3$  en nous basant sur la méthode DFT sous code ABINIT. En outre, les propriétés thermoélectriques telles que le coefficient Seebeck ( $S$ ), la conductivité thermique sur le temps de relaxation ( $k/\tau$ ), la conductivité électrique sur le temps de relaxation ( $\sigma\tau$ ), le facteur de mérite ( $ZT$ ) et le facteur de puissance ( $PF$ ) ont été calculés à l'aide du code BoltzTraP. Ainsi, les meilleurs paramètres électroniques, optiques et thermoélectriques présentés suggèrent des applications multifonctionnelles pour les trois pérovskites, illustrant l'importance scientifique de notre prédiction.

Après cette introduction, le reste de ce travail est organisé comme suit : La méthode de calcul est décrite dans la section 2, et nous présentons et discutons les résultats dans la troisième section. La conclusion résumant les résultats obtenus est donnée dans la section 4.

## III. 2. Détails et techniques de calcul

L'optimisation de la structure cristalline ainsi que les calculs de structure de bande électronique, de densité d'état (DOS) et de propriétés optiques des pérovskites cubiques CsMF<sub>3</sub> (M = Ge, Sn ou Pb) ont été réalisés dans le cadre de la méthode DFT telle qu'implémentée dans le code ABINIT [147, 149, 196], en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec échange et corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof [138], et les fichiers de pseudopotentiel de l'Institut Fritz Haber (FHI) pour chaque atome [197] ont été obtenus sur le site web d'Abinit [198]. L'énergie de coupure des fonctions d'onde électroniques Ecut a convergé vers une valeur de 490 eV pour réaliser la géométrie de CsGeF<sub>3</sub>, CsSnF<sub>3</sub>, CsPbF<sub>3</sub>. La grille optimisée à points k (9 x 9 x 9) a été utilisée pour les intégrations irréductibles de la zone de Brillouin, qui est simplifiée par le schéma Monkhorst Pack Mesh [199]. Les comportements thermoélectriques des pérovskites CsMF<sub>3</sub> (M= Ge, Sn ou Pb) ont été étudiés en résolvant les équations de transport de Boltzman dans l'approximation du temps de relaxation constant ( $\tau$ ) tel qu'employé dans le code BoltzTraP [200], combiné avec des calculs de structure électronique pour obtenir des résultats raisonnables.

## III. 3. Résultats et discussion

Cette section est consacrée à la présentation des résultats de simulation de notre travail.

### III. 3. 1. Stabilité et propriétés structurales

Dans cette étude, la structure cristalline du composés CsMF<sub>3</sub> (M = Ge, Sn ou Pb) appartient au cubique avec le groupe d'espace Pm-3m (no. 221) comme présenté dans la **Figure III.1**. Dans la maille élémentaire des composés étudié, les atomes de Cs sont situés aux coordonnées 1a (0, 0, 0), les atomes de M sont situés au centre du cube aux coordonnées 1b (0.5, 0.5, 0.5), tandis que trois atomes de F sont positionnés au centre de chaque face aux coordonnées 3c (0.5, 0.5, 0.0).

Pour confirmer la stabilité des pérovskites fluorées étudiées, nous avons d'abord calculé le facteur de tolérance (t) à l'aide de la formule suivante :

$$t = \frac{(R_{Cs} + R_F)}{\sqrt{2}(R_M + R_F)} \quad \text{(III.1)}$$

Où  $R_{Cs^+}$ ,  $R_{M^{2+}}$  and  $R_{F^-}$  sont respectivement les rayons ioniques des ions Cs<sup>+</sup>, M<sup>2+</sup> et F<sup>-</sup>.

Les rayons ioniques de  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et les facteurs de tolérance calculés du pérovskites  $\text{CsMF}_3$  ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) sont indiqués dans le **tableau III.1**. Ces valeurs montrent que la stabilité du  $\text{CsMF}_3$  ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) diminue de Ge à Pb, en raison de l'augmentation du rayon ionique de  $\text{Ge}^{2+}$  à  $\text{Pb}^{2+}$ .

Tableau III.1 : Rayons ioniques  $R_i$  et facteur de tolérance calculé des matériaux  $\text{CsMF}_3$  ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ).

Composés	Rayons ioniques $R_i$ (Å)	Facteur de tolérance t
$\text{CsGeF}_3$	0.93 Å ( $\text{Ge}^{2+}$ )	0.84
$\text{CsSnF}_3$	1.12 Å ( $\text{Sn}^{2+}$ )	0.87
$\text{CsPbF}_3$	1.20 Å ( $\text{Pb}^{2+}$ )	0.94

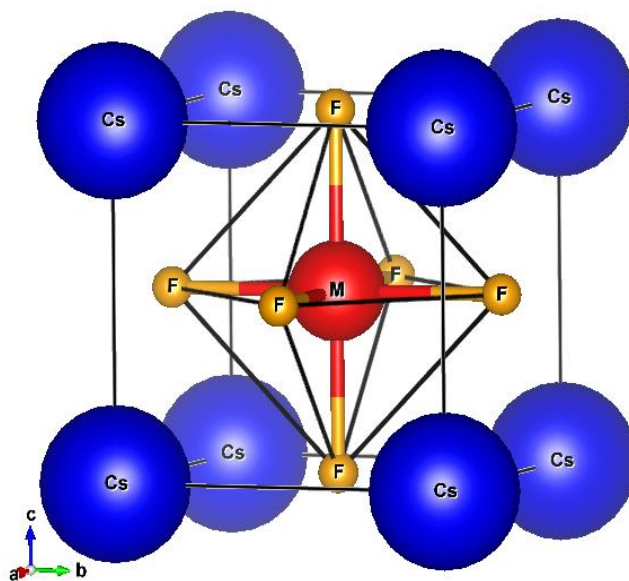


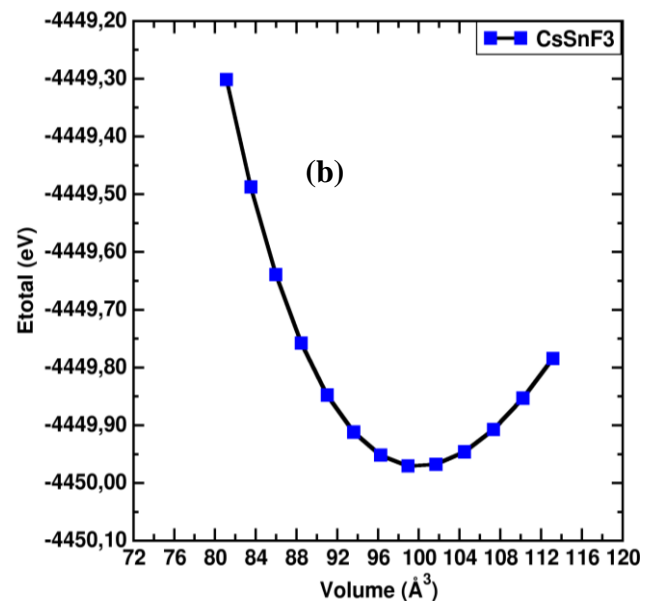
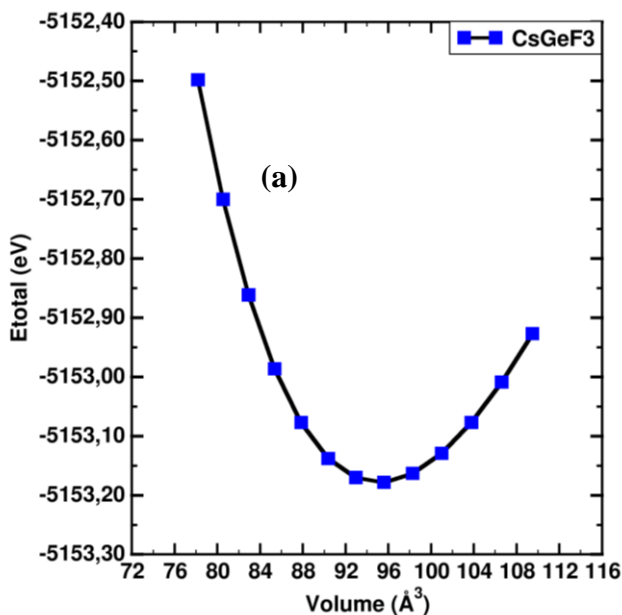
Figure III.1 : Maille élémentaire de la structure cristalline des composés pérovskites halogénés  $\text{CsMF}_3$ , obtenue à l'aide du logiciel Vesta [201].

Afin de considérer la stabilité de la structure cristalline des pérovskites fluorées  $\text{CsMF}_3$  ( $M = \text{Ge, Sn ou Pb}$ ), nous devons également calculer son énergie de formation optimale en utilisant l'expression suivante [202] :

$$E_f(\text{CsMF}_3) = (E_{\text{tot}}(\text{CsMF}_3) - E_{\text{bulk}}(\text{Cs}) - E_{\text{bulk}}(\text{M}) - 3E_{\text{bulk}}(\text{F})) / N \quad (\text{III.2})$$

$E_{\text{tot}}(\text{CsMF}_3)$ ,  $E_{\text{bulk}}(\text{Cs})$ ,  $E_{\text{bulk}}(\text{M})$  et  $E_{\text{bulk}}(\text{F})$  sont respectivement les énergies totales calculées des composés  $\text{CsMF}_3$ , Cs, M et F. Les résultats de l'énergie de formation calculée de  $\text{CsGeF}_3$ ,  $\text{CsSnF}_3$  et  $\text{CsPbF}_3$  sont respectivement de -4.28 eV, -5.50 eV et -4.77 eV. Les valeurs obtenues de l'énergie de formation pour tous les matériaux étudiés présentent un signe négatif. Cela implique que ces matériaux sont chimiquement stables dans les phases cubiques et se prêtent à une synthèse expérimentale [203-205].

D'autre part, les **Figures III.2(a), III.2(b) et III.2(c)** illustrent l'énergie totale en fonction du volume  $V(\text{\AA}^3)$  pour les matériaux  $\text{CsGeF}_3$ ,  $\text{CsSnF}_3$  et  $\text{CsPbF}_3$ , respectivement. Ces figures montrent que le minimum de l'énergie totale pour les composés  $\text{CsGeF}_3$ ,  $\text{CsSnF}_3$  et  $\text{CsPbF}_3$  se situe approximativement aux valeurs des paramètres de réseau 4.57  $\text{\AA}$ , 4.49  $\text{\AA}$  et 4.89  $\text{\AA}$ , respectivement. Le **tableau III.2** résume les résultats obtenus pour les paramètres de réseau optimisés avec d'autres calculs théoriques [206-211] et des calculs expérimentaux [212, 213]. Il est clairement démontré que les paramètres structuraux obtenus dans ce travail sont en bon accord avec les résultats des études précédentes. Par ailleurs, nous constatons que la constante de réseau augmente avec le numéro atomique ( $Z$ ) pour les cations métalliques ( $M = \text{Ge, Sn ou Pb}$ ). Cela est dû à l'augmentation des rayons ioniques et de la charge, ainsi qu'au passage de Ge à Pb pour le cation M.



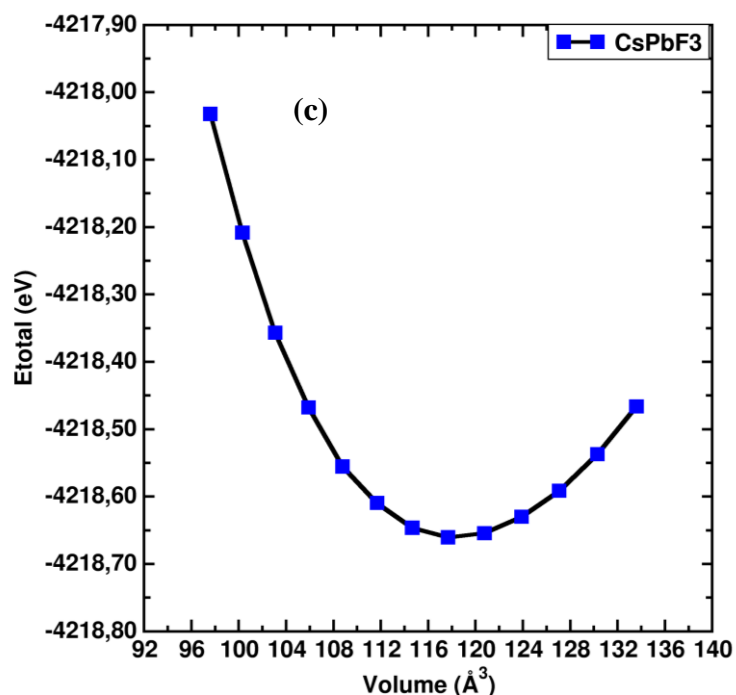


Figure III. 2: Les courbes de l'énergie totale en fonction du volume  $V(\text{Å}^3)$  pour les pérovskites étudiées: (a)  $\text{CsGeF}_3$ , (b)  $\text{CsSnF}_3$  et (c)  $\text{CsPbF}_3$ .

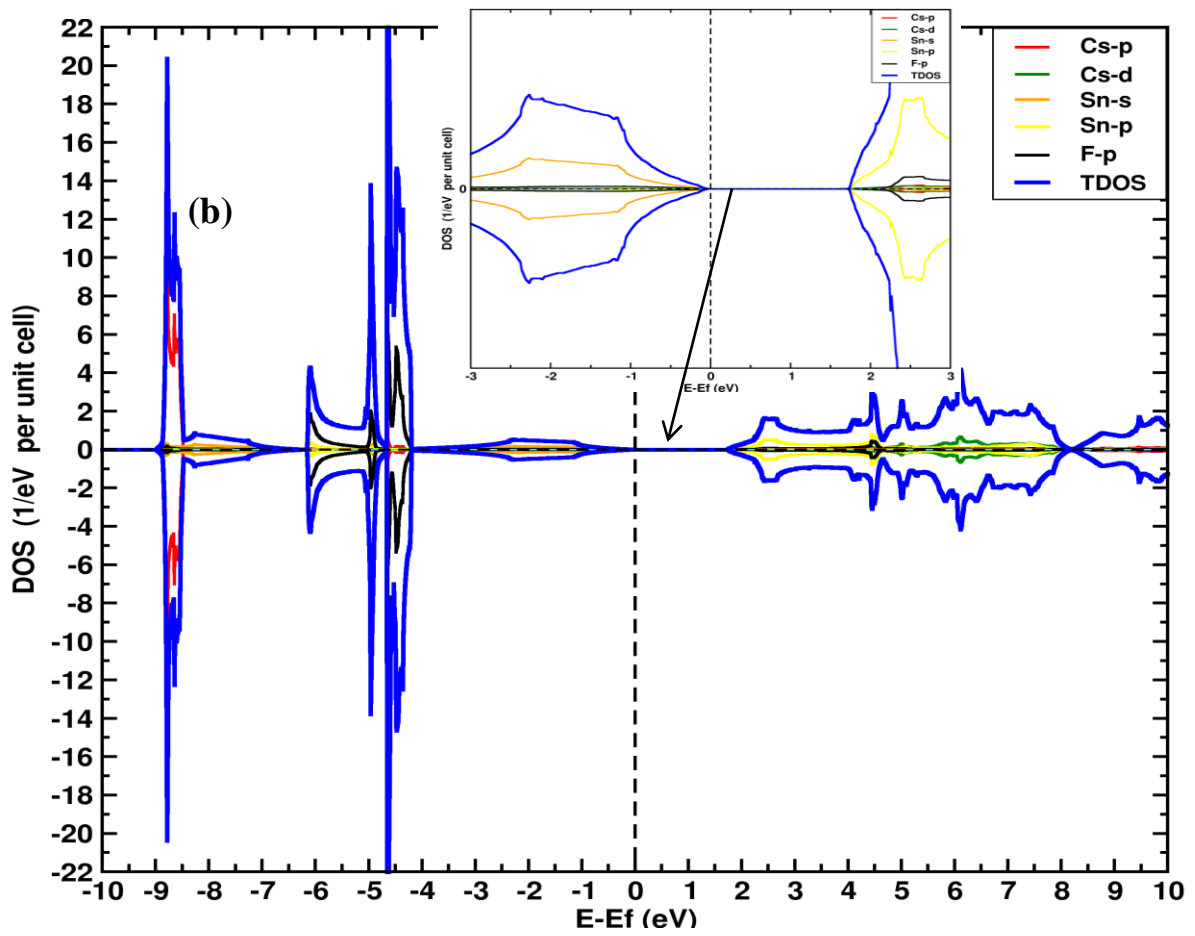
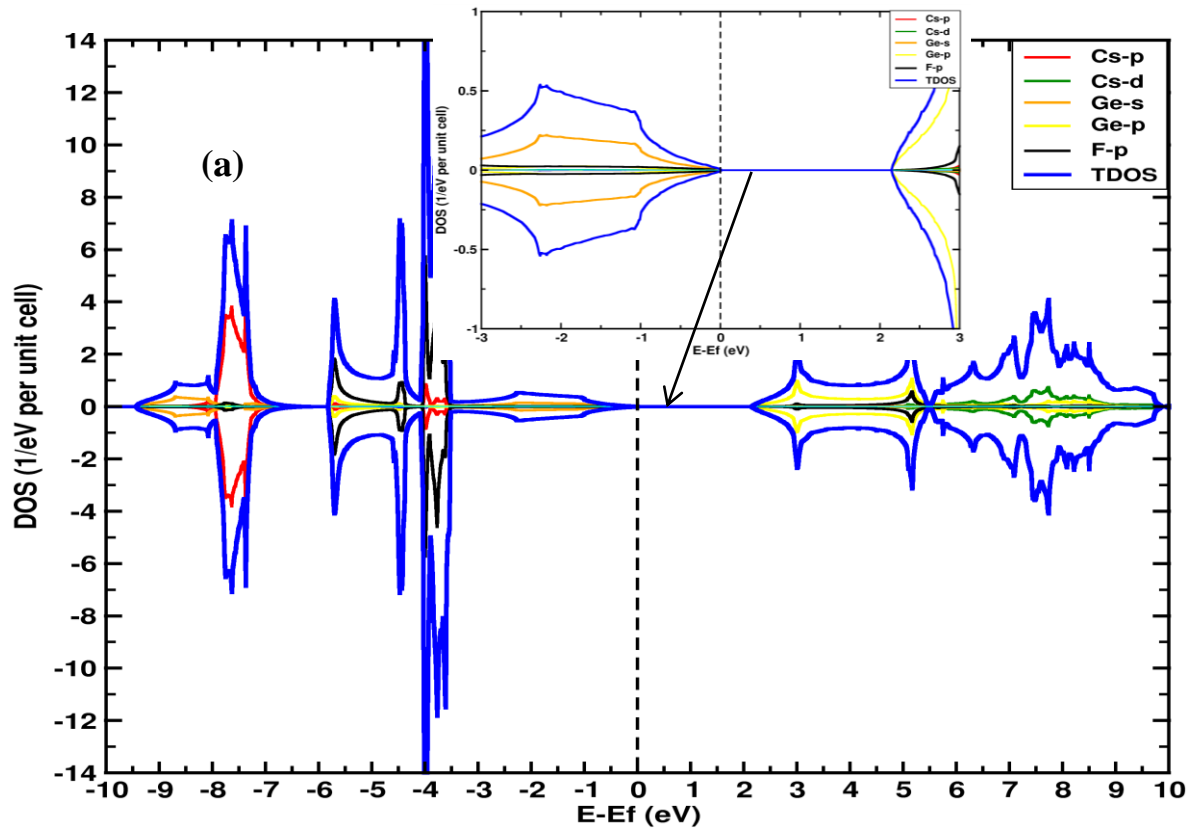
Tableau III.2 : Paramètres de réseau d'équilibre calculés  $a$  (Å) pour les pérovskites halogénées  $\text{CsMF}_3$  ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}$  ou  $\text{Pb}$ ) à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

Pérovskites halogénées	$\text{CsGeF}_3$	$\text{CsSnF}_3$	$\text{CsPbF}_3$
Notre calculs théorique	4.57	4.79	4.90
Autres calculs théoriques	4.56 [206]	4.794 [208]	4.88 [209]
	4.57 [207]		4.94 [210]
			4.78 [211]
Autres études expérimentales	-	-	4.77 [212]
			4.80 [213]

### III. 3. 2. Propriétés électroniques

Pour étudier les propriétés électroniques des semi-conducteurs  $\text{CsGeF}_3$ ,  $\text{CsSnF}_3$  et  $\text{CsPbF}_3$  et analyser la contribution de chaque atome au comportement de chacun des trois matériaux, les densités d'états totales et partielles (DOSs) ont été calculées en utilisant l'approche GGA-PBE. Les résultats obtenus sont clairement montrés dans les **Figures III.3(a-c)**. D'après ces figures, les matériaux étudiés présentent un comportement semi-conducteur non magnétique. Ce comportement est dû aux bandes interdites existantes entre les bandes de valence et de conduction et aux non-symétries entre les spins minoritaires et majoritaires. Nous avons également observé que la première bande autour de  $-8\text{eV}$  est principalement constituée d'états Cs-p avec une petite participation d'états Ge-s, Sn-s ou Pb-s respectivement dans les composés  $\text{CsMF}_3$  ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}$  ou  $\text{Pb}$ ), tandis que la bande de valence intermédiaire est principalement constituée d'états F-p. En outre, le maximum de la bande de valence (MBV) pour les pérovskites  $\text{CsGeF}_3$ ,  $\text{CsSnF}_3$  et  $\text{CsPbF}_3$  est principalement formé par des états Ge-p, Sn-p ou Pb-p, respectivement. D'autre part, le minimum de la bande de conduction (MBC) est principalement dominé par les états électroniques M-s ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}$  ou  $\text{Pb}$ ) pour chacun des composés étudiés, tandis que les orbitales Cs-d dominent dans la bande de conduction supérieure. En effet, les atomes Ge, Sn ou Pb influencent les propriétés électroniques des pérovskites  $\text{CsMF}_3$  ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}$  ou  $\text{Pb}$ ), respectivement (voir la **Figure III.3**).

Afin de confirmer les résultats obtenus par la densité d'état électronique et d'estimer les énergies de bande interdite des trois composés étudiés, nous avons calculé la structure de bande électronique en utilisant l'approximation GGA-PBE. Comme le montre la **Figure III. 4**, la structure de bande calculée des composés  $\text{CsMF}_3$  ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}$  ou  $\text{Pb}$ ) indique que ces composés sont des semi-conducteurs avec une propriété de bande interdite directe, ce qui est dû à la localisation du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction au niveau de la symétrie du point R. Les valeurs de la bande interdite directe des pérovskites d'halogénure  $\text{CsGeF}_3$ ,  $\text{CsSnF}_3$  et  $\text{CsPbF}_3$  sont respectivement de  $2.06\text{ eV}$ ,  $1.82\text{ eV}$  et  $2.98\text{ eV}$ . Nos calculs sont en accord avec d'autres études théoriques [206-209, 214] comme indiqué dans le **tableau III. 3**. D'après des études expérimentales et théoriques antérieures, la bande interdite calculée par l'approche GGA-PBE a été sous-estimée de 30 à 40 % par rapport aux valeurs expérimentales [215-217].



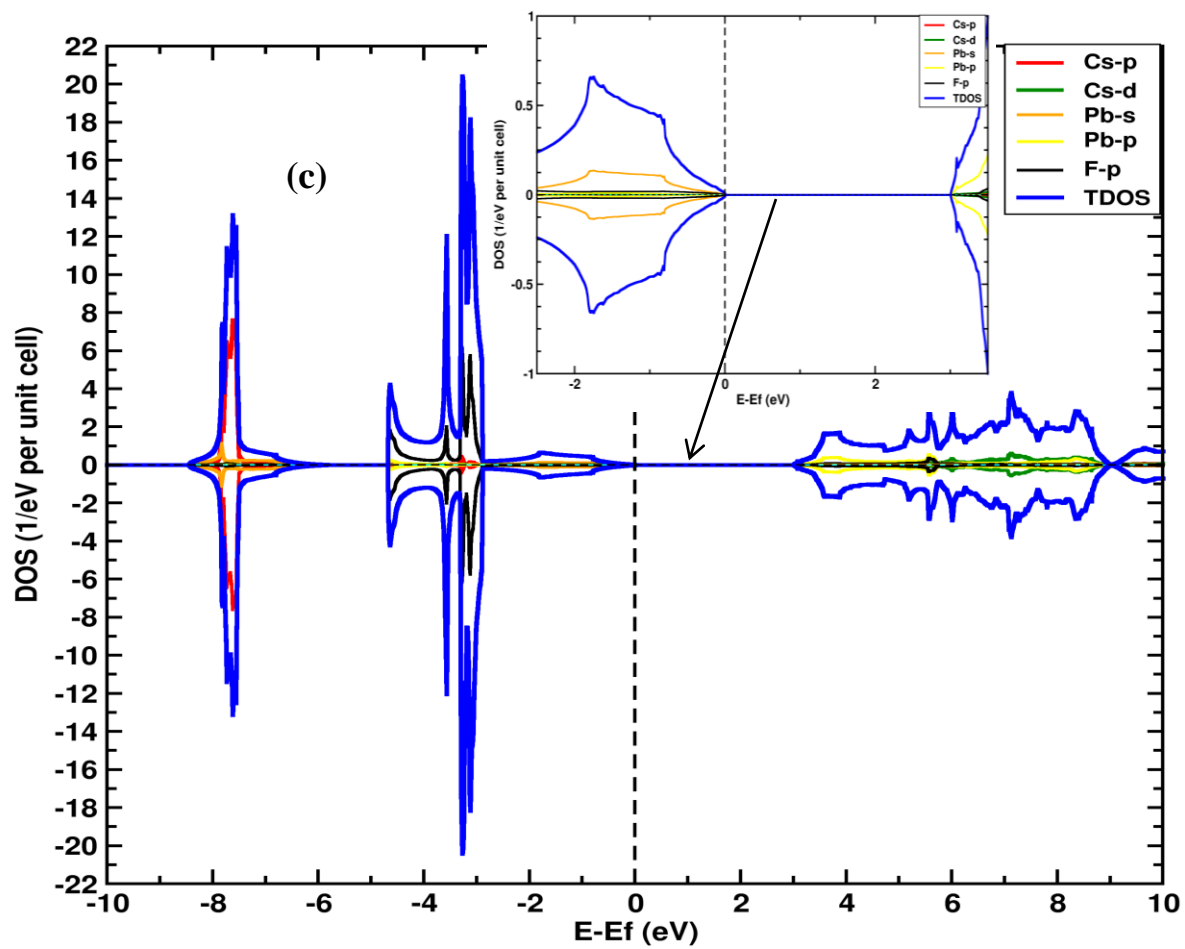
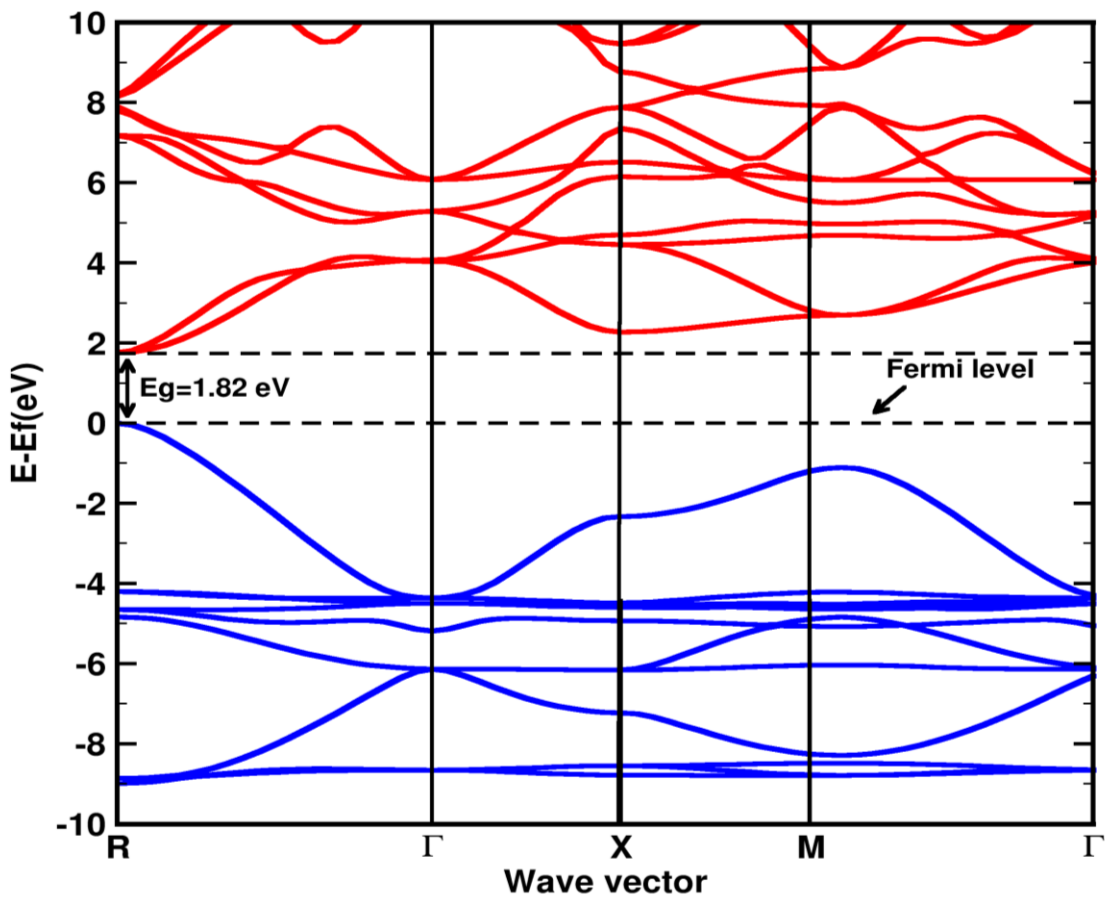
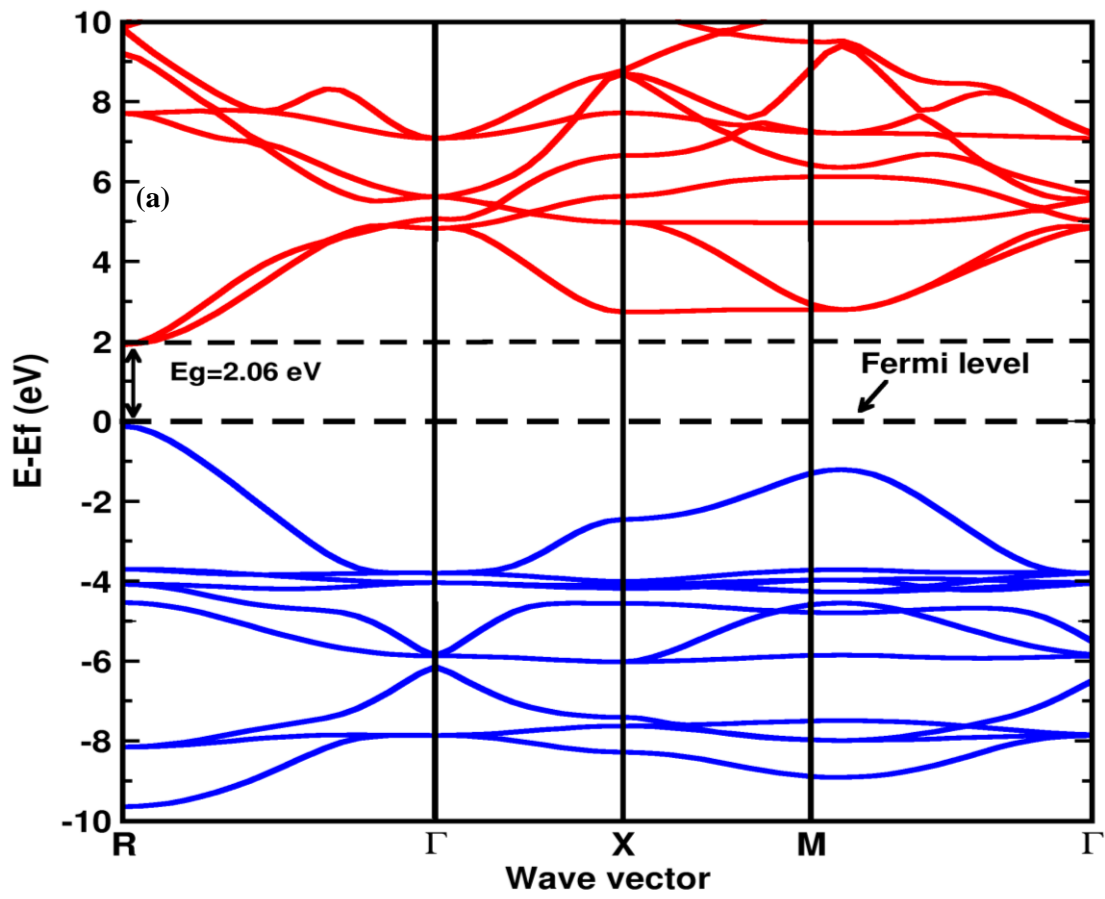


Figure III. 3 : Densité d'états totale et partielle pour (a) CsGeF<sub>3</sub>, (b) CsSnF<sub>3</sub> et (c) CsPbF<sub>3</sub> calculée par l'approximation GGA-PBE.



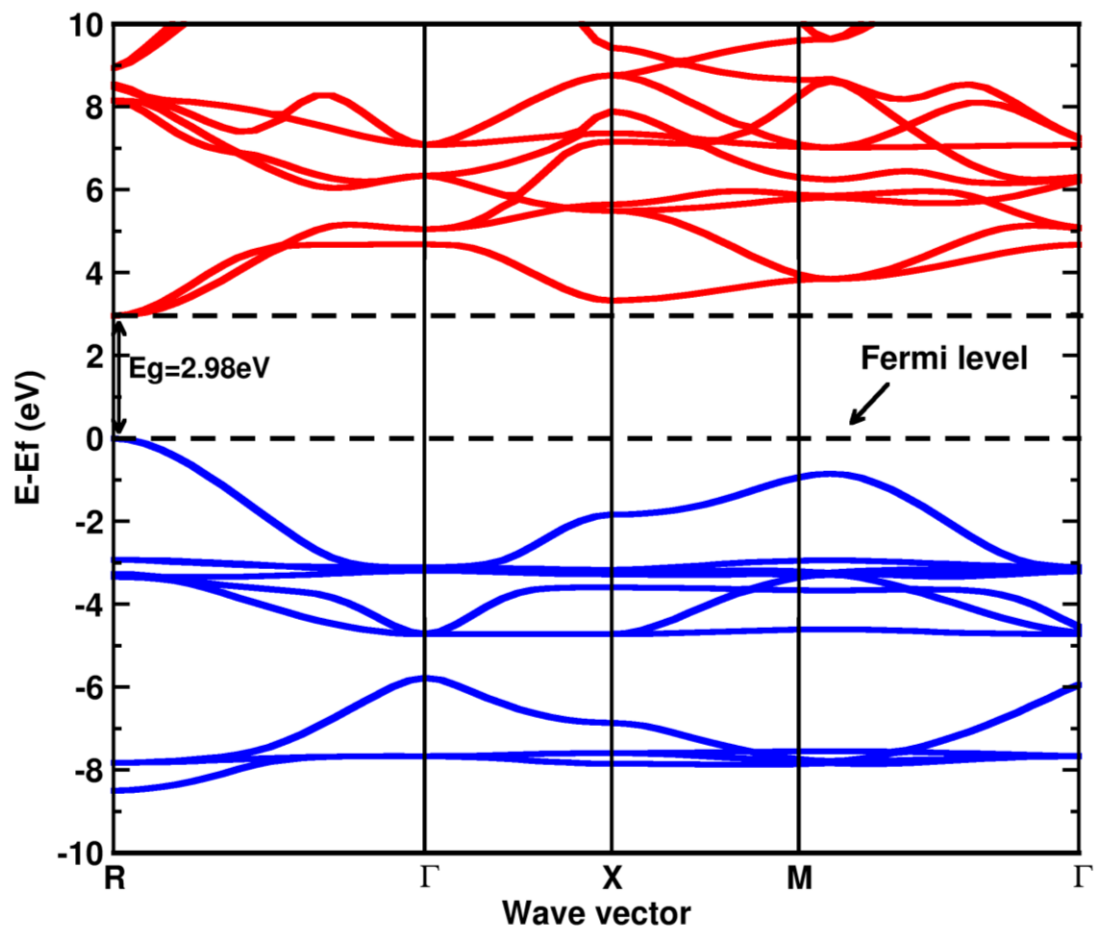


Figure III. 4 : Structure de bande électronique pour (a) CsGeF<sub>3</sub>, (b) CsSnF<sub>3</sub> et (c) CsPbF<sub>3</sub> calculée avec l'approximation GGA-PBE.

Tableau III.3 : Bande interdite calculée (eV) à symétrie élevée dans les composés CsGeF<sub>3</sub>, CsSnF<sub>3</sub> et CsPbF<sub>3</sub>.

Pérovskites CsMF <sub>3</sub>	Méthode	Cette étude	Autres études
CsGeF <sub>3</sub>	GGA-PBE	2.06 eV	2.06 eV [206] 2.10 eV [207]
CsSnF <sub>3</sub>	GGA-PBE	1.82 eV	1.88 eV [208]
CsPbF <sub>3</sub>	GGA-PBE	2.98 eV	2.64 eV [209] 2.91 eV [214]

### III. 3. 3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques linéaires et non linéaires ont été calculées selon le formalisme de Bethe-Salpeter [218] dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDFT) tel qu'il est mis en œuvre dans le code ABINIT [147, 149, 196]. L'énergie d'échange et de corrélation des électrons a été calculée selon des approximations de gradient généralisées (GGA) paramétrée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [138]. Les principaux paramètres optiques tels que l'absorption  $\alpha(\omega)$ , la conductivité optique  $\sigma(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  sont généralement extraits de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ . La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  a été calculée à partir des éléments de la matrice optique de l'opérateur de quantité de mouvement entre les fonctions d'onde occupées et non occupées. La composante réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique se déduit de sa partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  en appliquant la relation de Kramers-Kronig [219] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \omega' \epsilon_2(\omega') \cdot \frac{d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III. 3})$$

Où  $\mathcal{P}$  signifie la valeur principale de l'intégrale.

Ainsi, la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  peut être calculée par la relation suivante :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int_r \langle i | M | j \rangle^2 \times f(i)(1 - f(j)) \delta(E_{j,k} - E_{i,k} - \omega) d^3 k \quad (\text{III. 4})$$

Où,  $i$  et  $j$  sont respectivement l'état initial et l'état final.  $e$  et  $m$  sont respectivement la charge et la masse de l'électron. En outre, la fonction de distribution de Fermi est représentée par  $f(i)$ ,  $k$  est le vecteur d'onde cristallin, tandis que l'énergie de l'électron libre est donnée par le symbole  $E_{x,y}$ .  $M$  est l'opérateur de quantité de mouvement et  $\omega$  est la fréquence du photon incident.

D'autres coefficients optiques tels que l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , l'absorption  $\alpha(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , la conductivité optique  $\sigma(\omega)$ , la réflectivité optique  $R(\omega)$  et la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  ont été calculés à l'aide des formules suivantes [220-222]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( [\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1(\omega) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 5})$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left( [\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1(\omega) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 6})$$

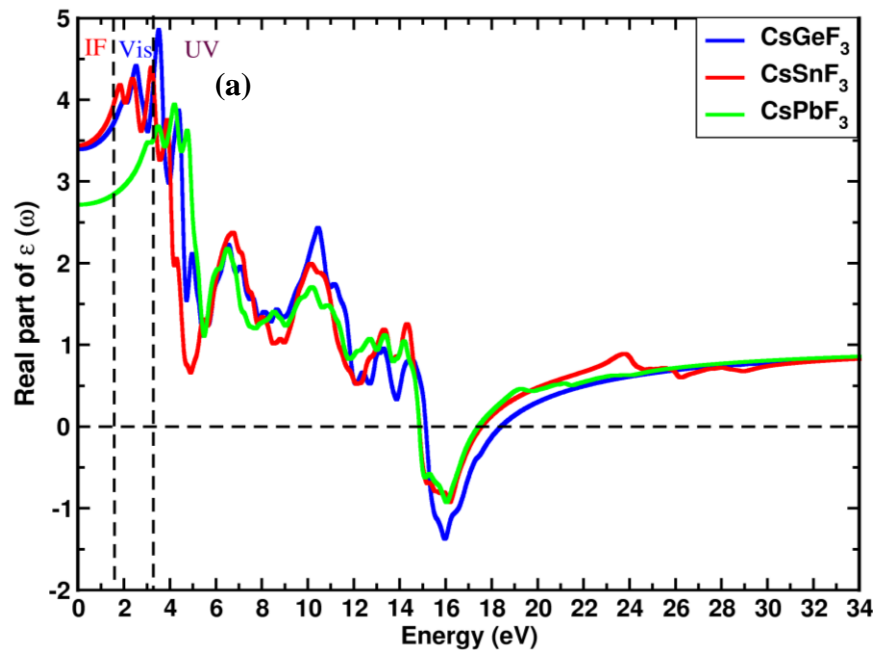
$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( [\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1(\omega) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 7})$$

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega)-1]^2+k^2(\omega)}{[n(\omega)+1]^2+k^2(\omega)} \quad (\text{III. 8})$$

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega)+\epsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III. 9})$$

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \epsilon_2(\omega) \quad (\text{III. 10})$$

Les constantes diélectriques calculées pour les pérovskites CsGeF<sub>3</sub>, CsSnF<sub>3</sub> et CsPbF<sub>3</sub> sont présentées dans la **Figure III. 5**. La **Figure III.5(a)** montre les spectres de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  pour les trois composés étudiés en fonction de l'énergie des photons E (eV). Sur cette figure, nous avons observé que toutes les courbes sont presque similaires. À 0 eV, nous remarquons également que les courbes commencent avec des constantes diélectriques statiques  $\epsilon_1(0)$  d'environ 3.43, 3.38 et 2.74, puis elles augmentent avec de faibles fluctuations pour atteindre les valeurs maximales à 3.56 eV, 3.22 eV et 4.26 eV pour le CsGeF<sub>3</sub>, le CsSnF<sub>3</sub> et le CsPbF<sub>3</sub>, respectivement. En outre, les valeurs négatives de la fonction réelle  $\epsilon_1(\omega)$  dans la région e ultra-violet (UV) pour les trois composés étudiés signifient que les matériaux étudiés présentent une nature métallique dans la gamme d'énergie UV. De même, les courbes de la partie imaginaire pour les pérovskites CsGeF<sub>3</sub>, CsSnF<sub>3</sub> et CsPbF<sub>3</sub> sont tracées dans la **Figure III.5(b)**. Les spectres de  $\epsilon_2(\omega)$  donnent les caractéristiques d'absorption de tous les composés en fonction de l'énergie des photons. Cependant, certains pics dans les spectres imaginaires sont directement liés à la transition interbande de la bande de valence vers la bande de conduction.



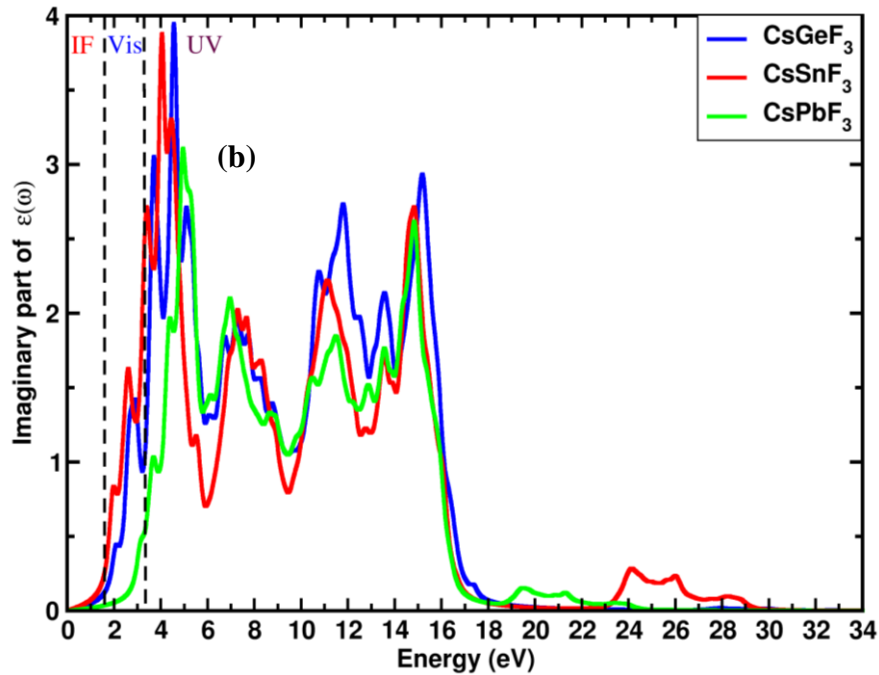


Figure III.5 : (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire calculées de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons pour les matériaux CsGeF<sub>3</sub>, CsSnF<sub>3</sub> and CsPbF<sub>3</sub>.

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  est un paramètre essentiel caractérisant l'interaction lumière-matière dans les dispositifs optiques tels que les cellules solaires. Ce paramètre est calculé à partir des constantes diélectriques via l'équation III.5. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 6(a). Comme le montre le tableau III.4, les valeurs de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  extraites des spectres  $n(\omega)$  pour CsGeF<sub>3</sub>, CsSnF<sub>3</sub> et CsPbF<sub>3</sub> sont respectivement de 1.85, 1.84 et 1.65. Dans la région des basses énergies, les pics primaires de l'indice de réfraction sont obtenus à 3.25 eV pour le CsGeF<sub>3</sub>, 3.66 eV pour le CsSnF<sub>3</sub> et 4.26 eV pour le CsPbF<sub>3</sub>, qui se situent dans la gamme d'énergie de l'ultraviolet. Les spectres  $n(\omega)$  diminuent progressivement avec quelques oscillations au-delà des valeurs maximales pour tous les composés étudiés, et tombent en dessous de l'unité après environ 15 eV. De plus, Un indice de réfraction inférieur à l'unité ( $v_g=c/n$ ) indique que la vitesse de groupe ( $v_g$ ) du rayonnement incident dans le matériau transparent étudié est supérieure à la célérité de la lumière dans le vide ( $c$ ). Cela signifie que les matériaux étudiés deviennent superlumériques pour les photons de haute énergie dans la région énergétique où le paramètre  $n(\omega)$  est inférieur à l'unité.

Le coefficient d'absorption calculé  $\alpha(\omega)$  des semi-conducteurs CsGeF<sub>3</sub>, CsSnF<sub>3</sub> et CsPbF<sub>3</sub> est illustré à la Figure III.6(b). Dans cette figure, il est clairement observé que l'absorption est active dans la gamme d'énergie d'environ 2 à 15 eV pour les deux matériaux CsGeF<sub>3</sub> et CsSnF<sub>3</sub>, et de 3 à 16 eV pour CsPbF<sub>3</sub>. Ces valeurs d'énergie, à partir desquelles les matériaux étudiés commencent à absorber la lumière, sont similaires à la bande interdite électronique de ces

matériaux. Nous avons également noté que les matériaux étudiés atteignent leurs pics maximaux dans la région UV autour de 16 eV.

Selon la formule  $2nk(\omega) = \epsilon_2(\omega)$ , nous pouvons dire que le coefficient d'extinction illustré à la **Figure III.6(c)** est lié à  $\epsilon_2(\omega)$  comme le montre la **Figure III.5(b)**. À cette fin, nous avons soigneusement observé que le comportement de la fonction diélectrique imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  est similaire au comportement du coefficient d'extinction  $k(\omega)$ . La **Figure III.6(c)** montre clairement que les composés  $\text{CsGeF}_3$  et  $\text{CsSnF}_3$  ont des valeurs élevées dans la gamme d'énergie visible, ce qui signifie que ces matériaux atténuent la majeure partie de la lumière visible incidente. En revanche, le composé  $\text{CsPbF}_3$  présente une faible atténuation de la lumière visible. De plus, les résultats obtenus de l'absorption optique et du coefficient d'extinction, tels qu'expliqués ci-dessus, rendent les matériaux étudiés appropriés pour des applications optoélectroniques.

La conductivité optique  $\sigma(\omega)$  pour tous les composés étudiés est représentée graphiquement dans la **Figure III.6(d)**. Dans la gamme d'énergie visible, le spectre  $\sigma(\omega)$  reste nul jusqu'à environ 2 eV, 1.8 eV et 2.8 eV pour  $\text{CsGeF}_3$ ,  $\text{CsSnF}_3$  et  $\text{CsPbF}_3$ , respectivement, puis il augmente avec des fluctuations pour obtenir les pics maximums dans la région UV. Ces pics se situent à des énergies de photons comprises entre 10 et 16 volts, de sorte que la conductivité optique des deux matériaux  $\text{CsSnF}_3$  et  $\text{CsPbF}_3$  atteint une valeur de  $4750 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  à environ 14.8 eV, tandis qu'elle atteint  $5000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  à 15.15 eV pour le  $\text{CsGeF}_3$ . Cela signifie que la conduction optique est étroitement liée à l'énergie des photons incidents.

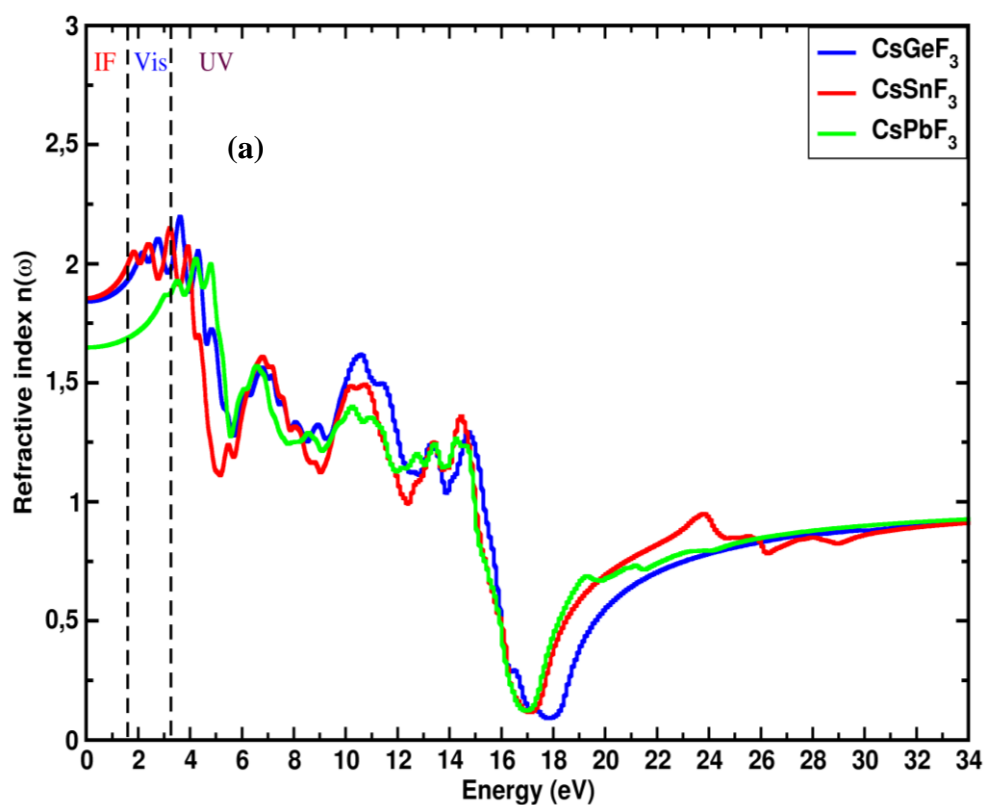
La réflectivité  $R(\omega)$  est un autre paramètre optique important pour désigner la réflexion de la lumière sur la surface des matériaux. D'après les spectres de réflectivité présentés à la **Figure III.6(e)** et les tracés de la fonction diélectrique réelle  $\epsilon_1(\omega)$ , nous avons remarqué que la réflectivité optique atteint son maximum lorsque  $\epsilon_1(\omega)$  devient négatif. À fréquence nulle, la réflectivité statique ( $R(0)$ ) extraite des spectres est d'environ 0.062 pour le matériau  $\text{CsPbF}_3$ , tandis que  $\text{CsGeF}_3$  et  $\text{CsSnF}_3$  ont une valeur similaire de 0.087. Ainsi, lorsque les matériaux présentent une absorption significative dans la région visible, la réflectivité optique ne dépasse pas 15 %.

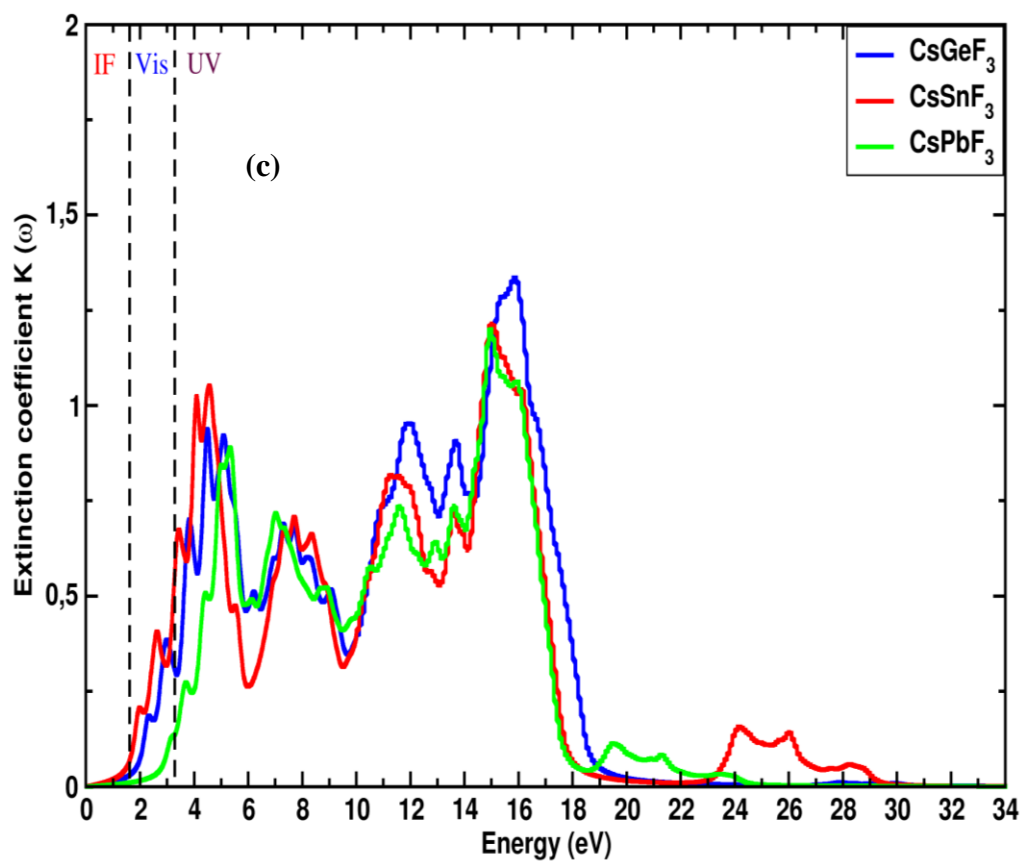
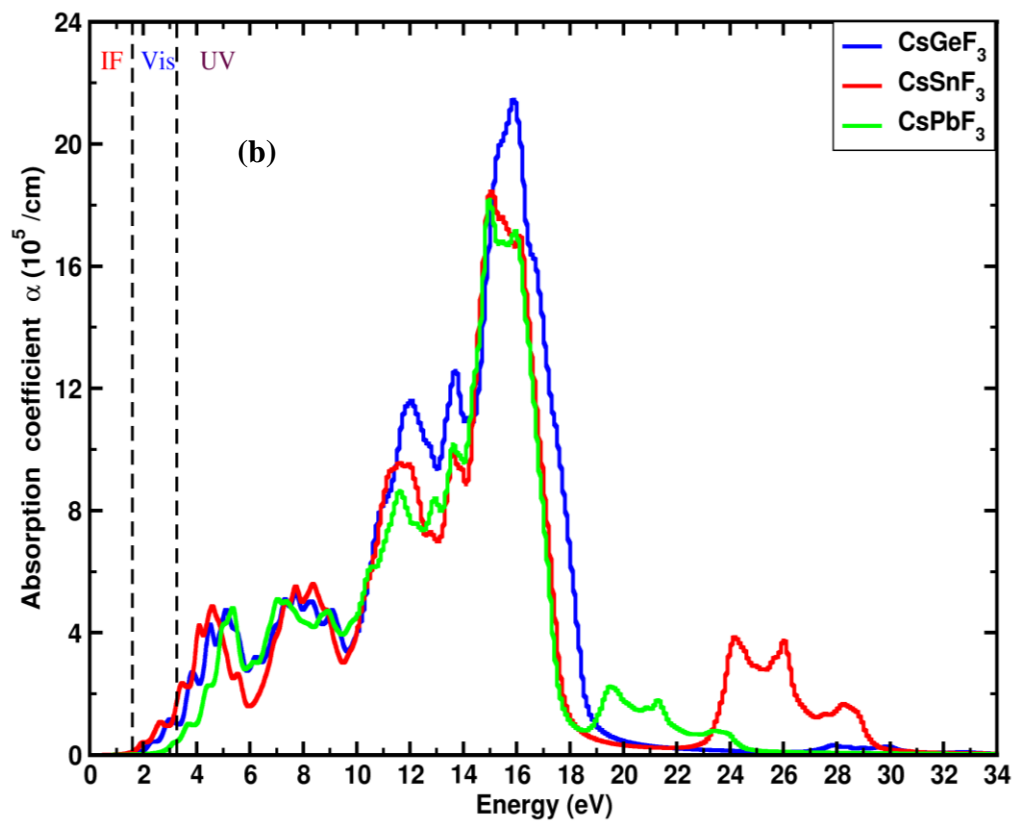
La fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  est considérée comme une grandeur physique fondamentale qui décrit l'énergie optique perdue lors des interactions entre les photoélectrons et d'autres électrons dans les matériaux en termes de pertes plasmoniques. Les résultats du calcul de la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  pour tous les composés étudiés sont présentés dans

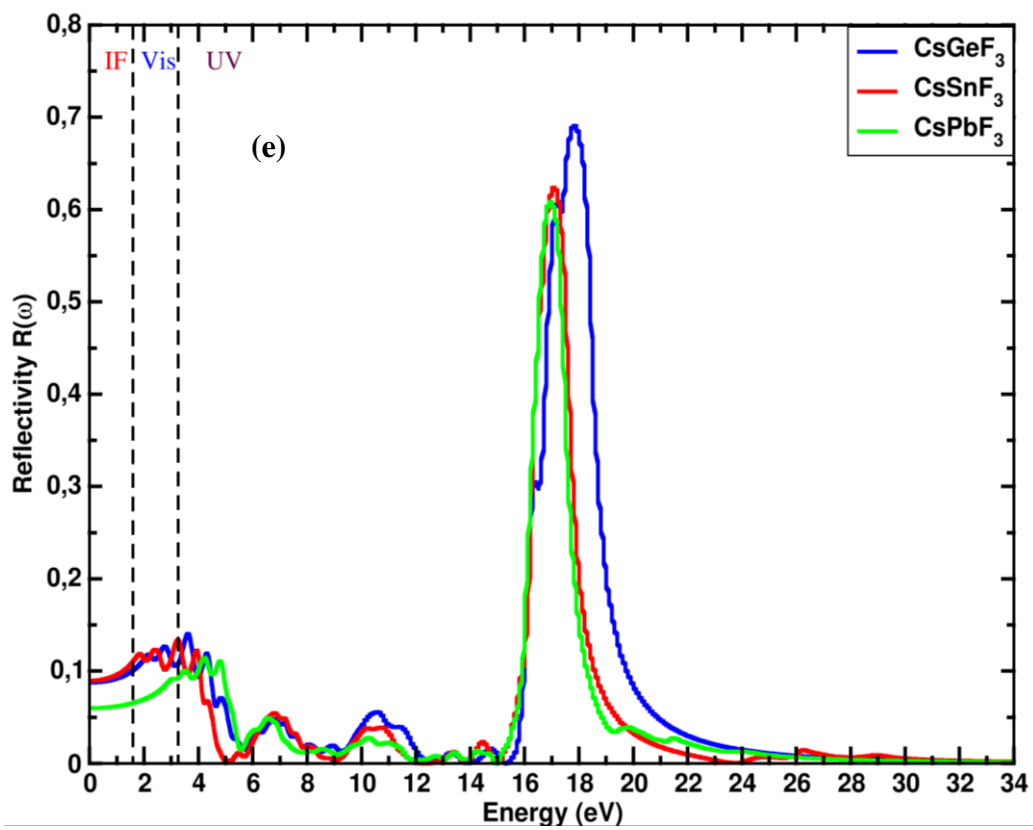
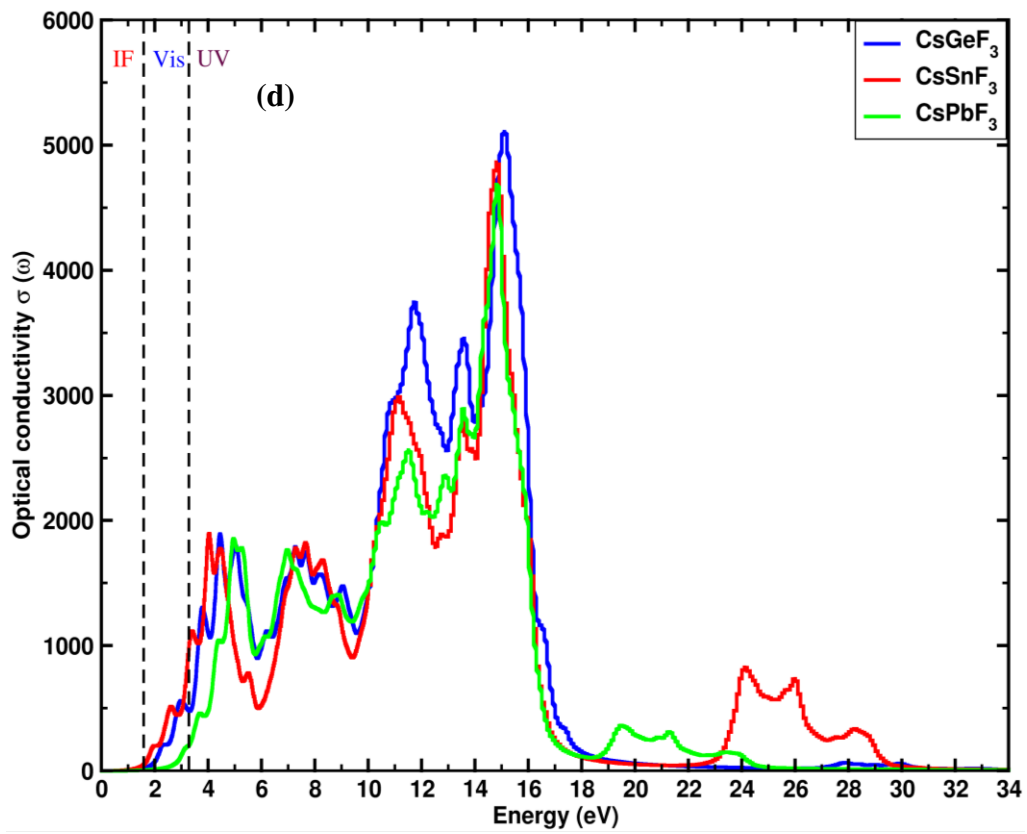
la **Figure III.6(f)**. Tout d'abord,  $L(\omega)$  est approximativement nulle dans les régions infrarouge et visible, puis augmente progressivement dans la région UV, comme le montre la **Figure III.7(f)**. En outre, cette figure montre clairement que les spectres  $L(\omega)$  présentent des pics maximaux à 18.5 eV pour  $\text{CsPbF}_3$  et 17.3 eV pour  $\text{CsSnF}_3$  et  $\text{CsGeF}_3$ . Les pics de la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  nous renseignent brièvement sur les caractéristiques liées à la résonance du plasma et donc sur la fréquence associée, appelée fréquence du plasma  $\omega_p$ .

Tableau III.4 : Valeurs statiques de  $\epsilon_1(0)$ ,  $n(0)$  et  $R(0)$ .

Composés $\text{CsMF}_3$	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$ %
$\text{CsGeF}_3$	3.43	1.85	8.7
$\text{CsSnF}_3$	3.38	1.84	8.7
$\text{CsPbF}_3$	2.74	1.65	6.2







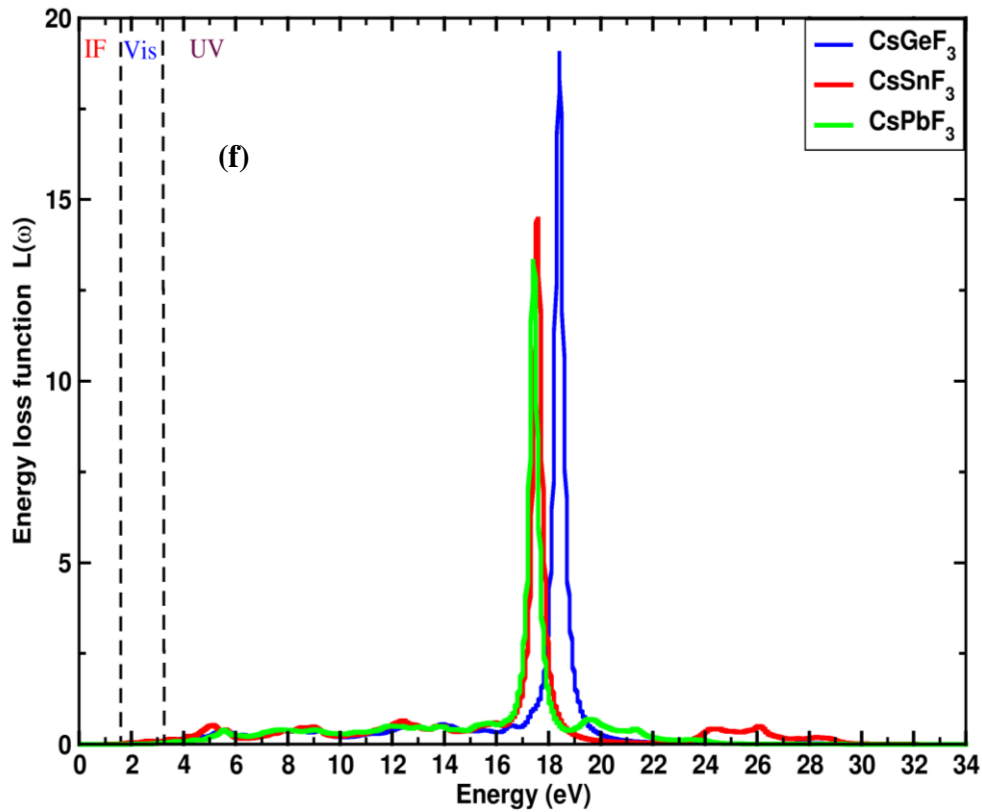


Figure III.6 : Illustrations graphiques des propriétés optiques calculées (a) indice de réfraction, (b) coefficient d'absorption, (c) coefficient d'extinction, (d) conductivité optique, (e) réflectivité et (f) fonction de perte d'énergie pour les composés CsGeF<sub>3</sub>, CsSnF<sub>3</sub> et CsPbF<sub>3</sub>.

### III. 3. 4. Propriétés thermoélectriques

Dans cette sous-section, nous présentons et analysons les résultats obtenus à partir des coefficients thermoélectriques. Le coefficient Seebeck (**S**), la conductivité thermique électronique ( $k/\tau$ ) et la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) divisée par le temps de relaxation ont été calculés à l'aide du code BoltzTraP. Le facteur de puissance (**PF**) ainsi que le facteur de mérite (**ZT**) ont été calculés à l'aide des expressions suivantes dérivés des coefficients thermoélectriques ci-dessus en utilisant les expressions suivantes [223] :

$$\mathbf{PF} = \mathbf{S}^2 \sigma / \tau \quad (\text{III.11})$$

$$\mathbf{ZT} = \mathbf{S}^2 \sigma \mathbf{T} / k \quad (\text{III.12})$$

La **Figure III.7** montre les courbes des coefficients de transport thermoélectrique calculés en fonction de la température pour les matériaux CsGeF<sub>3</sub>, CsSnF<sub>3</sub> et CsPbF<sub>3</sub>. Le coefficient Seebeck (S) de tous les composés étudiés augmente avec l'augmentation de la température, comme le montre la **Figure III.7(a)**. Comme le montre également cette figure, les matériaux étudiés ont un coefficient Seebeck positif, ce qui en fait des semi-conducteurs de type p, ce qui est cohérent avec les résultats des propriétés électroniques que nous avons consultés précédemment. À température ambiante, les coefficients Seebeck pour CsPbF<sub>3</sub>, CsSnF<sub>3</sub> et CsGeF<sub>3</sub> sont respectivement de 187, 156 et 159  $\mu\text{V/K}$ , puis passent à 218, 204 et 205  $\mu\text{V/K}$  à 800 K. Cependant, lorsque la température atteint 1200 K, les valeurs des coefficients Seebeck augmentent pour CsPbF<sub>3</sub>, CsSnF<sub>3</sub> et CsGeF<sub>3</sub>, de sorte que les valeurs atteignent respectivement 227, 216 et 217  $\mu\text{V/K}$ .

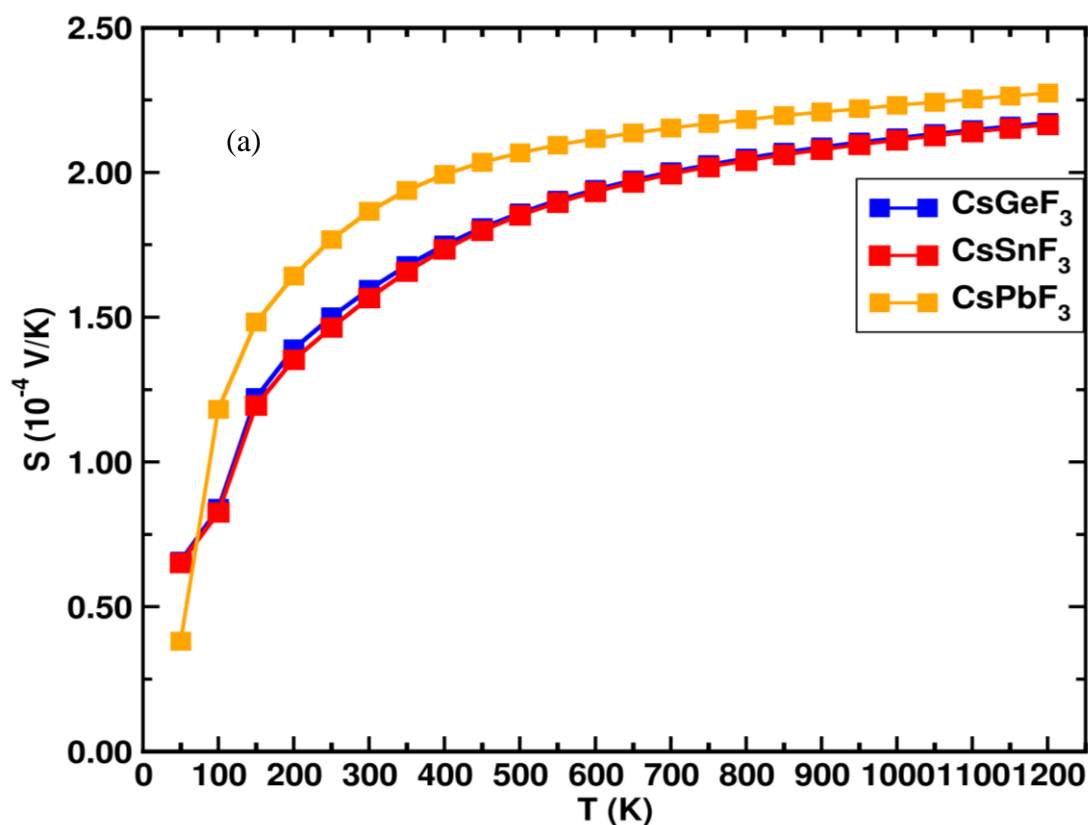
Les courbes illustrées dans la **Figure III.7(b)**, montrent l'évolution de la conductivité électrique divisée par le temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température. Ce coefficient indique la quantité d'électrons disponibles pour la conduction en fonction de l'augmentation de la température. Les courbes ( $\sigma/\tau$ ) montrent clairement que la conductivité électrique des composés étudiés augmente linéairement avec la température. À 300 K, les valeurs calculées de la conductivité électrique sont de  $0.67 \times 10^{18} (\Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1})$  pour le CsPbF<sub>3</sub> et de  $0.82 \times 10^{18}$  et  $0.86 \times 10^{18} (\Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1})$  pour CsGeF<sub>3</sub> et CsSnF<sub>3</sub>, respectivement. Ensuite, elle continue d'augmenter avec l'augmentation de la température, atteignant des valeurs élevées de  $2.98 \times 10^{18}$ ,  $2.80 \times 10^{18}$  et  $3.05 \times 10^{18} (\Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1})$  à 1200 K pour les semiconducteurs CsPbF<sub>3</sub>, CsSnF<sub>3</sub> et CsGeF<sub>3</sub>, respectivement.

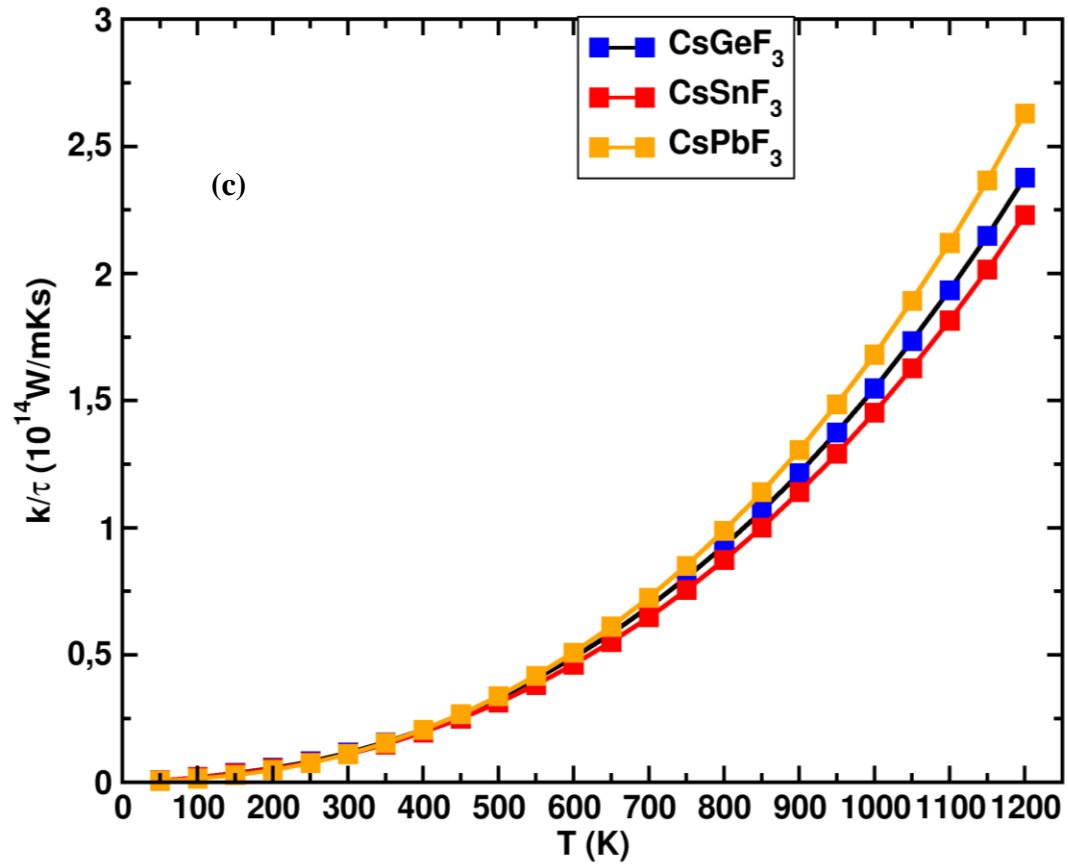
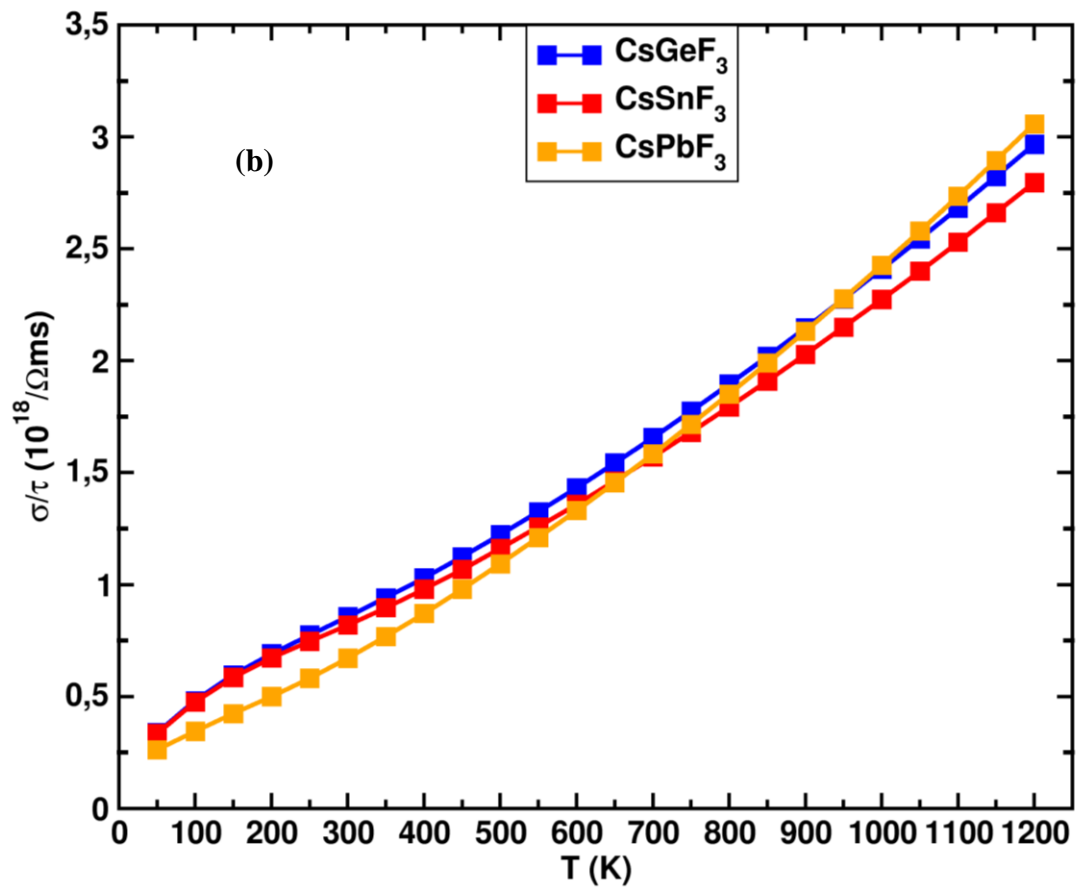
L'évolution de la conductivité thermique divisée par le temps de relaxation ( $k/\tau$ ) dans une plage de température allant de 50 K à 1200 K pour les composés CsMF<sub>3</sub> (M=Ge, Sn et Pb) est présentée dans la **Figure III.7(c)**. Les graphiques de la conductivité thermique montrent clairement une augmentation à mesure que la température augmente. La pente de la courbe du CsPbF<sub>3</sub> est plus élevée que les autres pentes du CsGeF<sub>3</sub> et du CsSnF<sub>3</sub>, ce qui est dû au fait que la bande interdite du CsPbF<sub>3</sub> est plus large que celle des autres composés. De plus, pour les trois composés, l'évolution de la conductivité thermique électronique commence de 0 W/mKs à 50 K et atteint ensuite des valeurs maximales de  $2.63 \times 10^{14}$ ,  $2.23 \times 10^{14}$  et  $2.38 \times 10^{14} (\text{W/mKs})$  pour CsPbF<sub>3</sub>, CsSnF<sub>3</sub> et CsGeF<sub>3</sub>, respectivement, à 1200 K.

En outre, le facteur de puissance et le facteur de mérite sont des paramètres importants pour caractériser les performances des dispositifs thermoélectriques et pour décrire les

matériaux étudiés. Les valeurs calculées du facteur de puissance sont présentées dans la **Figure III.7(d)**. Cette figure montre une augmentation linéaire du facteur de puissance avec l'augmentation de la température, atteignant des valeurs maximales de  $14.2 \times 10^{10}$ ,  $13.3 \times 10^{10}$  et  $16.26 \times 10^{10}$  ( $\text{W}/\text{mK}^2\text{s}$ ) à 1200 K pour les composés  $\text{CsGeF}_3$ ,  $\text{CsSnF}_3$  et  $\text{CsPbF}_3$ , respectivement.

Les matériaux thermoélectriques destinés à la production d'énergie électrique, au chauffage et au refroidissement peuvent être caractérisés par un facteur de mérite (ZT). Pour que les matériaux puissent être utilisés dans des dispositifs thermoélectriques, leur facteur de mérite ZT doit être proche de l'unité. Les résultats calculés du ZT pour les composés étudiés sont représentés dans la **Figure III.7(e)**. À température ambiante, les valeurs du ZT sont de 0.57, 0.56 et 0.63 pour  $\text{CsGeF}_3$ ,  $\text{CsSnF}_3$  et  $\text{CsPbF}_3$ , respectivement. Puis il augmente avec la température et présente une valeur de 0.71 pour le matériau  $\text{CsPbF}_3$  et de 0.69 pour le deux composés  $\text{CsGeF}_3$  et le  $\text{CsSnF}_3$  à 800 K. Ainsi, dans la région de haute température 800-1200 K, les matériaux étudiés ont des valeurs de figure de mérite significatives, proches de 0.70. Par conséquent, d'après tous les paramètres de transport étudiés, on constate que le  $\text{CsPbF}_3$  est plus favorable que le  $\text{CsSnF}_3$  et le  $\text{CsGeF}_3$  pour les applications thermoélectriques à température ambiante. En outre, tous les composés étudiés sont potentiellement favorables en tant que dispositifs thermoélectriques à haute température [800 K-1200 K].





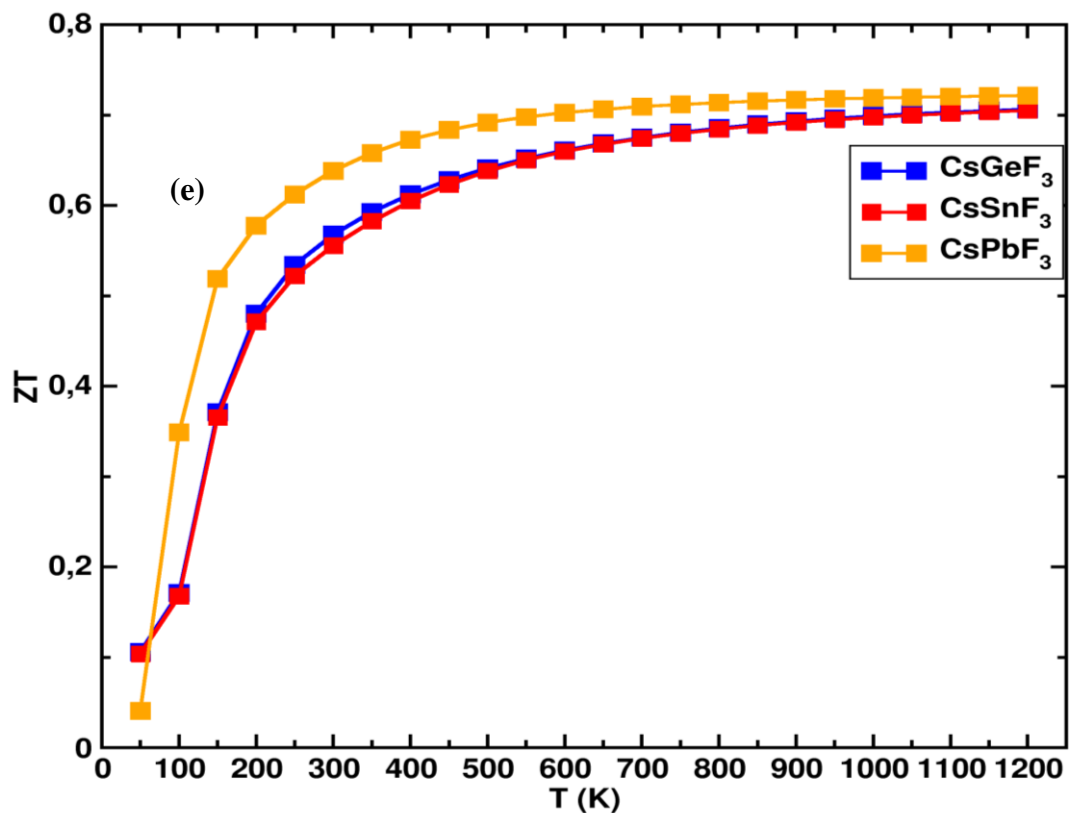
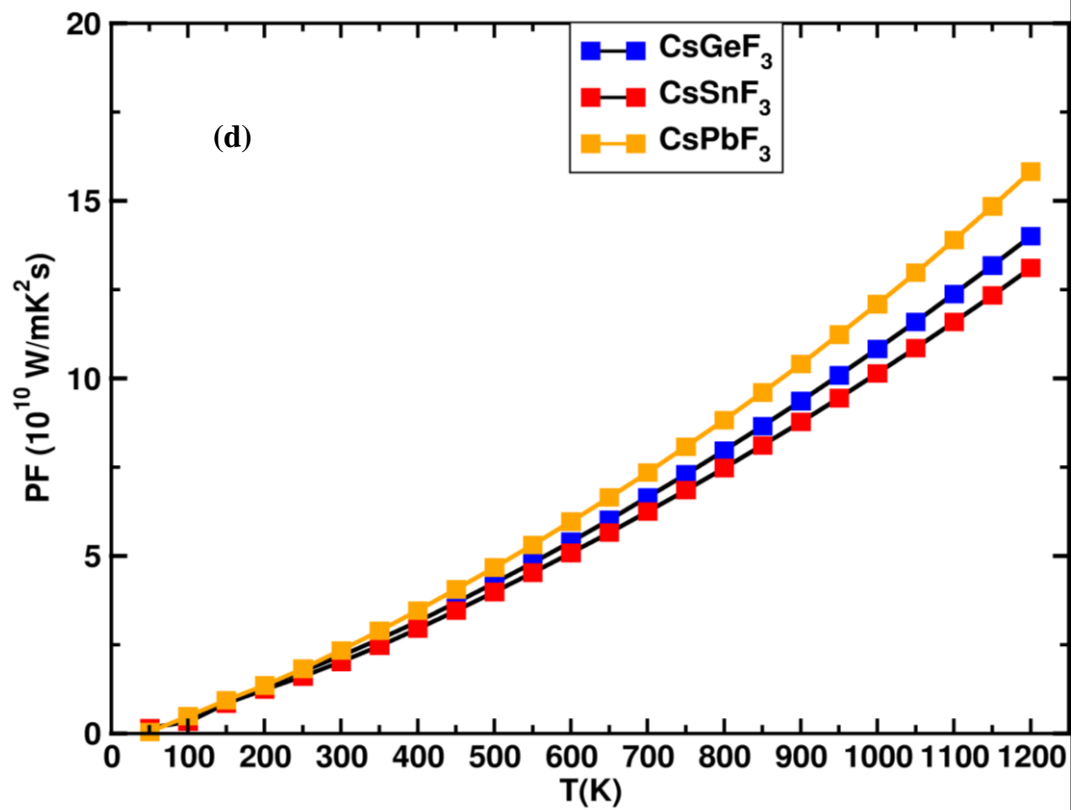


Figure III.7 : Paramètres thermoélectriques calculés en fonction de la température : (a) coefficient Seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique électronique, (d) facteur de puissance, (e) facteur de mérite ZT pour les semi-conducteurs CsGeF<sub>3</sub>, CsSnF<sub>3</sub> et CsPbF<sub>3</sub>.

### III. 4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des matériaux  $\text{CsGeF}_3$ ,  $\text{CsSnF}_3$  et  $\text{CsPbF}_3$  en phase cubique en utilisant la théorie DFT avec l'approximation GGA-PBE. Les résultats obtenus pour les paramètres de réseau sont en bon accord avec les travaux expérimentaux et théoriques. Le facteur de tolérance calculé ainsi que l'énergie de formation indiquent que les matériaux étudiés sont chimiquement stables dans une structure cristalline cubique. Les trois matériaux pérovskites étudiés ont montré une nature semi-conductrice avec une bande interdite directe située à la symétrie du point R. Les propriétés optiques ont montré une forte absorption dans les régions visibles pour les spectres de pérovskite  $\text{CsGeF}_3$  and  $\text{CsSnF}_3$ , mais tous les composés étudiés ont montré une forte absorption dans la gamme d'énergie UV. Cependant, l'absorption élevée, la faible réflectivité et la faible perte optique dans la région visible font que les matériaux étudiés conviennent aux applications photovoltaïques dans les cellules solaires tandem.

En ce qui concerne les propriétés thermoélectriques, on constate qu'à température ambiante, les valeurs correspondantes de la figure de mérite (ZT) sont de 0.56, 0.57 et 0.64 pour  $\text{CsGeF}_3$ ,  $\text{CsSnF}_3$  et  $\text{CsPbF}_3$ , respectivement. En outre, à  $T = 800$  K, les trois composés étudiés présentent des valeurs ZT considérables de l'ordre de 0.70. Par conséquent, la performance thermoélectrique de ces composés montre qu'ils sont également les mieux adaptés aux applications thermoélectriques à haute température autour de  $T = 800$  K.

**Chapitre IV : Etude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des pérovskites halogénées à base de Sn :  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$**

## IV. 1. Introduction

Au cours des dernières décennies, la science computationnelle des matériaux a connu une croissance énorme en raison de la disponibilité, de la puissance et du coût relativement faible des équipements de calcul à haute performance. Ainsi, les chercheurs se sont concentrés sur le développement de matériaux pour des applications technologiques, afin d'obtenir des rendements élevés à un coût de production raisonnable. À cette fin, de nombreux matériaux pérovskites ont été étudiés pour leurs propriétés physiques prometteuses. Parmi ces matériaux, on trouve les pérovskites halogénées de formule générale  $AMX_3$ , où A ( $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $CH_3NH_3^+$  et  $CH(NH_2)_2^+$ ) est un cation organique ou inorganique monovalent, M un métal divalent (typiquement  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  et  $Pb^{2+}$ ) et X un halogénure ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  et  $F^-$ ) [155-188]. Un certain nombre de technologies de conversion solaire ont démontré des moyens prometteurs de convertir l'énergie solaire en électricité, y compris les semi-conducteurs. Le photovoltaïque est une alternative propre et renouvelable aux ressources traditionnelles telles que le charbon et les combustibles fossiles, qui peut convertir l'énergie solaire en électricité grâce à l'effet photovoltaïque [224-226].

Les pérovskites d'halogénures inorganiques ont récemment attiré beaucoup d'attention en tant que candidats prometteurs pour les cellules solaires utilisées dans les dispositifs photovoltaïques, qui présentent une conversion élevée de la lumière du soleil en électricité [28, 195, 227-236]. En outre, les pérovskites d'halogénures organométalliques hybrides sont considérées comme les matériaux candidats les plus compétitifs pour les dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques [28, 97, 228, 237-247].

L'efficacité des matériaux des cellules solaires dépend de leur bande interdite optimale et de leur absorption optique élevée dans le domaine visible. Récemment, M. Roknuzzaman et ses collaborateurs [183] ont étudié les pérovskites cubiques inorganiques basées sur les halogénures métalliques  $CsBX_3$  ( $B = Sn, Ge$  ;  $X = I, Br, Cl$ ) en effectuant des calculs de premiers principes. Ces composés se sont avérés être des matériaux semi-conducteurs avec une énergie de bande interdite directe et ont également montré que ces matériaux ont une absorption optique élevée avec des applications potentielles dans les cellules solaires et d'autres dispositifs énergétiques optoélectroniques. En outre, M. Ahmad et son équipe [248] ont examiné les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux  $CsPbX_3$  (avec  $X=Cl, Br, I$ ) pour le stockage de l'énergie et les applications de cellules solaires hybrides. Ces propriétés ont montré que les matériaux  $CsPbX_3$  ( $X=Cl, Br, I$ ) conviennent parfaitement aux applications de

cellules solaires et de stockage d'énergie. D'autres travaux théoriques ont étudié l'effet de la correction du couplage spin-orbite (SOC) sur l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) de différents matériaux pérovskites solaires  $CsXCl_3$  ( $X = Sn, Pb$  ou  $Ge$ ) et ont conclu que l'effet (SOC) diminuait les valeurs de l'énergie  $E_g$  des trois matériaux pérovskites solaires étudiés [29].

En outre, J. Qian *et al.* [249] ont étudié de nombreuses pérovskites d'halogénures organiques ou inorganiques  $ABX_3$  (où  $A = (CH_3NH_3, CH(NH_2)_2, Cs$  ou  $Rb)$ ,  $B = (Pb, Sn, Ge)$ , et  $X = (I, Br, Cl, F)$ ), en utilisant la théorie DFT pour fournir une compréhension approfondie de la relation entre la structure la structure du matériau pérovskite à base d'halogénures et leurs propriétés photovoltaïques. Les résultats obtenus ont montré que le rendement théorique de conversion d'énergie des pérovskites  $Ge$  est proche de celui des pérovskites  $Pb$  et légèrement supérieur à celui des pérovskites  $Sn$ . En outre, M. M. Zaman *et al.* [250] ont étudié les propriétés structurales, morphologiques, électroniques et optoélectriques de l'iodure de plomb méthylammonium dopé au potassium (K)(MAPbI<sub>3</sub>), et leurs résultats montrent que les matériaux présentant une cristallinité améliorée, une faible résistance, une absorption accrue, une meilleure stabilité et des bandes interdites optimales conviennent aux applications des cellules solaires. D'autre part, N. Gopinathan *et ses collaborateurs* [251] ont étudié expérimentalement des pérovskites sans plomb basées sur le tri-chlorure de méthylammonium-étain ( $CH_3NH_3SnCl_3$ ), préparées à l'aide de deux solvants mélangés DMF : DMSO et DMF : ACN, afin d'analyser les propriétés optiques.

En ce qui concerne les propriétés de transport thermoélectriques, la thermoélectricité est l'une des sources d'énergie les plus prometteuses dans le domaine des énergies renouvelables. Cette source d'énergie présente de nombreux avantages, tels que la non-toxicité, l'absence de bruit, l'absence de résidus d'écoulement, la durabilité, etc. En outre, elle est principalement basée sur l'effet Seebeck, dans lequel le gradient de température est directement transformé en électricité [252, 253]. Un générateur thermoélectrique ne peut produire de l'énergie électrique à partir d'un gradient de température que si le matériau possède un facteur de mérite ( $ZT$ ) proche de l'unité. Par conséquent, pour identifier un matériau avec un  $ZT$  plus élevé (proche de l'unité), le coefficient Seebeck ( $S$ ) et la conductivité électrique ( $\sigma$ ) doivent être élevés, et la conductivité thermique électronique ( $k_e$ ) doit être plus faible [254]. De nombreux travaux de recherche montrent que les semi-conducteurs à bande interdite présentant un coefficient Seebeck élevé et un facteur de puissance thermoélectrique élevé constituent un bon choix pour les applications thermoélectriques [173, 190, 191, 255-258].

Dans le cadre de notre travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des pérovskites halogénées  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  en utilisant la méthode DFT avec l'approximation GGA-PBE telle qu'elle est mise en œuvre dans le code ABINIT. Par ailleurs, la théorie semi-classique de Boltzmann, mise en œuvre dans le programme BoltzTraP, est utilisée pour calculer les propriétés thermoélectriques des matériaux étudiés.

Cette étude est organisée comme suit : La section. 2 décrit la méthode de calcul utilisée. Dans la section. 3, les résultats des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques sont présentés et discutés. Enfin, les conclusions de ce travail sont données dans la section. 4.

## IV. 2. Détails de calcul

Dans ce travail, les simulations des propriétés structurales, électroniques et optiques des pérovskites  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  sont mis en œuvre dans le code ABINIT [196, 147, 148] basé sur la méthode DFT [131, 135]. En outre, l'approche GGA développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [138] a été appliquée pour décrire l'effet d'échange et de corrélation. Ainsi, l'énergie de coupure de 490 eV a été utilisée pour définir la séparation des états de valence et de cœur, et  $10 \times 10 \times 10$  k-points de la grille ont été utilisés pour échantillonner la première zone de Brillouin.

Les calculs des propriétés de transport électronique ont été basés sur la théorie du transport de Boltzmann en appliquant l'approximation du temps de relaxation constant [152-154], tel qu'implémenté dans le programme BoltzTraP [200]. Ces calculs thermoélectriques ont été effectués sur la base de nos calculs de premier principe.

## IV. 3. Résultats et discussions

### IV. 3. 1. Propriétés structurales

Les matériaux pérovskites chlorurées  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  présentent une structure cubique idéale avec le groupe spatial Pm-3m (221). La structure cristalline a été visualisée à l'aide du logiciel Vesta [201]. Comme le montre la **figure IV.1**, le réseau unitaire de chacun des deux matériaux étudiés est composée de cinq atomes, le cation initial (Cs/ $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) est positionné aux coordonnées de Wyckoff 1a (0,0,0), le cation alcalin Sn est situé au site de Wyckoff 1b de (1/2, 1/2, 1/2), tandis que les anions Cl non métalliques sont placés aux positions de Wyckoff 3c de (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2) et (1/2,1/2,0). La **figure IV.2** montre la

courbe de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire  $V(\text{Å}^3)$  pour les deux matériaux étudiés. Les paramètres du réseau d'équilibre des composés  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  ont été calculés en optimisant l'énergie totale par rapport au volume de la maille élémentaire. En effet, le minimum de l'énergie totale est approximativement situé à la valeur du volume de  $179.41 \text{ Å}^3$  et  $206.43 \text{ Å}^3$  qui correspondent à la valeur du paramètre de réseau de  $5.64 \text{ Å}$  et  $5.91 \text{ Å}$  pour  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ , respectivement. Comme le montre le **tableau IV.1**, nos valeurs du paramètre de réseau calculées sont en bon accord avec les calculs théoriques [106, 248, 259-261] et expérimentaux [106, 262-263] précédents.

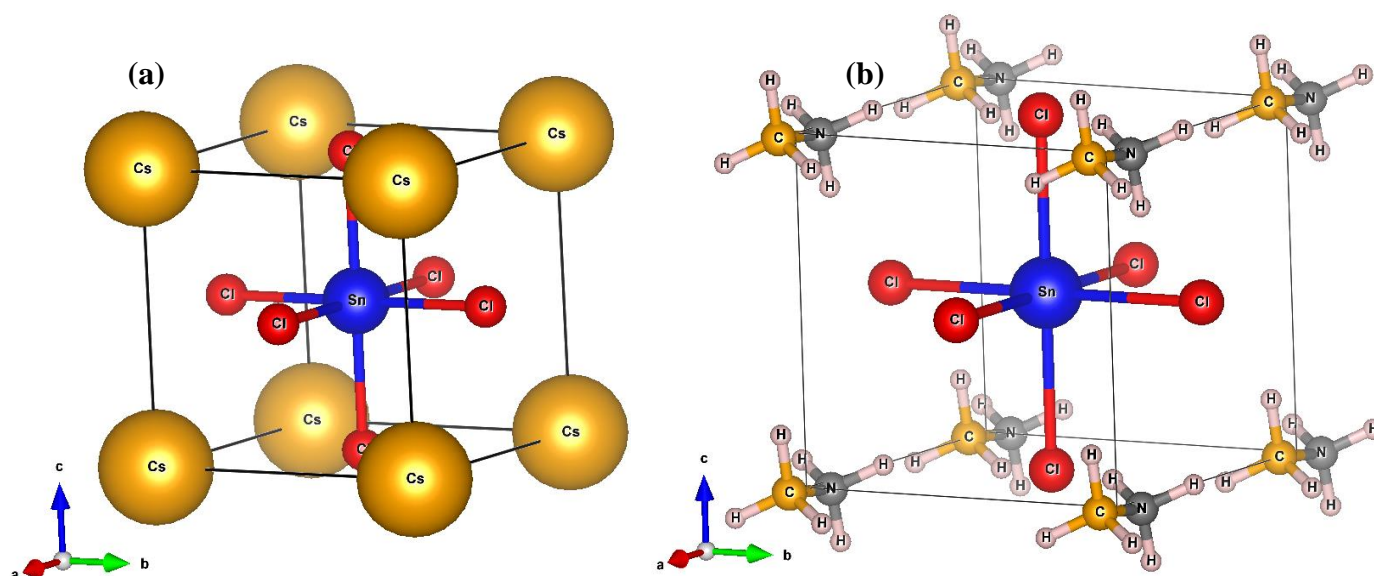


Figure IV.1 : Structures cristallines pour (a) la pérovskite inorganique  $\text{CsSnCl}_3$  et (b) la pérovskite organique-inorganique  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  obtenues avec le logiciel Vesta [201].

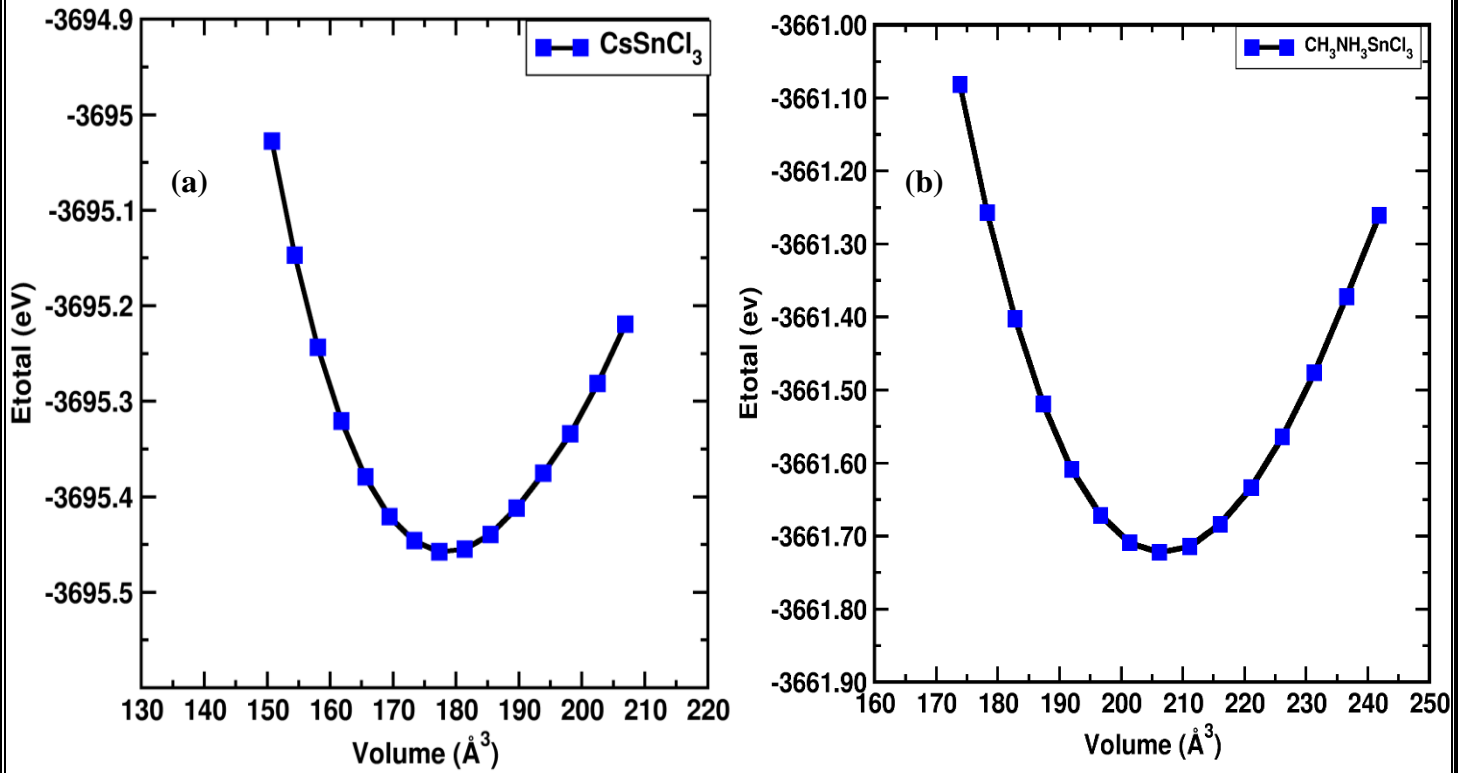


Figure IV.2 : Énergie totale calculée en fonction du volume de la maille élémentaire pour (a) la pérovskite inorganique  $\text{CsSnCl}_3$  et (b) la pérovskite organique-inorganique  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ .

Tableau IV.1 : Constantes de réseau optimisées de la cellule unitaire  $a$  (Å) pour  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ , comparées aux travaux théoriques et expérimentaux.

Matériau	Ce travail	Autres travaux théoriques	Travaux expérimentaux
$\text{CsSnCl}_3$	5.64	5.61 [248], 5.63 [259] 5.69 [260]	5.61 [106], 5.56 [262]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$	5.91	5.90 [261], 5.88 [106]	5.76 [263]

Il est important de calculer le facteur de tolérance "t" et le facteur octaédrique "μ" pour les structures pérovskites afin de confirmer la stabilité géométrique des matériaux étudiés. Ces paramètres d'une structure pérovskite  $\text{ABX}_3$  peuvent être calculés en utilisant en utilisant la méthode des rayons ioniques selon les équations suivantes :

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{r_A + r_X}{r_B + r_X} \right) \quad (\text{III.1})$$

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (\text{VI.1})$$

Où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$  sont les rayons ioniques des ions A, B et X respectivement. Les valeurs du facteur de tolérance et du facteur octaédrique pour les matériaux étudiés sont énumérées dans le VI.2. Comme le montre ce tableau, le facteur de tolérance calculé se situe entre 0.80 et 1.00 ainsi que le facteur octaédrique se situe entre 0.40 et 0.8, ce qui signifie que les deux composés peuvent être stabilisés dans une structure cubique.

Tableau IV.2: Facteur de tolérance ( $t$ ) et le facteur octaédrique ( $\mu$ ) des composés  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ .

Matériau	$\text{CsSnCl}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$
Facteur de tolérance	0.822	0.939
Facteur octaédrique	0.641	0.641

### IV. 3. 2. Propriétés électroniques

La nature semi-conductrice des pérovskites d'halogénure  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  a été mieux comprise en étudiant la densité d'états (DOS), en utilisant l'approche GGA-PBE. La **figure VI.3** montre la densité totale d'états (TDOS) et la densité partielle d'états (PDOS) des deux pérovskites étudiées. Cette figure montre clairement que les matériaux  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  sont des semi-conducteurs non magnétiques, ce qui se justifie par la bande interdite qui sépare la bande de valence de la bande de conduction et par la symétrie entre les spins minoritaires et majoritaires dans les densités d'états totales et partielles. La **figure IV. 3(a)**, qui montre les densités d'états totales et partielles du matériau  $\text{CsSnCl}_3$ , indique que la bande de valence maximale (BVM) provient de l'hybridation des états Sn-s avec une contribution mineure des orbitales Sn-p et Cl-p. En revanche, la bande de conduction minimale (BCM) résulte principalement des orbitales Sn-p, avec une petite contribution des états Sn-s et Cl-p.

La **figure IV. 3(b)** montre une représentation graphique des résultats obtenus pour les densités d'état totale et partielle du composé  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ . Cette figure montre que la BVM est principalement due aux orbitales Sn-s avec une contribution des états Cl-p et  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ , tandis que la BCM est principalement dominée par les états électroniques Sn-p avec une faible contribution des orbitales Cl-p et Cl-s.

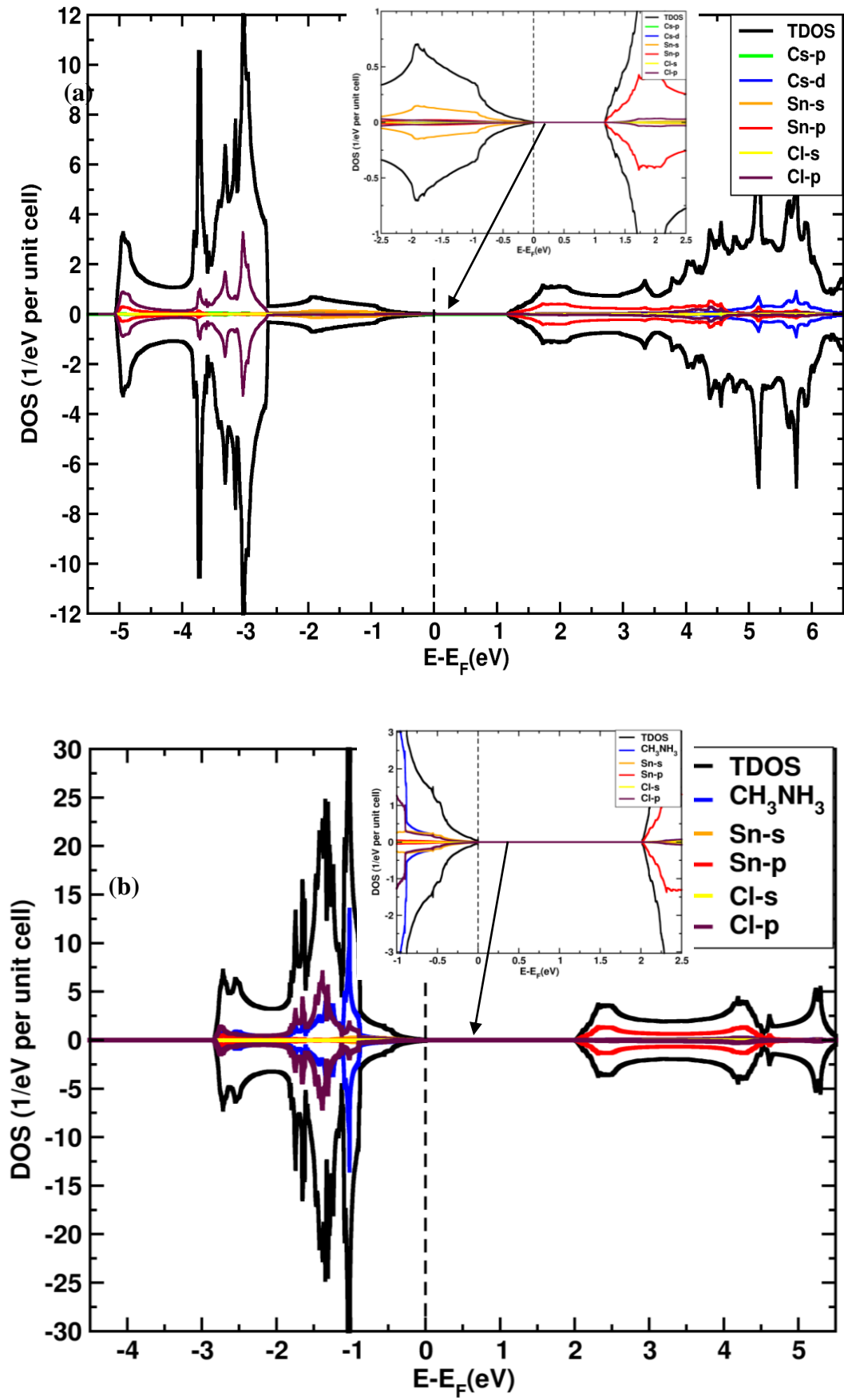
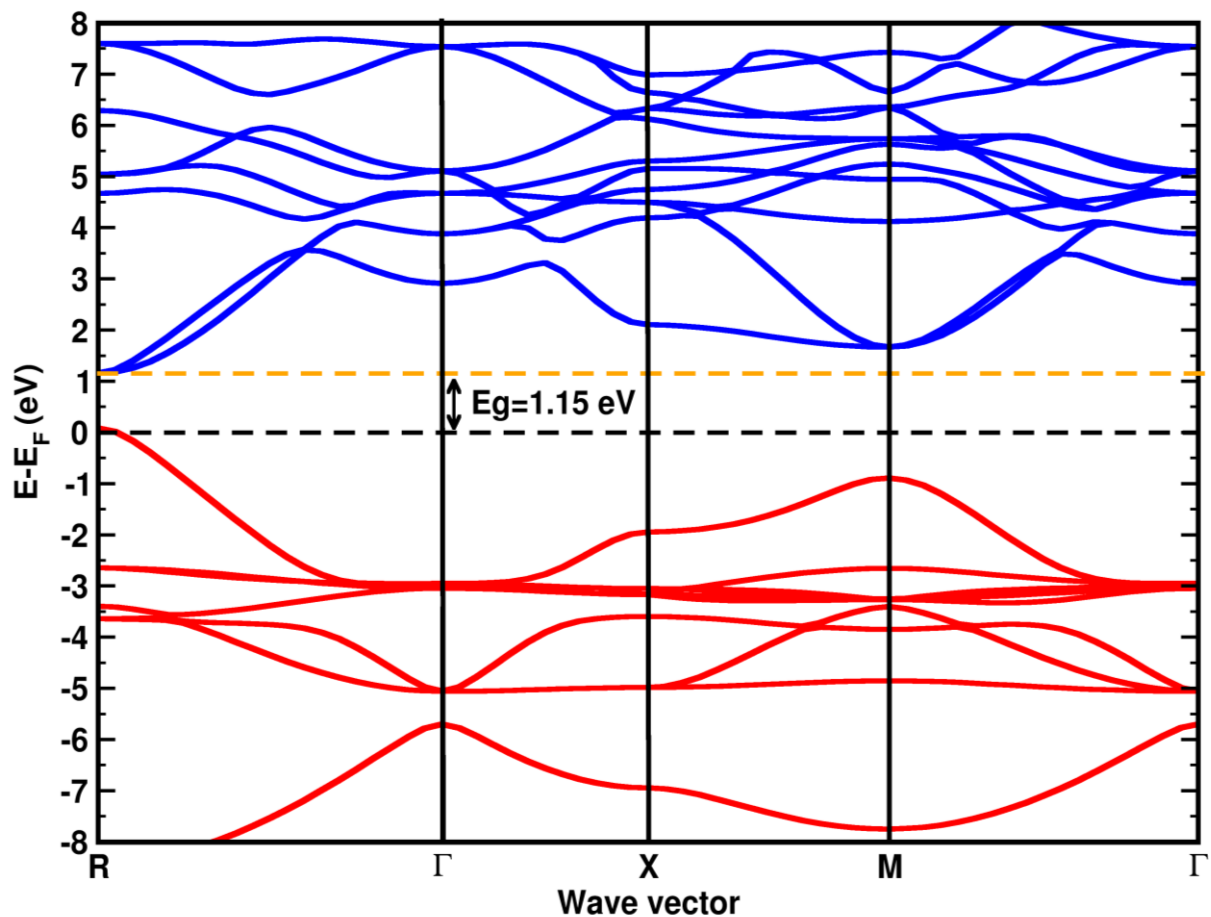


Figure IV.3 : Densité d'états calculée pour (a) la pérovskite inorganiques  $\text{CsSnCl}_3$  et (b) la pérovskite organiques-inorganiques  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ .

Comme illustré dans la **Figure IV.4**, les structures de bandes des matériaux  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  ont été calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE. Ainsi, les valeurs de la bande interdite obtenues sont de 1.15 eV et 1.98 eV, respectivement, au même point de la zone de Brillouin, qui correspond à R pour  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ . Cela indique que ces deux pérovskites étudiées ont un caractère semi-conducteur à gap direct. Les résultats de ces bandes interdites pour les pérovskites étudiées sont mentionnés dans le **tableau IV.2**. Il est clairement noté que les résultats obtenus des bandes interdites sont compatibles avec d'autres études théoriques [259, 260, 263, 264], tandis qu'elles sous-estiment les valeurs calculées expérimentalement [263, 265] (voir le **tableau IV.2**).



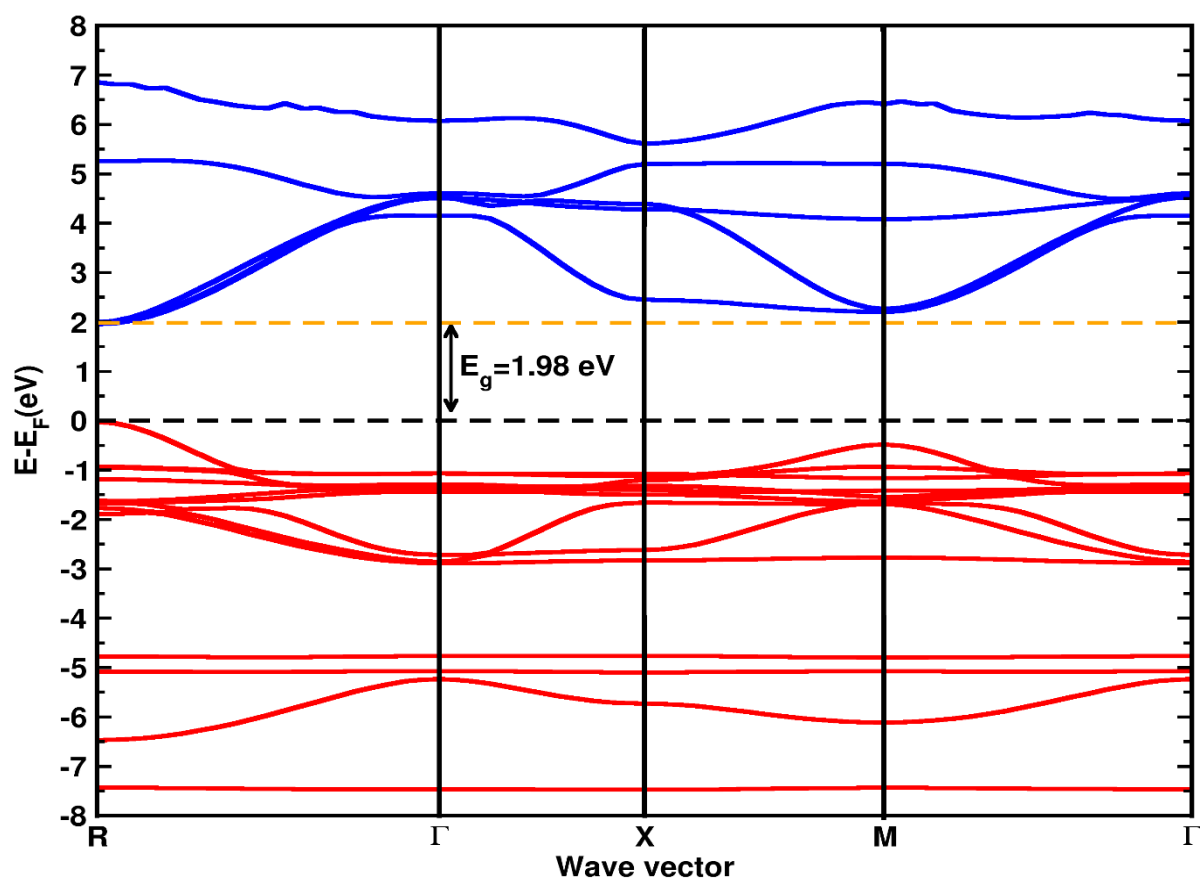


Figure IV.4 : Structure de bande électronique calculée des matériaux étudiés : (a) CsSnCl<sub>3</sub> et (b) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub>.

Tableau IV.3 : Énergie de la bande interdite calculée  $E_g$ (eV) pour CsSnCl<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub>

Matériau	Notre travail (eV)	Autres travaux théoriques (eV)	Travaux expérimentaux (eV)
CsSnCl <sub>3</sub>	1.15	1.28 [259]	2.80 [265]
		1.19 [260]	
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> SnCl <sub>3</sub>	1.98	1.83 [264]	3.69 [263]
		1.94 [263]	

### IV. 3. 3. Propriétés optiques

Dans cette section, la réponse d'un matériau solide à un champ électromagnétique externe appliqué est mesurée en termes de constante diélectrique complexe :

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{\varepsilon}_1(\boldsymbol{\omega}) + i\boldsymbol{\varepsilon}_2(\boldsymbol{\omega}) \quad (\text{IV.2})$$

Où  $\boldsymbol{\varepsilon}_1(\boldsymbol{\omega})$  et  $\boldsymbol{\varepsilon}_2(\boldsymbol{\omega})$  sont respectivement la composante réelle et la composante imaginaire de la constante diélectrique  $\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\omega})$ . La constante réelle  $\boldsymbol{\varepsilon}_1(\boldsymbol{\omega})$  est liée à la dispersion et à la polarisation des radiations électromagnétiques et constante imaginaire  $\boldsymbol{\varepsilon}_2(\boldsymbol{\omega})$  représente l'absorption de la lumière par le matériau. Ces constantes diélectriques ont été calculées en utilisant les expressions données dans la référence [219].

Les valeurs calculées de la constant réelle  $\boldsymbol{\varepsilon}_1(\boldsymbol{\omega})$  et la constant imaginaire  $\boldsymbol{\varepsilon}_2(\boldsymbol{\omega})$  de la fonction diélectrique pour les pérovskites cubiques  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{SnCl}_3$  sont représentées en fonction de l'énergie des photons dans la **Figure IV.5**. La **Figure IV.5(a)**, qui présente les spectres de la partie réelle  $\boldsymbol{\varepsilon}_1(\boldsymbol{\omega})$  pour les matériaux étudiés, montre que les valeurs statiques de la constante diélectrique réelle pour les matériaux  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  sont respectivement de 4.86 et 3.02. Nous avons également constaté que  $\boldsymbol{\varepsilon}_1(\boldsymbol{\omega})$  atteint des valeurs maximales de polarisation de 6.45 pour  $\text{CsSnCl}_3$  à 2.18 eV et de 4.76 pour  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  à 2.36 eV. Au-delà de la résonance à des énergies élevées, les spectres  $\boldsymbol{\varepsilon}_1(\boldsymbol{\omega})$  diminuent jusqu'à atteindre des valeurs négatives à 14.5 eV et 4.6 eV pour  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ , respectivement. Cela signifie que la lumière arrivant à la surface du matériau est réfléchie, de sorte que les matériaux étudiés présentent un comportement métallique dans la région où les courbes de la partie réelle atteignent des valeurs négatives.

La **Figure IV.5 (b)** montre les courbes de constante diélectrique imaginaire  $\boldsymbol{\varepsilon}_2(\boldsymbol{\omega})$  pour  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ . Cette figure montre que ces composés présentent des pics élevés dans la région de l'énergie visible, ce qui implique un taux d'absorption élevé de ces matériaux dans la gamme des basses énergies. En outre, nous pouvons voir que les points critiques sont déplacés vers une énergie plus basse lorsque l'on passe du cation  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  à Cs. L'énergie de seuil révélée par la partie imaginaire  $\boldsymbol{\varepsilon}_2(\boldsymbol{\omega})$  se situent à environ 1.06 eV et 1.95 eV pour  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ , respectivement. Ces valeurs sont très proches de la bande interdite, qui est de 1.15 et 1.98 eV pour  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  et  $\text{CsSnCl}_3$ , respectivement.

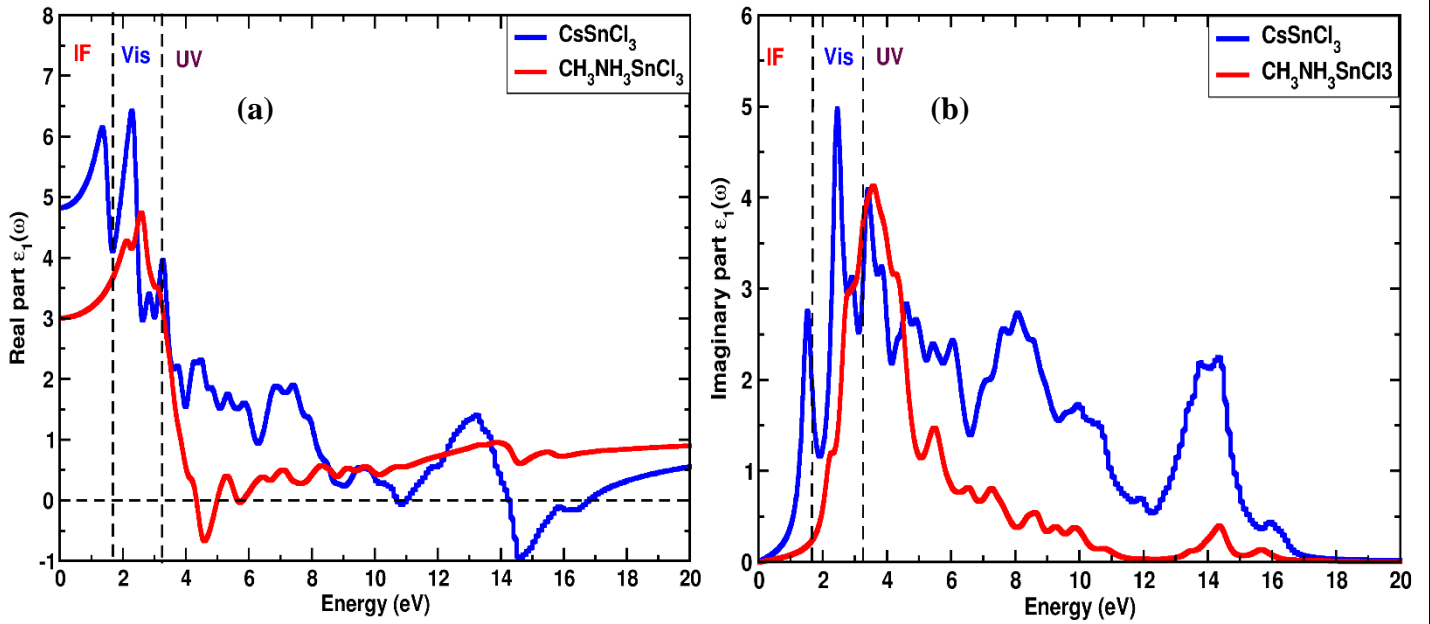


Figure IV.5 : (a) composante réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et (b) composant imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique calculée pour la pérovskite inorganiques  $\text{CsSnCl}_3$  et la pérovskite organiques-inorganiques  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ .

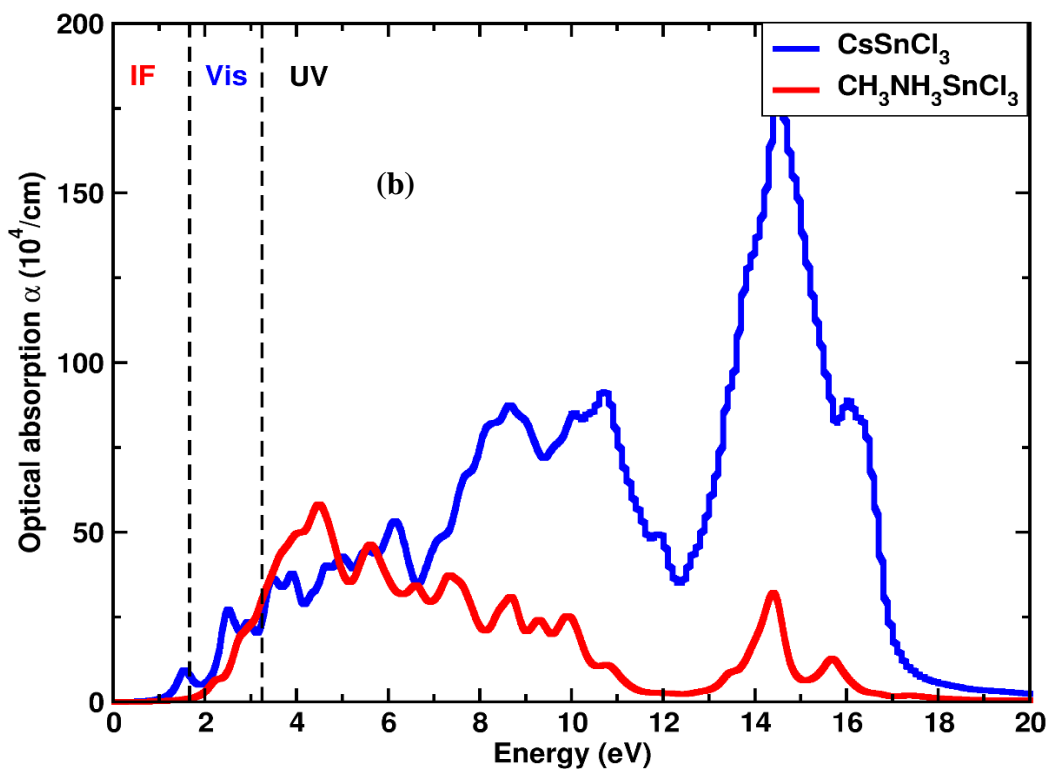
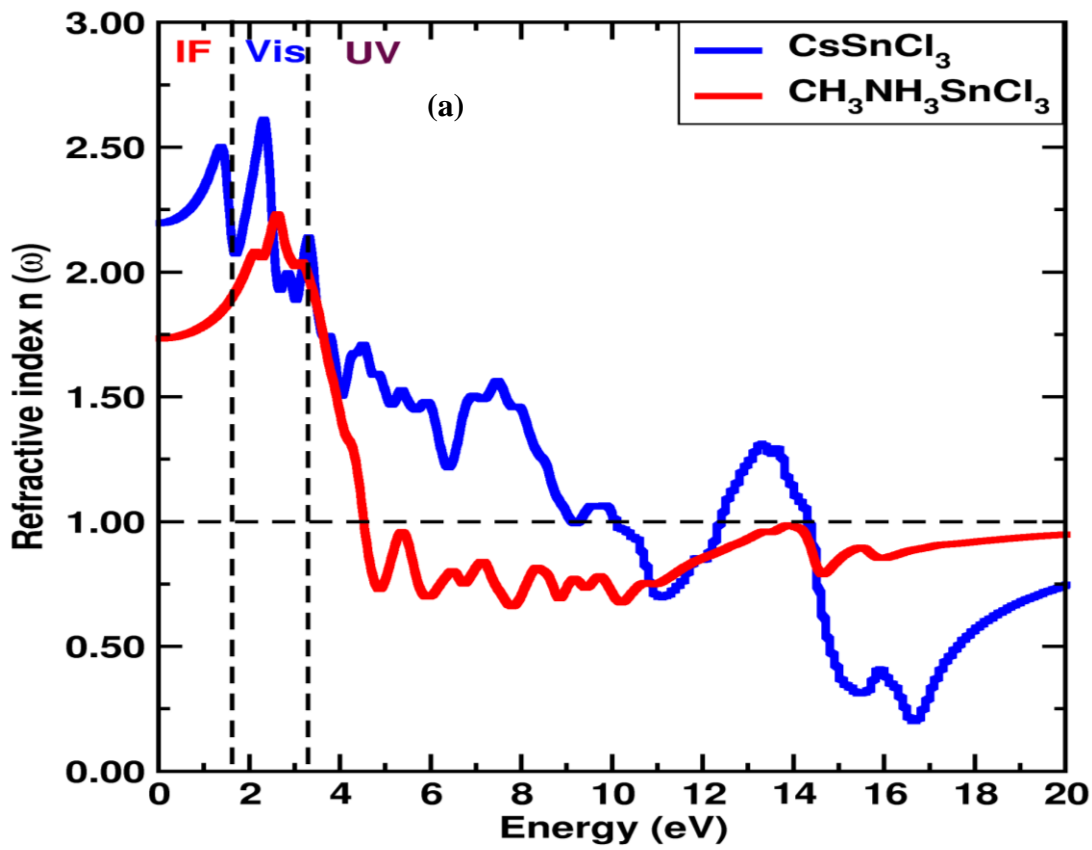
D'autres paramètres optiques importants tels que l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$ , la conductivité optique  $\sigma(\omega)$  et fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  ont été extraits des constantes diélectriques réelle et imaginaire  $\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  [265, 266]. Les résultats obtenus pour ces paramètres optiques sont présentés dans la **Figure VI.6 (a-e)**. La **Figure VI.6(a)**, qui illustre l'indice de réfraction calculé, montre que l'indice de réfraction statique  $n(\omega)$  a des valeurs de 2.20 et 1.74 pour  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_3\text{SnCl}_3$ , respectivement. Nous notons que les valeurs de l'indice de réfraction statique ( $n(0)$ ) peuvent être liées à la constante diélectrique statique ( $\epsilon_1(0)$ ) avec la formule  $n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$ , voir le **tableau IV.4**. En outre, nous remarquons également que les courbes d'indice de réfraction atteignent des valeurs positives inférieures à 1 après avoir atteint les pics. Cela signifie que les matériaux étudiés sont supraluminiques dans la région (UV) dans laquelle les courbes  $n(\omega)$  reprennent des valeurs inférieures à l'unité. Cela implique apparemment que la vitesse des photons incidents ( $V_p$ ) est supérieure à celle de propagation de la lumière dans l'espace libre (C).

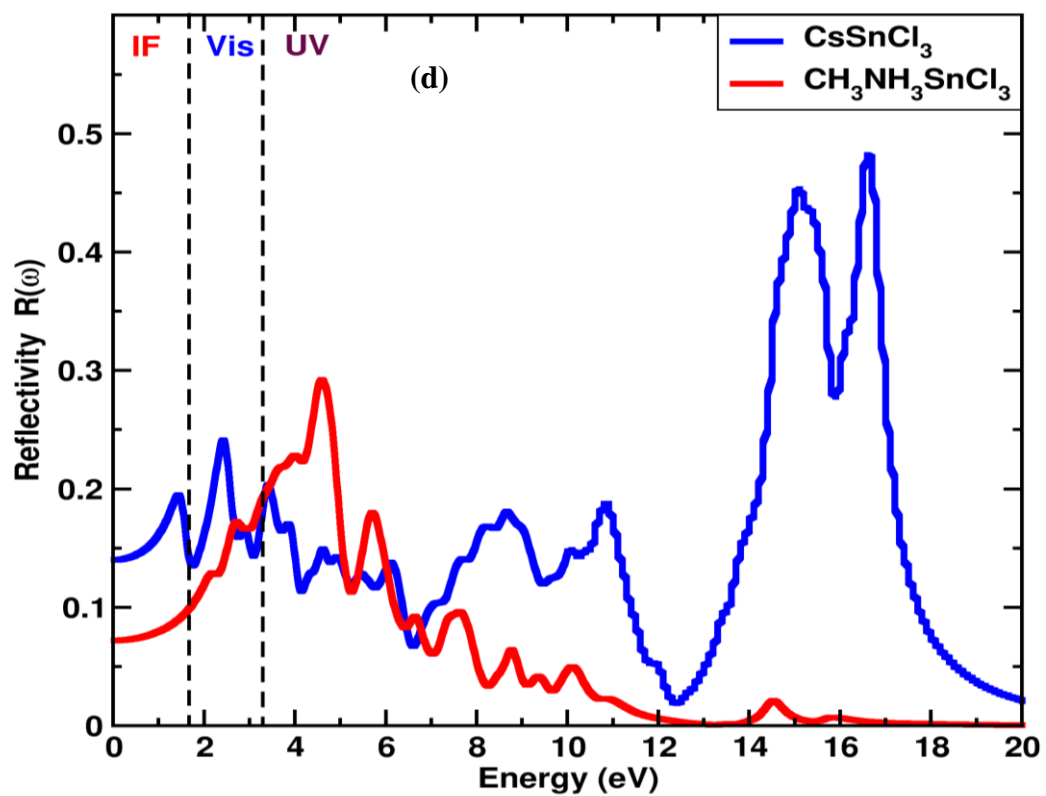
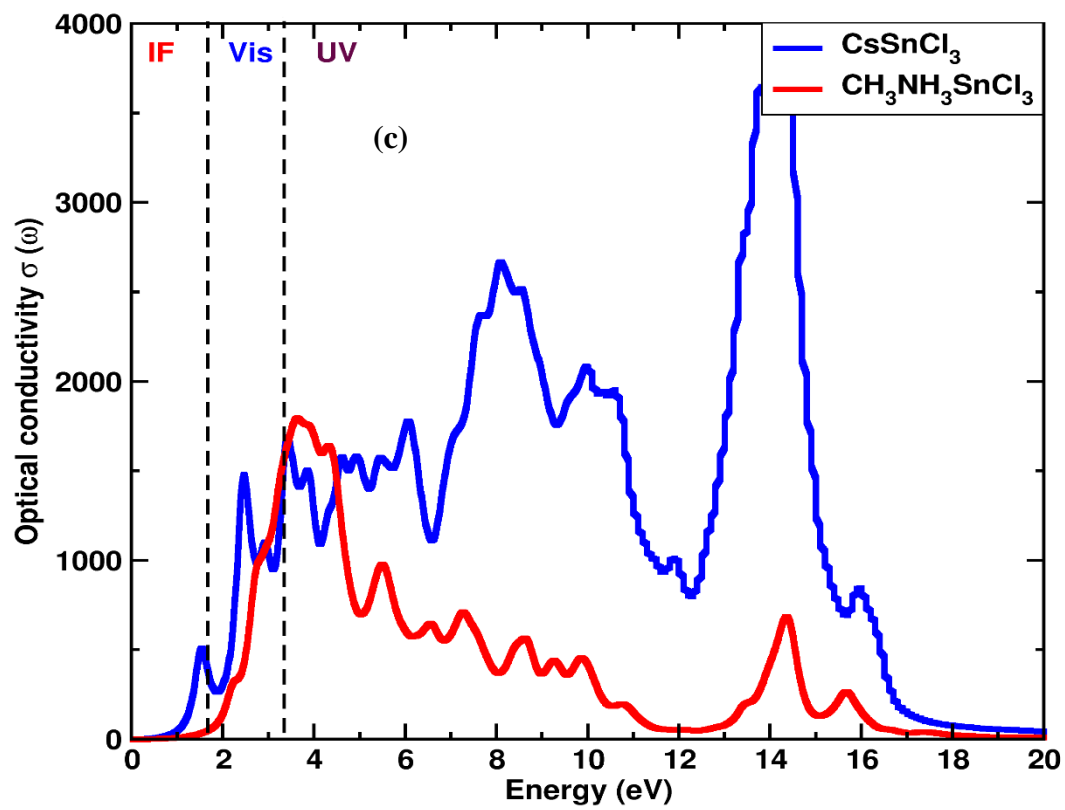
La **figure VI. 6(b)** montre le spectre de l'absorption optique  $\alpha(\omega)$  variant avec l'énergie du photon. On sait que ce paramètre ( $\alpha(\omega)$ ) est lié à la composante imaginaire de la fonction diélectrique ( $\epsilon_2(\omega)$ ), ce qui explique l'atténuation de la lumière incidente dans les matériaux.

Comme le montre la figure 6(b), les deux matériaux étudiés ont un coefficient d'absorption important (de l'ordre de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) dans la région visible. Néanmoins, ces résultats sont en concordance avec les études théoriques précédentes [239, 260]. Nous constatons également que les spectres d'absorption optique commencent à augmenter à des valeurs d'énergie correspondant aux bandes interdites des matériaux. Ces valeurs sont de 1.17 eV et 1.99 eV pour  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_3\text{SnCl}_3$ , respectivement.

Le spectre de la conductivité optique des matériaux  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_3\text{SnCl}_3$  est illustré à la **figure VI.6(c)**. D'après les spectres  $\sigma(\omega)$ , on observe que la conductivité optique a le même comportement que l'absorption et la partie imaginaire, elle commence également autour des valeurs correspondant aux valeurs de la bande interdite. En outre, il est clairement démontré que la conductivité optique est significative dans la gamme de la lumière visible de la lumière visible pour les deux matériaux étudiés. En outre, on a constaté que  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  avait une conductivité optique plus élevée que  $\text{CsSnCl}_3$  dans le spectre de la lumière visible.

En outre, la réflectivité optique des composés pérovskites étudiées est illustré à la **figure VI.6(d)**. Dans cette figure, nous pouvons noter que la valeur de réflectivité statique est de 14 % et 7 % pour  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_3\text{SnCl}_3$ , respectivement. En outre, les spectres de la réflectivité (**Figure IV.6(d)**) et de la partie réelle (**Figure IV.5(a)**) montrent clairement que lorsque la partie réelle reprend des valeurs négatives, la réflectivité reprend des pics élevés. La fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  est également calculée et présentée à la **Figure IV.6(e)**. Cette figure montre que la perte d'énergie  $L(\omega)$  est presque nulle dans la gamme d'énergie visible pour les deux matériaux étudiés, puis commence à augmenter à haute énergie. Par conséquent, l'analyse du comportement optique des matériaux étudiés montre qu'ils présentent une faible perte d'énergie, une réflectivité minimale et une forte absorption optique dans la gamme du spectre visible, ce qui en fait des matériaux potentiels pour les dispositifs optoélectroniques.





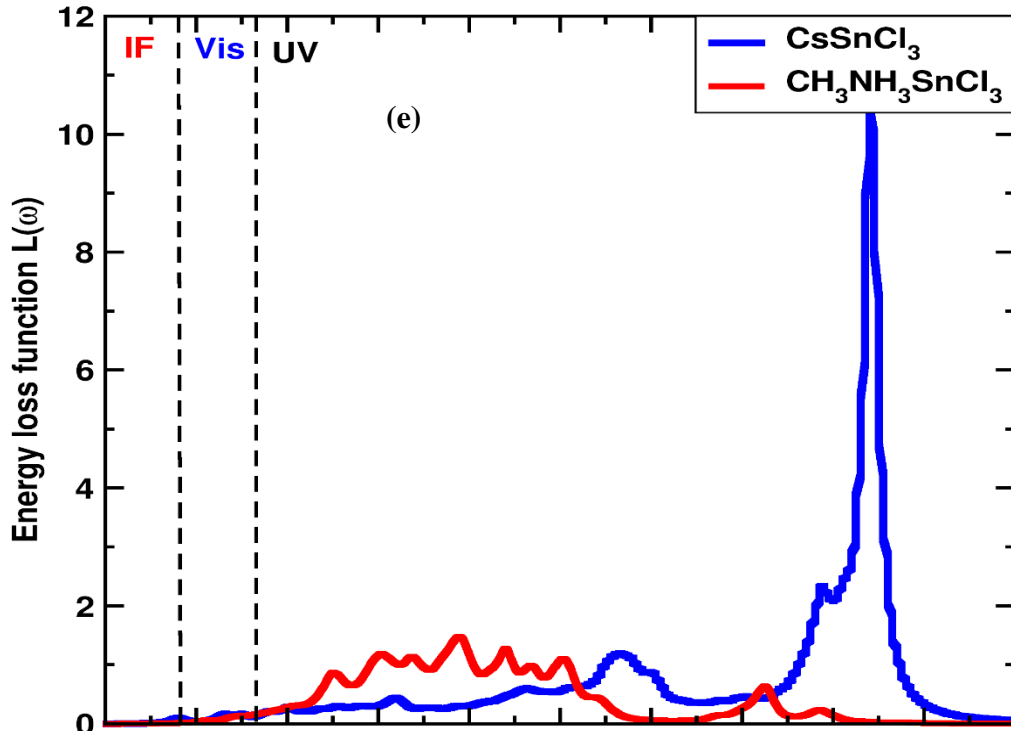


Figure IV. 6 : (a) L'indice de réfraction  $n(\omega)$ , (b) l'absorption optique  $\alpha(\omega)$ , (c) la conductivité optique  $\sigma(\omega)$ , (d) la réflectivité  $R(\omega)$  et (e) la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  calculés en fonction de l'énergie des photons.

Tableau IV.4 : Valeurs de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$ , de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et de la réflectivité  $R(\omega)$ , calculées à  $\omega=0$  pour les matériaux  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ .

Pérovskite	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0) \%$
$\text{CsSnCl}_3$	4.86	2.20	14
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$	3.02	1.74	7

### IV. 3. 4. Propriétés thermoélectriques

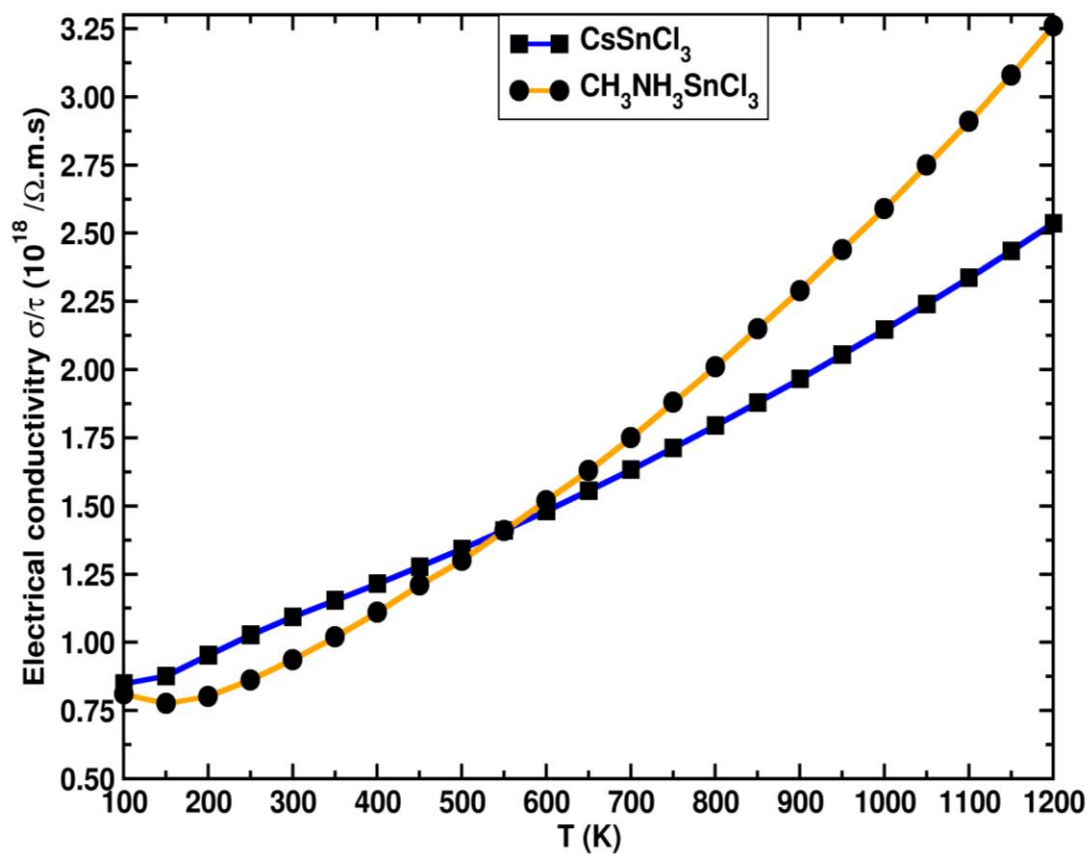
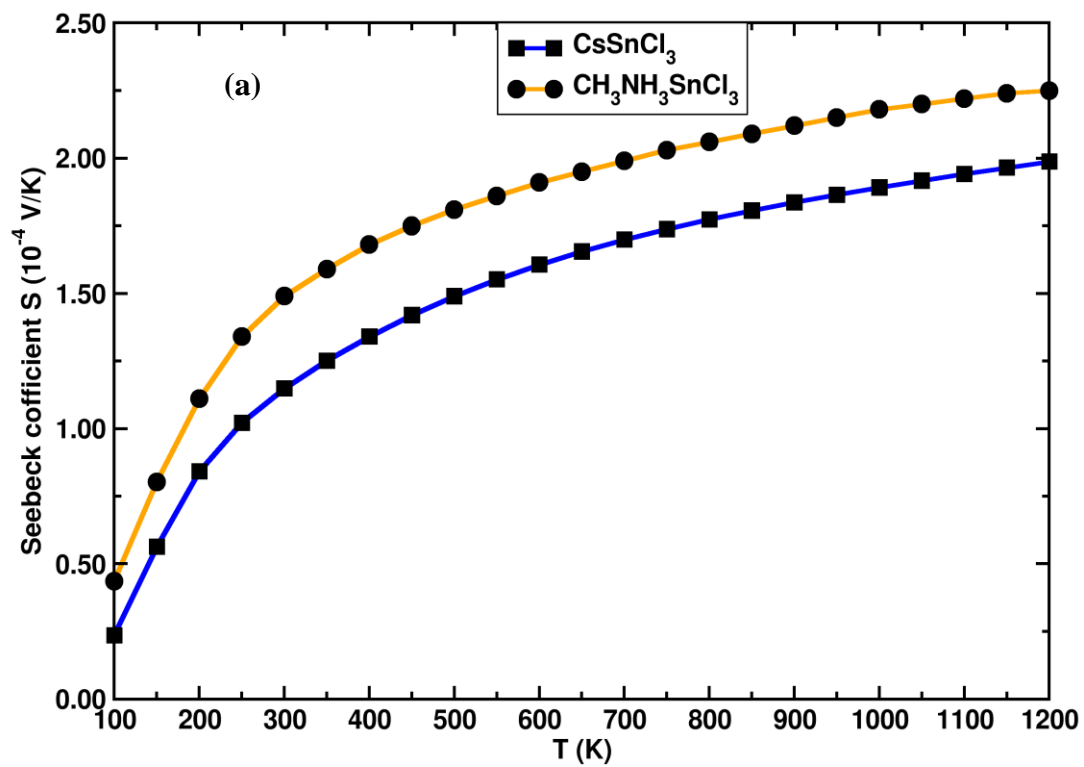
En combinant la méthode DFT telle qu'elle est mise en œuvre dans le code ABINIT et la théorie semi-classique de Boltzmann telle qu'elle est incorporée dans le code BoltzTraP, nous avons calculé les paramètres thermoélectriques à l'aide des expressions semi-classiques de Boltzman [152, 153, 267]. Les résultats obtenus concernant paramètres de transport thermoélectrique, tels que le coefficient Seebeck ( $S$ ), la conductivité thermique électronique par temps de relaxation ( $k/\tau$ ), la conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ), le facteur

de puissance (PF) ainsi que le facteur de mérite (ZT) sont tracés en fonction de la température dans la **Figure IV.7 (a-c)** et **Figure IV. 8 (a-b)**.

Comme le montre la **Figure IV.7(a)**, les valeurs positives du coefficient Seebeck (S) pour les deux matériaux étudiés indiquent que ces matériaux possèdent un comportement de semi-conducteur de type p. Dans cette figure, nous observons également que le coefficient Seebeck augmente de façon logarithmique avec la température pour atteindre des valeurs significatives à haute température. En outre, il apparaît clairement que le matériau  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  présente un coefficient Seebeck significatif par rapport au composé  $\text{CsSnCl}_3$ . Les valeurs plus élevées du coefficient Seebeck obtenues pour les deux matériaux peuvent s'expliquer par la mobilité élevée des porteurs de charge [268-270].

La conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) est un paramètre décrivant la capacité d'un matériau à permettre aux charges électriques de se déplacer librement. La **Figure IV.7(b)** expose l'effet de la température sur la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) pour les composés  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  et  $\text{CsSnCl}_3$ . Sur cette figure, on observe que la conductivité électrique augmente avec la température pour atteindre des valeurs significatives à haute température. Cette proportionnalité de la conductivité électrique avec la température révèle que les concentrations de porteurs de charges sont plus élevées et signifie que les électrons sont thermiquement excités vers les bandes de conduction.

La conductivité thermique ( $k/\tau$ ) est une grandeur physique caractérisant la capacité d'un matériau à diffuser la chaleur. La **Figure IV.7(c)** montre la conductivité thermique électronique ( $k/\tau$ ) des pérovskites  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  en fonction de la température. Dans cette figure, il est clairement constaté que la conductivité thermique électronique commence à partir de 0 à basse température (100 K), puis augmente avec la température jusqu'à ce qu'elle atteigne des valeurs élevées à haute température. À 800 K, la valeur  $k/\tau$  pour  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  et  $\text{CsSnCl}_3$  est respectivement de  $0.738 \times 10^{14}$  et  $1.041 \times 10^{14}$  W/mKs. La valeur élevée de  $k/\tau$  pour  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  par rapport à  $\text{CsSnCl}_3$  semble s'expliquer par un plus grand nombre de collisions thermiques en raison du rayon ionique plus large du cation  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ . Les résultats obtenus pour le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) et la conductivité thermique électronique ( $k/\tau$ ) sont résumés dans le **tableau IV.5**.



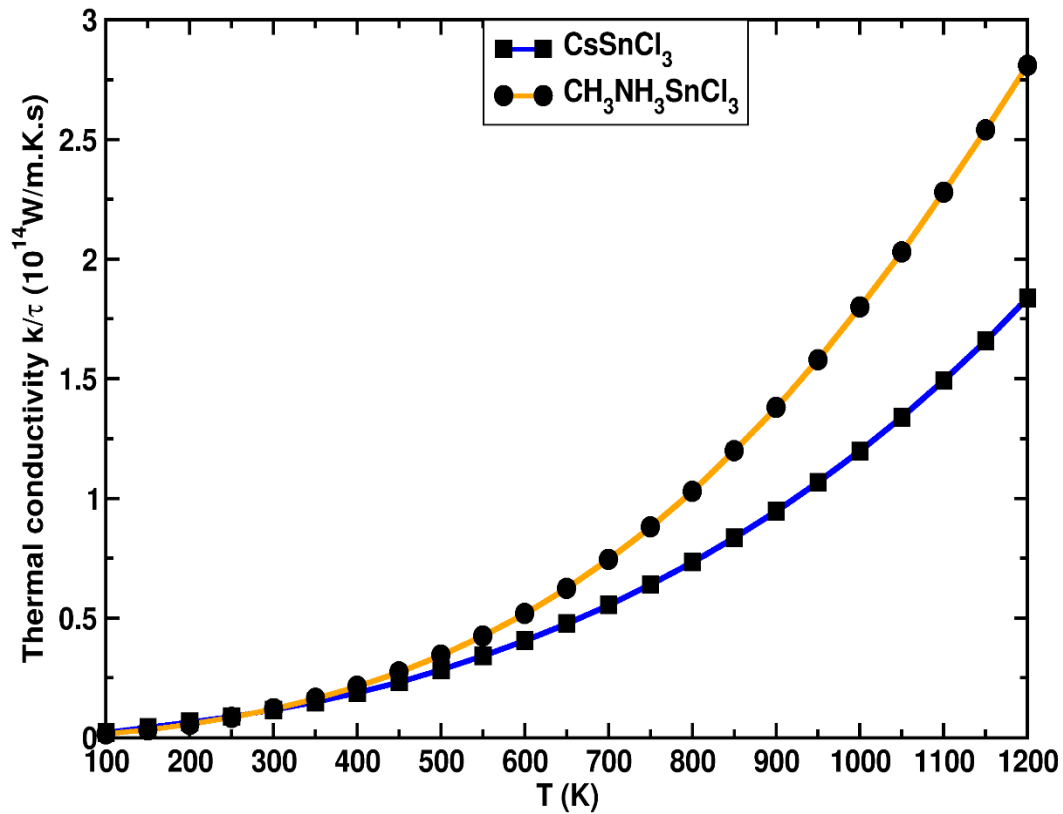


Figure IV.7 : Conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ), conductivité thermique électronique ( $k/\tau$ ) et coefficient Seebeck ( $S$ ) calculés pour la pérovskite inorganique  $\text{CsSnCl}_3$  et la pérovskite organique-inorganique  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ .

Le facteur de mérite ( $ZT$ ) et le facteur de puissance ( $PF$ ) sont des quantités importantes utilisées pour caractériser la performance des matériaux thermoélectriques pour la génération d'énergie thermoélectrique. Les valeurs calculées des facteurs mentionnés précédemment pour les matériaux  $\text{CsSnCl}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  dans la plage de température 100-1200 K sont présentées dans la **Figure IV.8(a, d)**. La **Figure IV.8(a)** montre la variation du facteur de puissance ( $PF$ ) en fonction de l'augmentation de la température. Il est constaté que le facteur de puissance augmente linéairement et atteint des valeurs importantes à haute température. À une température de 300 K, les valeurs moyennes du facteur de puissance sont de  $0.215 \times 10^{11}$  et  $0.148 \times 10^{11} \text{ W/mK}^2\text{s}$ , puis elles atteignent des valeurs importantes à 800 K, à savoir  $0.67 \times 10^{11}$  et  $0.62 \times 10^{11} \text{ W/mK}^2\text{s}$ , pour  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  et  $\text{CsSnCl}_3$ , respectivement.

Les résultats calculés de la figure de mérite sont illustrés dans la **Figure IV.8(b)**. Nous avons constaté que la courbe  $ZT$  augmente en fonction de la température pour les deux composés étudiés. À température de 300K, il apparaît clairement que les valeurs de la figure de mérite pour  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  et  $\text{CsSnCl}_3$  sont respectivement de 0.52 et 0.37. Ensuite, elle

augmente avec la température pour atteindre des valeurs significatives de 0.67 pour  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  et 0.62 pour  $\text{CsSnCl}_3$  à 800 K. Par conséquent, les résultats thermoélectriques obtenus suggèrent que les pérovskites  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  et  $\text{CsSnCl}_3$  peuvent être sélectionnées comme des candidats appropriés pour des applications photovoltaïques à haute températures proches de 800K.

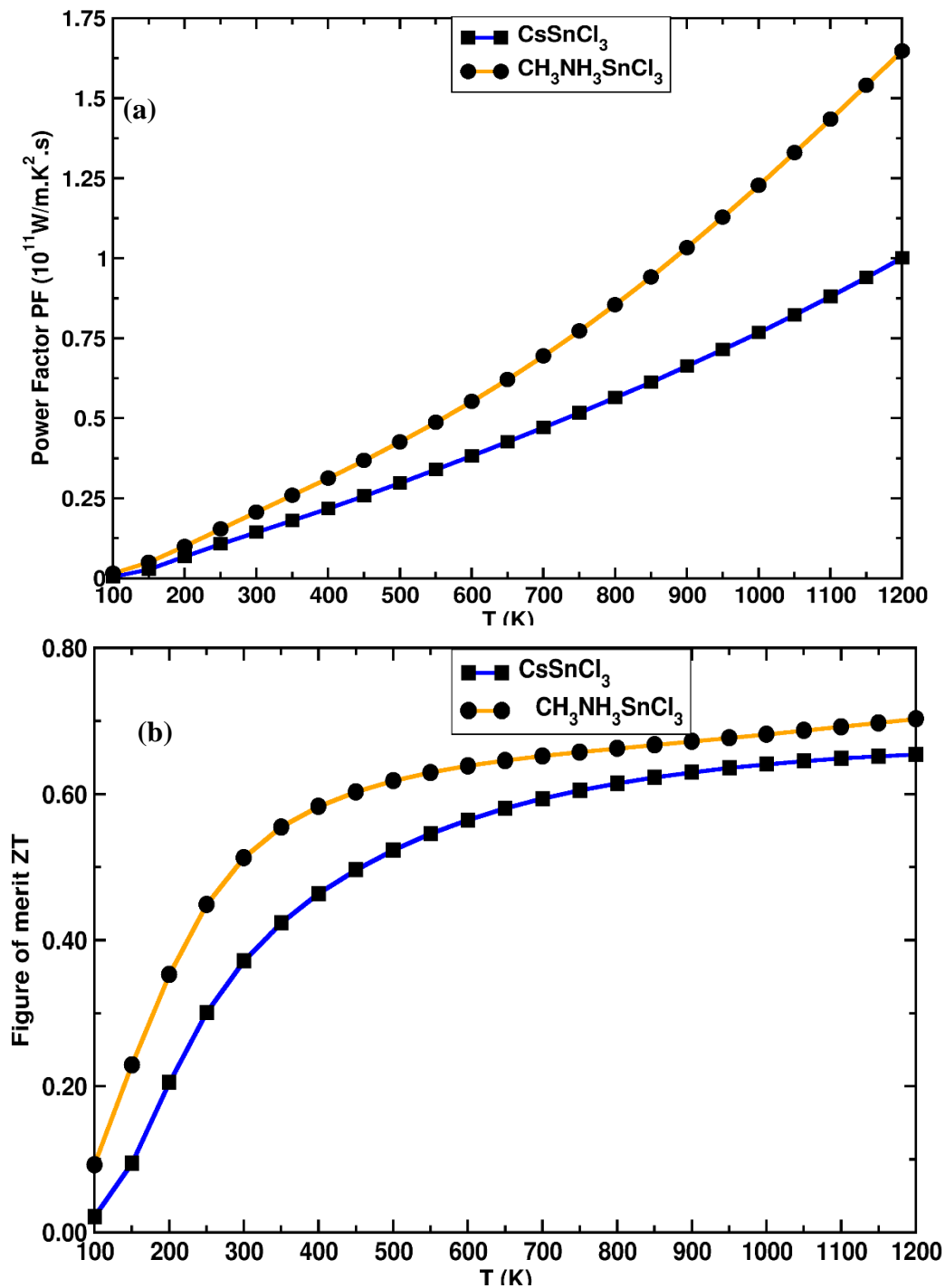


Figure IV.8 : (a) Facteur de puissance PF et (b) facteur de mérite électronique ZT pour les pérovskites  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ .

Tableau IV.5 : Le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) et le facteur de mérite (ZT) calculés des chloro-pérovskites CsSnCl<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub> à 300, 600 et 800 K.

Pérovskite	T (K)	S (10 <sup>-4</sup> V/K)	$\sigma/\tau$ (10 <sup>18</sup> / $\Omega.m.s$ )	$k/\tau$ (10 <sup>14</sup> W/m.K.s)	ZT
CsSnCl <sub>3</sub>	300	1.158	1.109	0.133	0.37
	600	1.608	1.480	0.416	0.57
	800	1.779	1.801	0.738	0.62
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> SnCl <sub>3</sub>	300	1.495	0.940	0.133	0.52
	600	1.915	1.534	0.529	0.64
	800	2.120	2.020	1.041	0.67

## IV. 5. Conclusion

En conclusion, les propriétés structurales, électroniques et optiques des pérovskites CsSnCl<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub> ont été étudiées par la méthode DFT dans le cadre de l'approche GGA-PBE. Les résultats structuraux des paramètres de maille pour les pérovskites étudiées montrent que nos calculs sont en accord étroit avec des résultats expérimentaux et des résultats théoriques antérieurs. Les propriétés électroniques obtenus montrent que les matériaux étudiés sont des semi-conducteurs avec une bande interdite directe (R-R) de 1.15 eV et 1.98 eV pour CsSnCl<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub>, respectivement. En termes de propriétés optiques, les composés CsSnCl<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub> semblent avoir une absorption optique plus élevée ( $\alpha(\omega) > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) dans le domaine visible. La large gamme d'absorption, couvrant les valeurs énergétiques du visible à l'ultraviolet, démontre l'applicabilité de ces matériaux pérovskites pour divers dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans cette gamme spectrale.

En ce qui concerne les propriétés thermoélectriques, les paramètres de transport électronique ont été calculés en résolvant l'équation de transport de Boltzmann semi-classique avec l'approximation d'un temps de relaxation constant en se basant sur les calculs DFT. À des températures supérieures à 800 K, les matériaux étudiés présentent des coefficients Seebeck élevés, une conductivité électrique importante et une basse conductivité thermique électronique. Cependant, à 800 K, les valeurs calculées de la figure de mérite des pérovskites CsSnCl<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub> sont respectivement de 0.67 et 0.62. Enfin, nous pouvons conclure que nos calculs théoriques révèlent que les composés CsSnCl<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnCl<sub>3</sub> peuvent être utiles pour les dispositifs optoélectroniques et les applications thermoélectriques.

**Chapitre V : Étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages ternaires  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x= 0.0, 0.25, 0.75, 0.5, 1.0$ )**

## V.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, les composés semi-conducteurs de la famille II-VI ont attiré beaucoup d'attention de la part des chercheurs scientifiques, en raison de leurs propriétés physiques potentielles. Ces matériaux sont généralement appropriés aux applications photovoltaïques et aux diodes émettrices de laser. Expérimentalement, ce type de composés cristallise dans des structures de zinc blende et de wurtzite dans des conditions ambiantes [271-280].

Les chalcogénures de magnésium MgS, MgSe et MgTe ont une large bande interdite qui peut couvrir la gamme spectrale allant du visible (lumière bleue) à l'ultraviolet. Ces semi-conducteurs peuvent être utilisés dans certains dispositifs optoélectroniques tels que les émetteurs de lumière, de rayons gamma et de rayons X [281-284]. En outre, les chalcogénures de mercure HgSe et HgTe sont des matériaux semi-métalliques avec une bande interdite nulle au niveau du fermi et présentant un large spectre allant de l'infrarouge à l'ultraviolet [285-287]. Le sulfure de mercure (HgS) est un semi-conducteur avec une bande interdite étroite et directe au niveau de Point de symétrie  $\Gamma$  [288, 289].

Certaines études DFT pertinentes ont été réalisées pour étudier théoriquement les propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcogénures de zinc ZnX (X=S, Se ou Te) [288-291]. Ces matériaux sont de bons candidats pour les dispositifs optoélectroniques en raison de l'énergie de leur bande interdite, qui est réduite lorsque le chalcogène de S en Te [292, 293]. En outre, les propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcogénures de cadmium CdS, CdSe et CdTe ont également été étudiées et se sont révélées très proches des données respectives mesurées expérimentalement [13, 15, 295-302].

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont également attractifs en raison de leurs propriétés magnétiques intéressantes. Ce type de matériau sont obtenus en dopant un semi-conducteur non magnétique avec un élément de métal de transition. De nombreux travaux ont exploré l'effet du dopage de la concentration en Cr sur les propriétés magnétiques et électroniques de ZnTe et HgSe MgSe [303-305]. Les propriétés structurelles, électroniques et optiques des pérovskites inorganiques ont également été étudiées [29, 194, 195].

Récemment, en raison de l'importance des chalcogénures de cadmium et de magnésium dans l'industrie des dispositifs optoélectroniques, certains travaux ont proposé d'explorer les propriétés structurales, électroniques et optiques de  $Mg_{1-x}Cd_xM$  (M= S, Se ou Te) dans la

structure cristalline de zinc blende [306-309]. En outre, les propriétés structurales, électroniques et optiques de  $Zn_{1-x}Hg_xSe$ ,  $Hg_xZn_{1-x}Se$ ,  $Hg_xZn_{1-x}Se$ ,  $Hg_xZn_{1-x}Se$  et d'autres alliages ternaires sont étudiées dans certains travaux scientifiques [289, 310-312]. En utilisant l'approximation GGA, Noor et al [313] ont étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages  $Cd_xZn_{1-x}S$ .

Des calculs de premier principe ont été effectués par Rabah et ses collègues [314] afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux  $ZnS$ ,  $ZnSe$ ,  $MgS$ ,  $MgSe$  et de leurs alliages quaternaires  $Mg_{1-x}Zn_xS_ySe_{1-y}$ . En outre, Kadari et al [315] ont étudié les propriétés physiques des composés quaternaires  $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ . D'autre part, les propriétés structurales et optoélectroniques des matériaux quaternaires  $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$  ont été étudiées par D. Ghosh et ses collaborateurs [316]. En utilisant les potentiels PBE-GGA, mBJ-GGA et GGA+U, les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des alliages quaternaires triangulaires cubiques  $Cd_{1-x-y}Zn_xHg_yTe$  et de leurs composés ont été simulées par S. Chanda et ses collaborateurs [317].

Concernant les propriétés thermoélectriques, les valeurs de conductivité thermique des matériaux semi-métalliques peuvent être faibles, en particulier s'ils sont constitués d'éléments lourds. G. A. Slack [318] a étudié la conductivité thermique et a constaté que la valeur du paramètre est d'environ  $1.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  dans le  $HgSe$  à température ambiante. Plusieurs travaux sur d'autres aspects du séléniure de mercure  $HgSe$ , notamment la mobilité des électrons et le pouvoir thermoélectrique de la diffusion des électrons dans le  $HgSe$  [319-321]. En outre, un certain nombre de chercheurs ont précédemment étudié les performances thermoélectriques des semi-conducteurs basés sur les chalcogénures de magnésium tels que le séléniure de magnésium ( $MgSe$ ) et le tellurure de magnésium ( $MgTe$ ). R. Muthaiah et ses collègues [322, 323] ont illustré la conductivité thermique ( $k$ ) des composés  $MgTe$  et  $MgSe$  avec différentes phases cristallographiques telles que le rocksalt, la zincblende, la wurtzite et l'arsenic de nickel ( $NiAs$ ), en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité et l'équation de transport de Boltzmann. Ces travaux ultérieurs ont montré que les matériaux  $MgTe$  et  $MgSe$  sont prometteurs pour les applications thermoélectriques.

D'autre part, les semi-conducteurs basés sur les pnictides de magnésium de formule générale  $Mg_3X_2$  ( $X= As, Sb, Bi$ ) sont largement étudiés en raison de leurs applications fonctionnelles dans le domaine thermoélectrique [324-426]. Divers composés de Zintl binaires et ternaires à base de  $Mg_3X_2$  ont été étudiés, tels que  $Mg_3Bi_2$  [427, 428],  $Mg_3Sb_2$  [429, 430] et  $Mg_3Sb_{2-x}Bi_x$  [331-334]. De plus, J. Xin et al [335] ont étudié les monocristaux de  $Mg_3X_2$  de

type p (X= Sb, Bi) en utilisant une méthode d'auto-flux et le modèle Debye-Callaway. Ils ont montré que les propriétés de transport de ces matériaux pourraient ouvrir la voie à l'amélioration des performances thermoélectriques des composés de Zintl monocristallins à base de  $Mg_3X_2$ .

Dans cette étude, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation GGA-PBE telle que paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de la phase zincblende des alliages ternaires  $Hg_{1-x}Mg_xSe$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ) et des composés binaires. Les propriétés thermoélectriques de ces alliages ont été systématiquement étudiées en combinant les calculs DFT et la théorie semi-classique de Boltzmann.

Cette étude est organisée comme suit : Les détails de nos calculs théoriques sont donnés dans la deuxième section. Les résultats des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des matériaux étudiés sont présentées et discutées dans la troisième section. La dernière section conclut et résume nos résultats.

## V. 2. Méthode de calcul

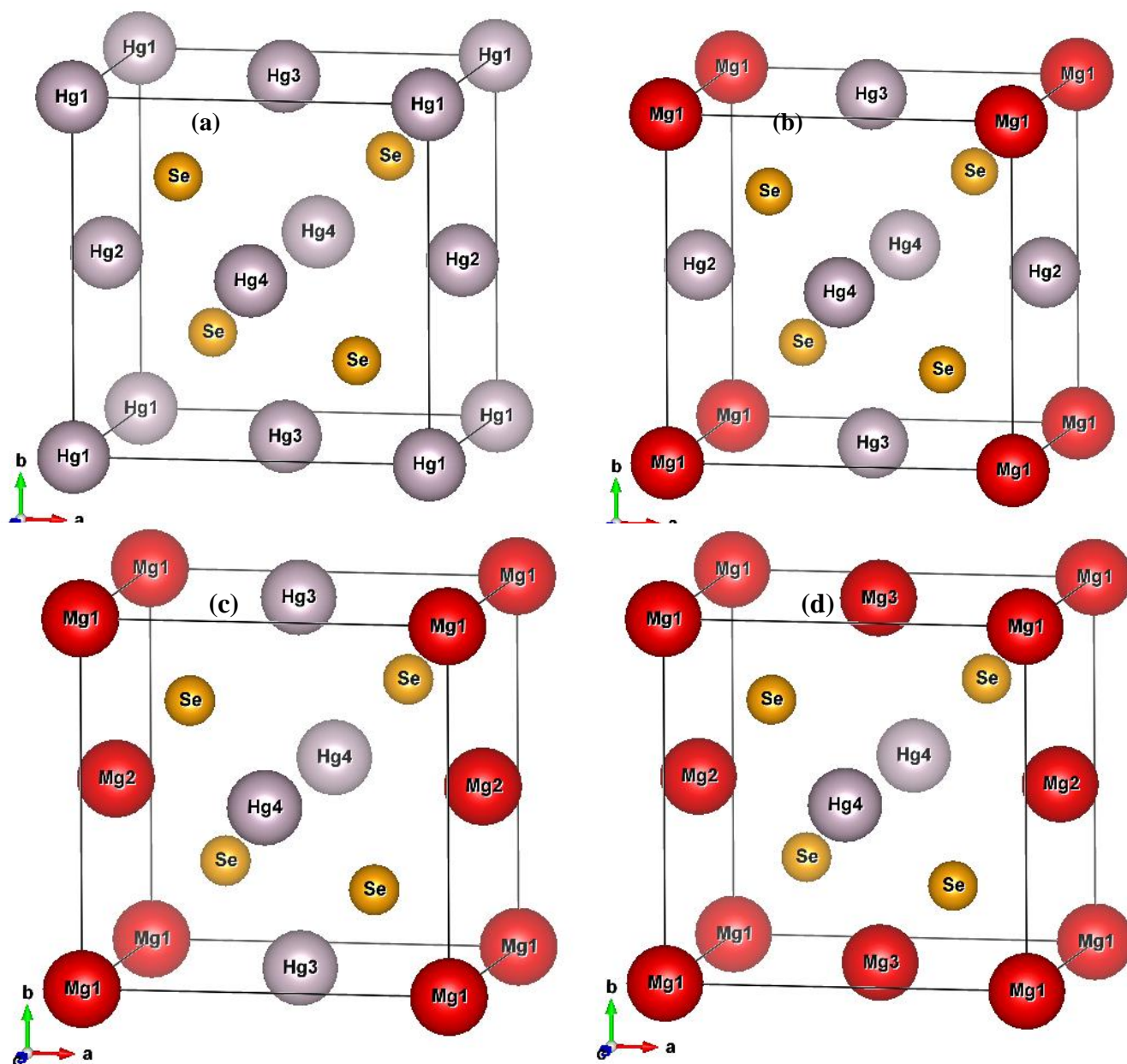
Afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages ternaires  $Hg_{1-x}Mg_xSe$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ), nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sous le code ABINIT [147, 149, 196], avec la paramétrisation Perdew Burke Ernzerhof (PBE) de l'approximation de gradient généralisée (GGA) [138, 336]. Les fichiers de pseudopotentiel de l'Institut Fritz Haber (FHI) de chaque atome [197] ont été obtenus sur le site web du code ABINIT [198] et sont utilisés. Pour une meilleure convergence, la valeur de l'énergie de coupure de 435 eV et le maillage en k points de  $8 \times 8 \times 8$  sont utilisés dans l'étude DFT. En outre, les propriétés thermoélectriques ont été calculées sur la base de la théorie du transport de Boltzmann avec l'approximation du temps de relaxation constant, tel qu'implémenté dans le programme BoltzTraP [200].

## V. 3. Résultats et discussion

### V. 3. 2. Propriétés structurales

Les alliages binaires de sélénure de mercure HgSe et de sélénure de magnésium MgSe sont cristallisés dans une structure de zinc blende avec un groupe spatial  $F\bar{4}3m$  (N° 216). Les constantes de réseau expérimentales pour HgSe [337] et MgSe [273] sont utilisées pour concevoir leur volume de cellules unitaires de Zinc-blende à 8 atomes  $1 \times 1 \times 1$ . Dans les

cellules unitaires, les atomes de mercure (Hg) ou de magnésium (Mg) sont situés aux coordonnées  $(0, 0, 0)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . L'élément sélénium (Se) est placé aux coordonnées  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$  et  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ , voir **Figures V.1(a)** et **V.1(e)**. Les cellules unitaires des alliages ternaires  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ) ont été étudiées par l'incorporation répétée d'atomes de Mg à la place d'atomes de Hg dans la cellule unitaire binaire correspondante du sélénure de mercure, voir les **Figures V.1 (b-d)**.



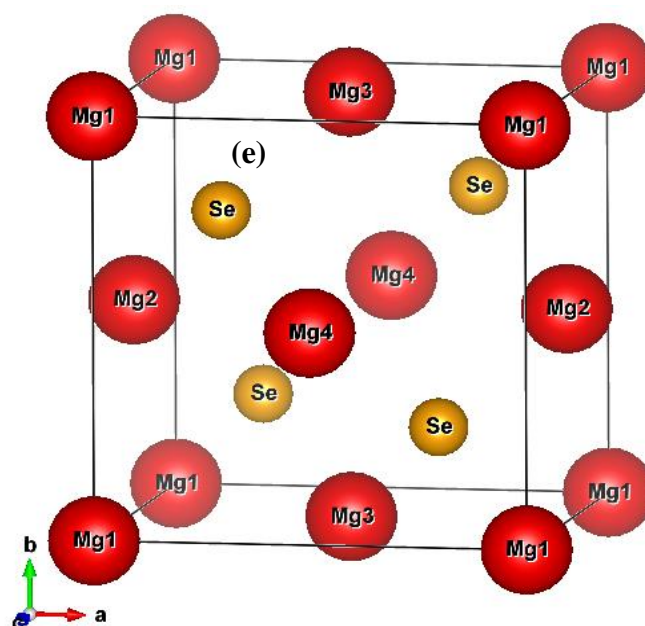


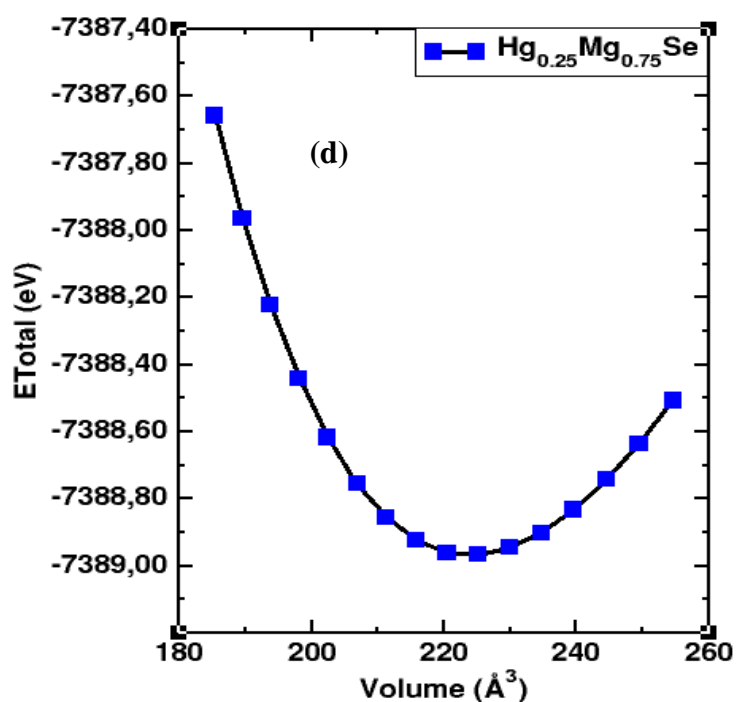
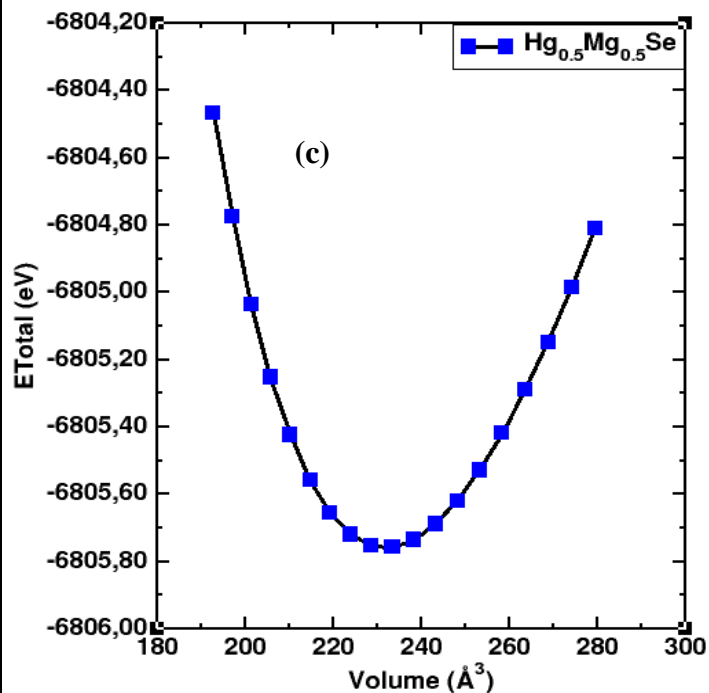
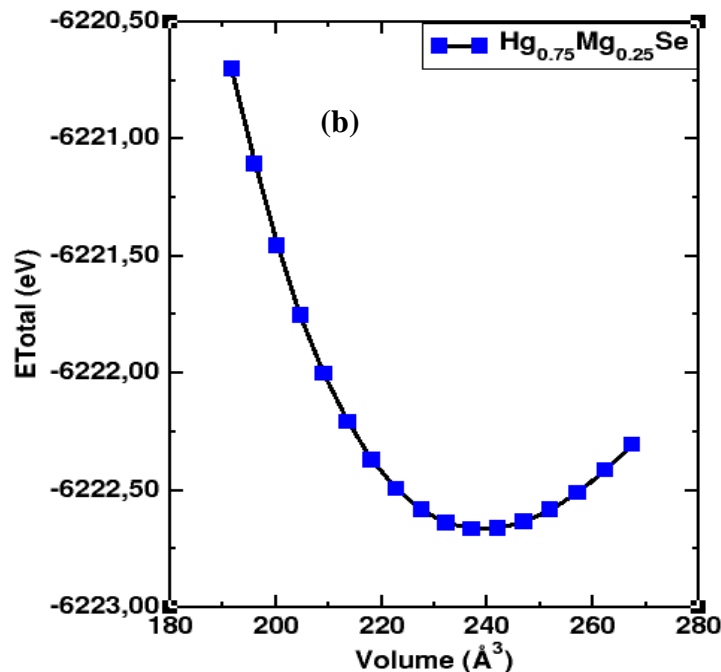
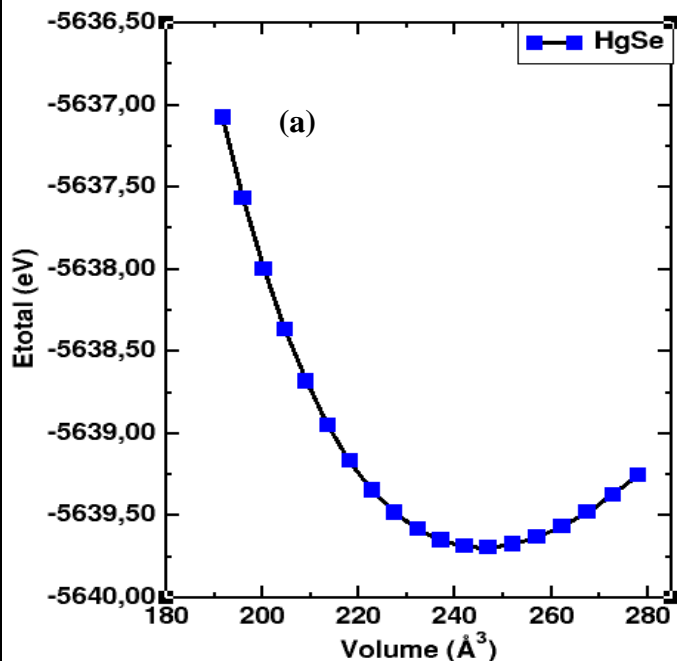
Figure V.1 : Structure cristalline des alliages ternaires  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  (a)  $x=0$ , (b)  $x= 0.25$ , (c)  $x=0.5$ , (d)  $x=0.75$  et (e)  $x=1$  obtenue à l'aide du logiciel Vesta [201].

Afin d'étudier l'effet du dopage des concentrations de Mg sur les propriétés structurales des composés ternaires  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x= 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ), nous avons calculé la constante de réseau des alliages dopés et non dopés à l'aide des approximations GGA (PBE). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 2(a-e). Ces figures montrent que le minimum énergétique correspond aux valeurs des paramètres de maille de 6.287, 6.24, 6.188, 6.098 et 6.006 Å pour  $\text{HgSe}$ ,  $\text{Hg}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Se}$ ,  $\text{Hg}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Se}$ ,  $\text{Hg}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$  et  $\text{MgSe}$ , respectivement. Comme le montre le **tableau V.1**, les valeurs obtenues des paramètres de réseau pour les matériaux  $\text{HgSe}$  et  $\text{MgSe}$  sont en accord avec les valeurs données dans la littérature et l'étude expérimentale [273, 279, 312, 337, 339-342]. Ces valeurs révèlent une diminution progressive du paramètre de réseau, passant de 6.287 à 6.006 Å, à mesure que la concentration de Mg augmente de 0 à 1. Cela s'explique par le fait que le rayon ionique de Hg est plus grand que celui de Mg. De plus, la **figure V.3** montre des écarts mineurs des calculs DFT par rapport à la loi de Vegard [338]. Cette courbe varie presque linéairement sur toute la concentration de Mg pour  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ . Les constantes de réseau de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  s'écartent légèrement du comportement linéaire avec l'augmentation de la concentration en Mg. Ainsi, le léger écart par rapport à la loi de Vegard est égal à 0.022, 0.039 et 0.022 Å pour les concentrations  $x= 0.25, 0.5$  et  $0.75$ , respectivement.

La variation de la constante de réseau  $a$  avec la concentration  $x$  de Mg est décrite par l'équation de la loi de Vegard, qui est exprimée par la formule suivante :

$$a(\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}) = xa(\text{MgSe})+(1-x)a(\text{HgSe}) \quad (\text{V.1})$$

Où  $a(\text{HgSe})$ ,  $a(\text{MgSe})$  et  $a(\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se})$  représentent les constantes de réseau d'équilibre des alliages binaires  $\text{HgSe}$ ,  $\text{MgSe}$  et des alliages ternaires  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ , respectivement.



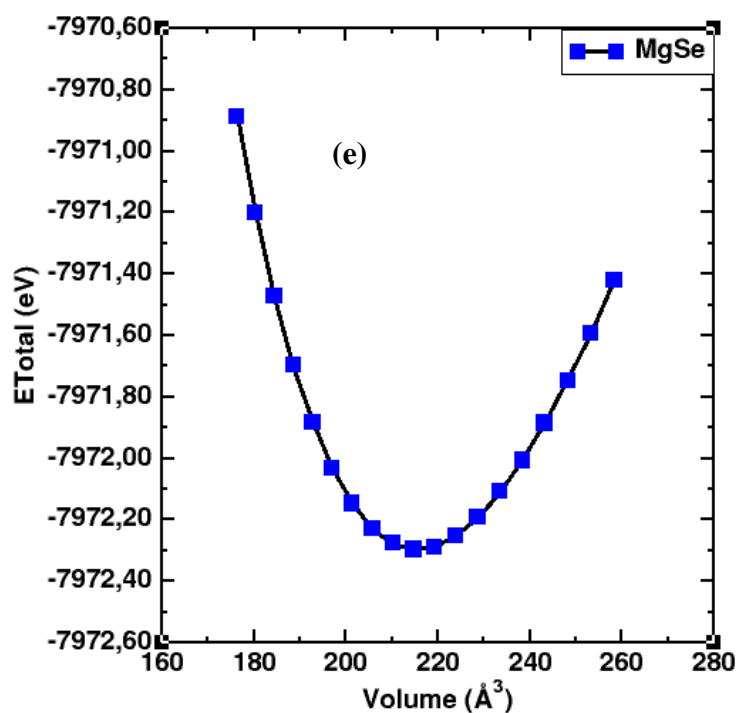


Figure V.2 : Courbes d'optimisation de l'énergie totale E(eV) en fonction du volume de la maille  $V(\text{Å}^3)$  des alliages ternaires  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.25$ , (c)  $x=0.5$ , (d)  $x=0.75$  et (e)  $x=1$ .

Tableau V.1 : Paramètres de maille d'équilibre calculés  $a$  (Å) pour les composés  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ) en utilisant des approximations GGA-PBE.

Alliage	Ce travail	Loi de Vegard	Autres travaux théoriques	Travaux expérimentaux
HgSe	6.287	6.287	6.270 [312], 6.145 [339]	6.084 [337]
$\text{Hg}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Se}$	6.240	6,218	6.103 [339]	-
$\text{Hg}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Se}$	6.188	6.149	6.057 [339]	-
$\text{Hg}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$	6.098	6.076	6.003 [339]	-
MgSe	6.006	6.006	5.940 [339], 5.998 [340] 6.005 [341], 5.976 [342]	5.890 [279], 5.910[273]

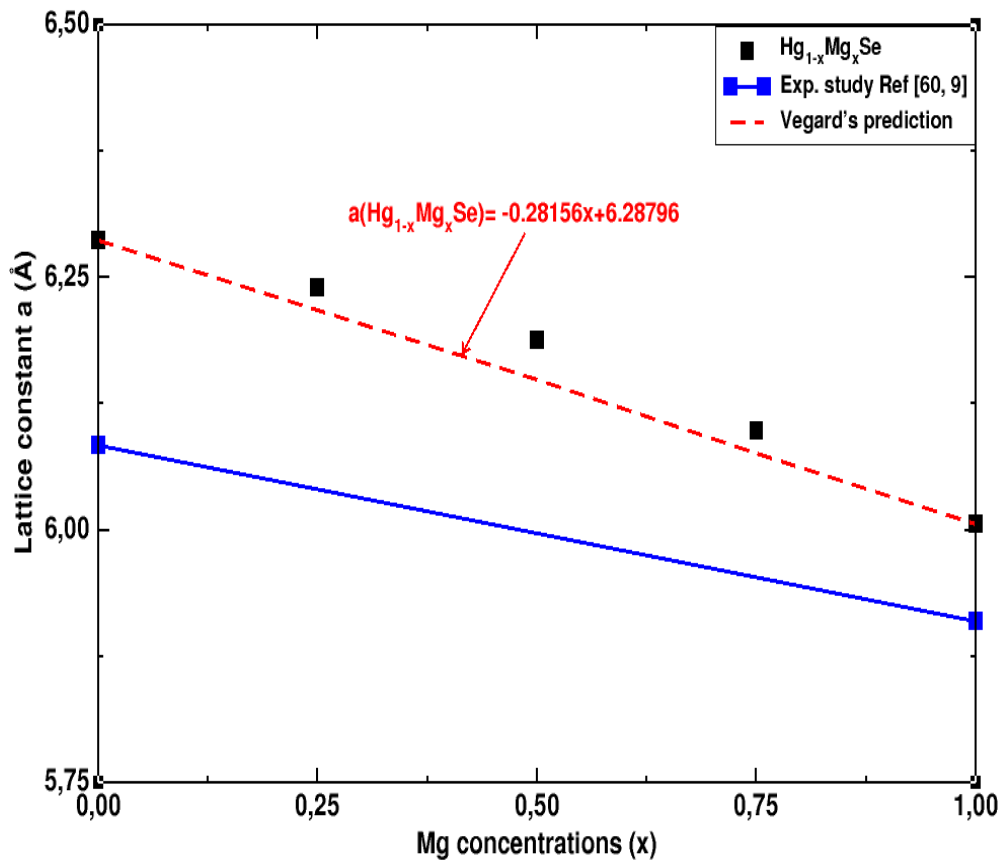


Figure V.3 : Variation de la constante de réseau pour les alliages  $Hg_{1-x}Mg_xSe$  en fonction des concentrations de Mg (x).

Afin d'examiner la stabilité thermodynamique des alliages  $Hg_{1-x}Mg_xSe$ , l'énergie de formation ( $\Delta E_f$ ) a été calculée pour tous les alliages binaires et ternaires dans les phases ZB ordonnées, en utilisant la formule suivante [343-347] :

$$\Delta E_f = [E_{Total}(Hg_{1-x}Mg_xSe) - (1-x)E_{bulk}(Hg) - xE_{bulk}(Mg) - E_{bulk}(Se)]/N \quad (V.1)$$

Les termes  $\Delta E_f$ ,  $E_{Total}$ ,  $E_{bulk}(Hg)$ ,  $E_{bulk}(Mg)$  et  $E_{bulk}(Se)$  sont respectivement l'énergie de formation, l'énergie totale des alliages  $Hg_{1-x}Mg_xSe$ , les énergies totales par atome du rhomboédrique (Hg), de l'hexagonal (Mg) et du monoclinique (Se). Les valeurs calculées de l'énergie de formation sont regroupées dans le **tableau V.2**. Toutes les valeurs négatives de l'énergie de formation  $\Delta E_f$  indiquent la stabilité thermodynamique de ces alliages dans la phase ZB, ce qui suggère que les systèmes étudiés peuvent être développés dans cette phase.

Tableau V.2 : Énergies de formation des systèmes  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1.0$ )

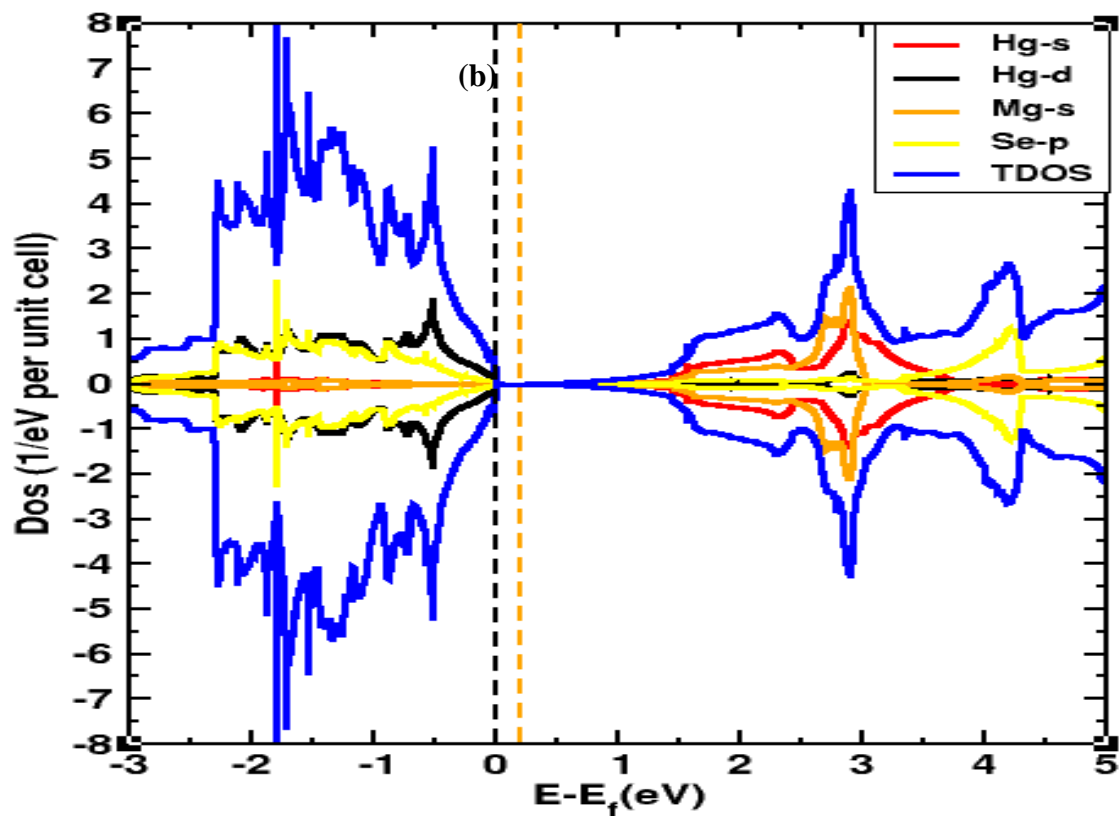
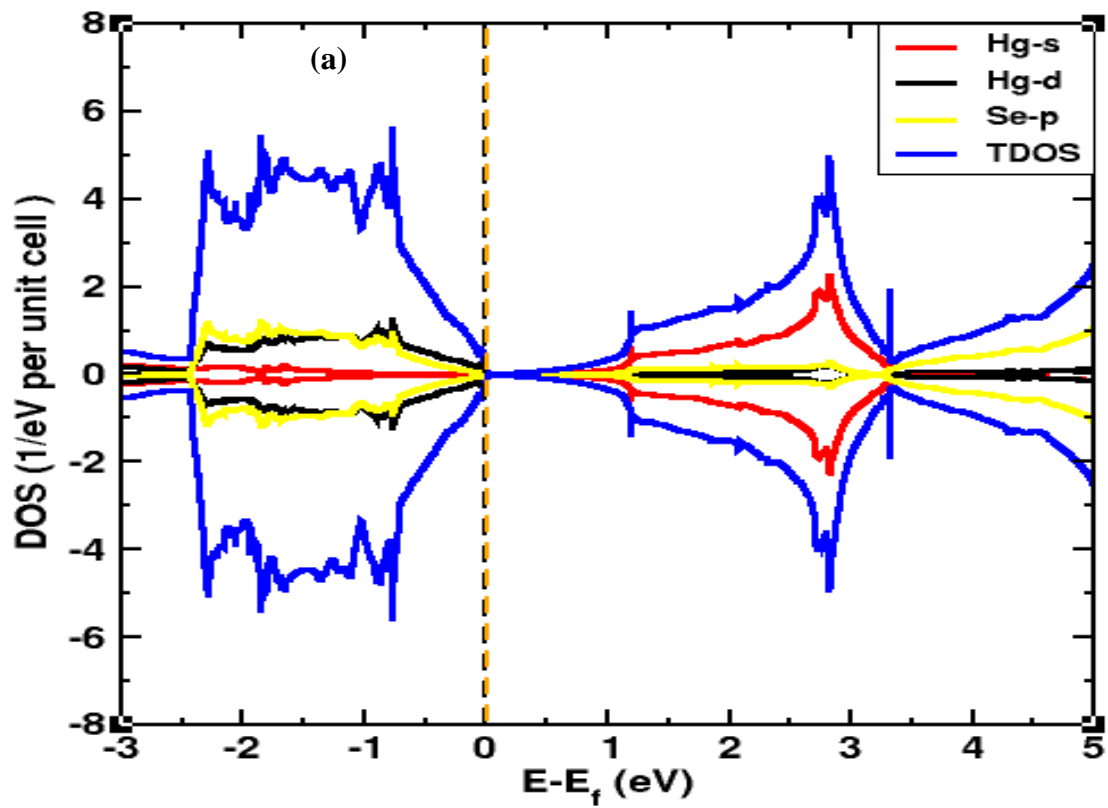
Alliage	$\Delta E_f$ (eV/atom)
HgSe	-4.637
$\text{Hg}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Se}$	-4.692
$\text{Hg}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Se}$	-4.748
$\text{Hg}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$	-4.803
MgSe	-4.859

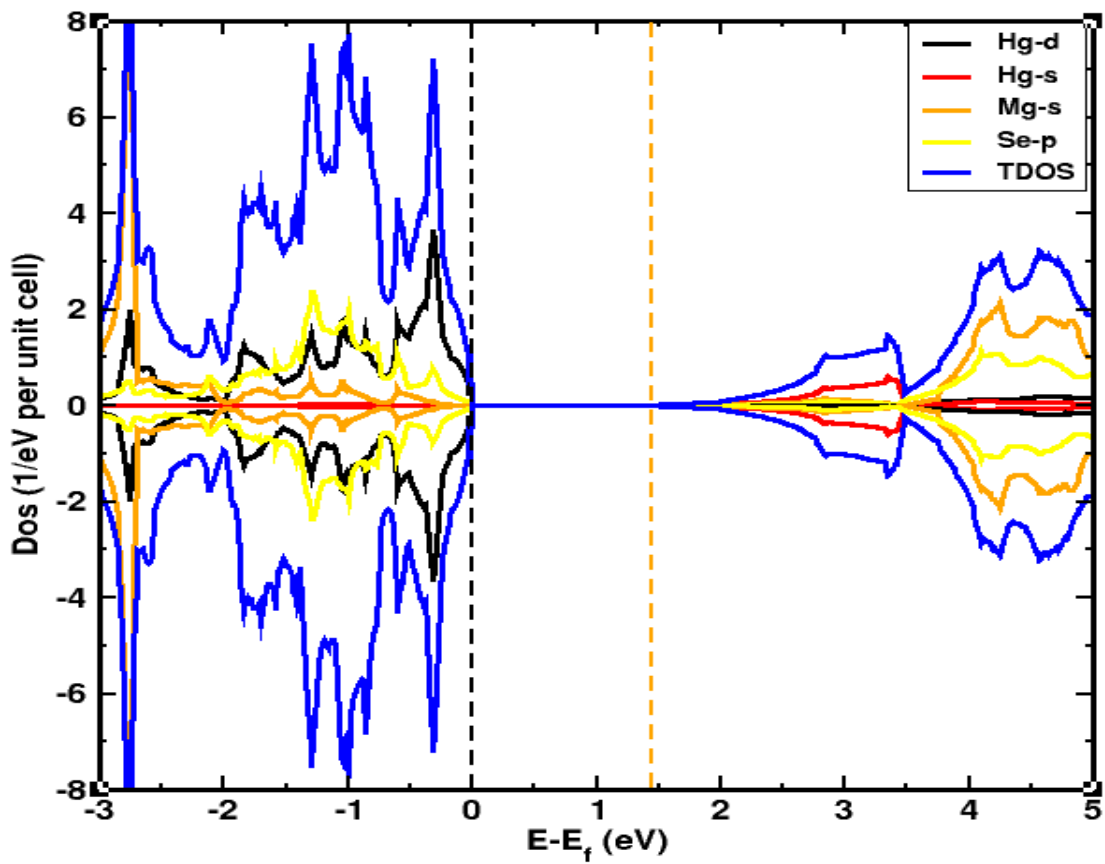
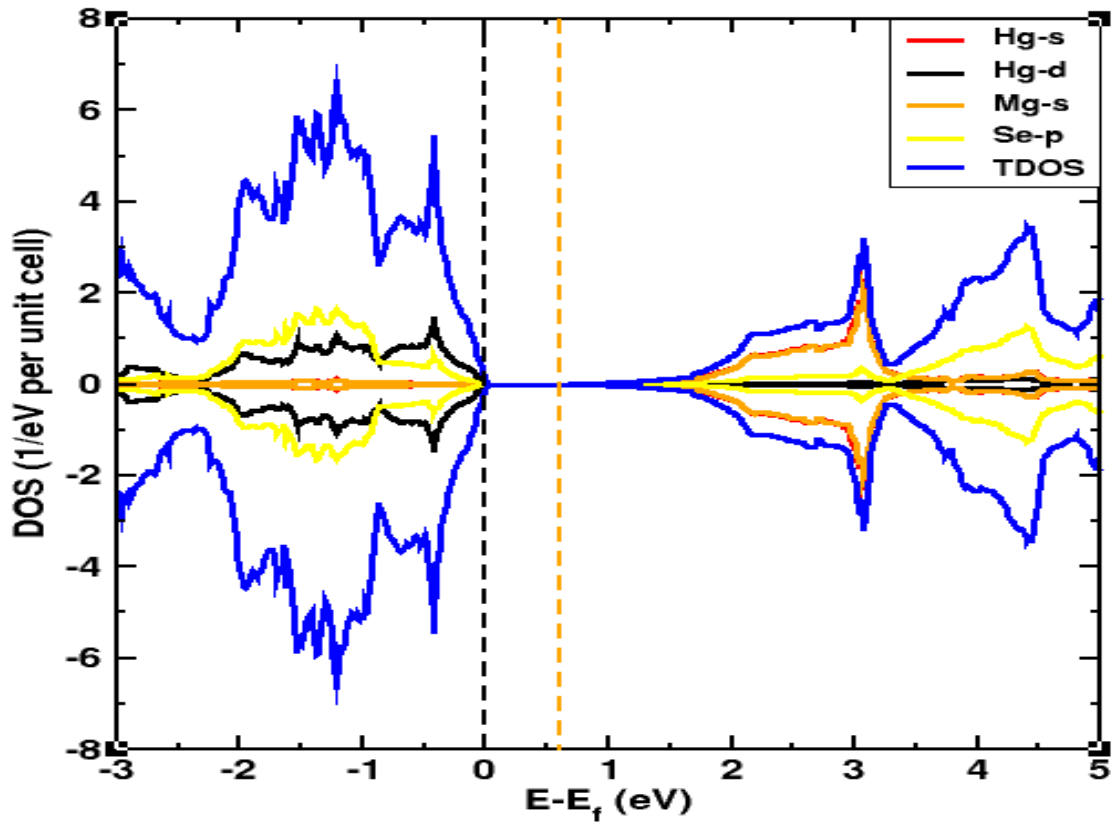
### V. 3. 2. Propriétés électroniques

Dans cette sous-section, nous avons présenté et discuté les résultats obtenus pour les propriétés électroniques des alliages  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ . Ces propriétés sont calculées pour différentes concentrations de Mg allant de 0 à 1 en utilisant les constantes de réseau optimales avec l'approche GGA (PBE). La **figure V.4** représente graphiquement la densité totale d'états (TDOS) et la densité partielle d'états (PDOS) des matériaux étudiés. Les DOSs ont été calculés pour étudier le comportement des matériaux étudiés et pour explorer les contributions des différents états électroniques aux bandes de valence et de conduction. La **figure V.4** montre que l'énergie de la bande interdite des alliages  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  augmente de 0 à 2.610 eV avec l'augmentation des concentrations de Mg de 0 à 1. Ainsi, les composés binaires et ternaires étudiés présentent des propriétés semi-conductrices de type p pour  $x$  allant de 0.25 à 1, tandis que le matériau HgSe présente une nature semi-métallique. De plus, la symétrie entre les spins minoritaires et majoritaires est due à l'absence de magnétisme dans ces matériaux.

La **figure V.4(a)** illustre la densité d'états totale et partielle (DOSs) de l'alliage binaire HgSe. Cette figure montre que la bande de valence supérieure (BVS) est principalement formée par les états Hg-d et Se-p, tandis que la bande de conduction inférieure (BCI) est dominée par les orbitales Hg-s et une faible participation des états Se-p et Hg-p. Les **Figures V.4(b-d)** représentent les densités électroniques totales et partielles des états pour les alliages ternaires  $\text{Hg}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Se}$ ,  $\text{Hg}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Se}$  et  $\text{Hg}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$ . Ces figures montrent les contributions les plus élevées des états Hg-d et Se-p dans la bande BVS avec une faible contribution de Mg-s. La bande BCI est dominée par les états Hg-s et Mg-s. Comme le montre la figure 4(e), nous remarquons que la bande HVB est principalement dominée par les états Se-p, avec une faible

participation des états Mg-s. En revanche, les états Se-p Mg-s contribuent principalement à la bande BCI. En revanche, les états Se-p Mg-s contribuent principalement à la bande BVS.





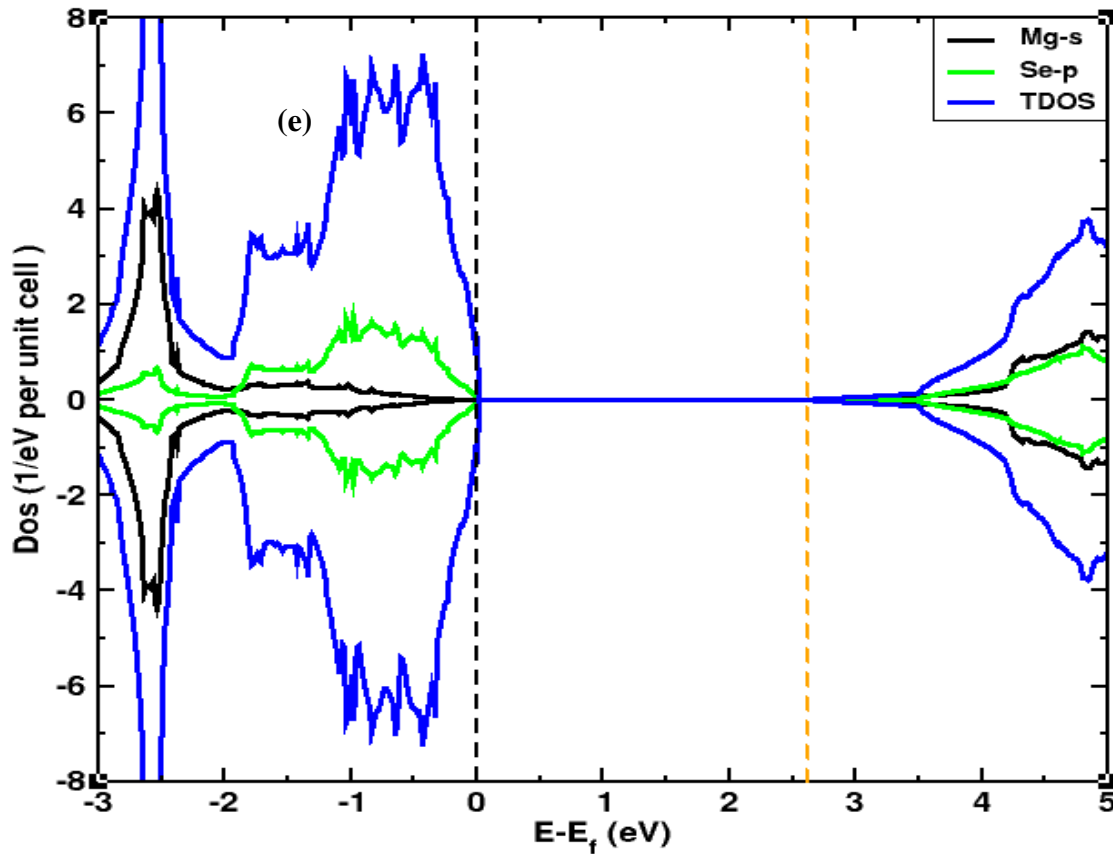
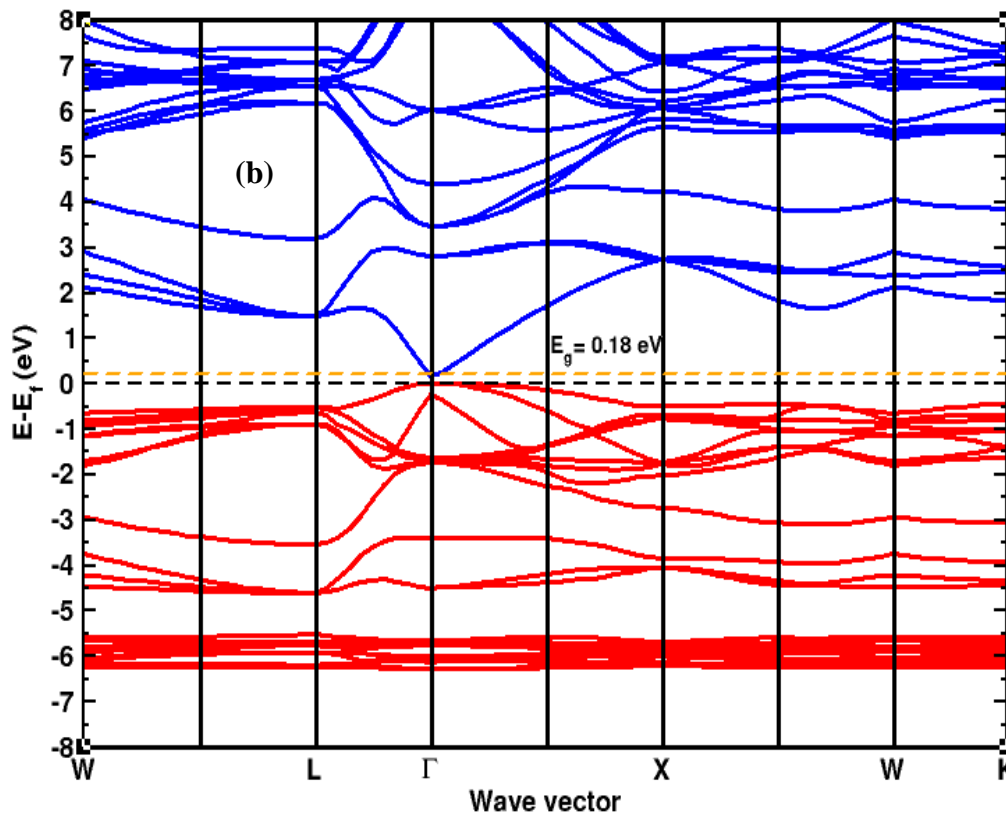
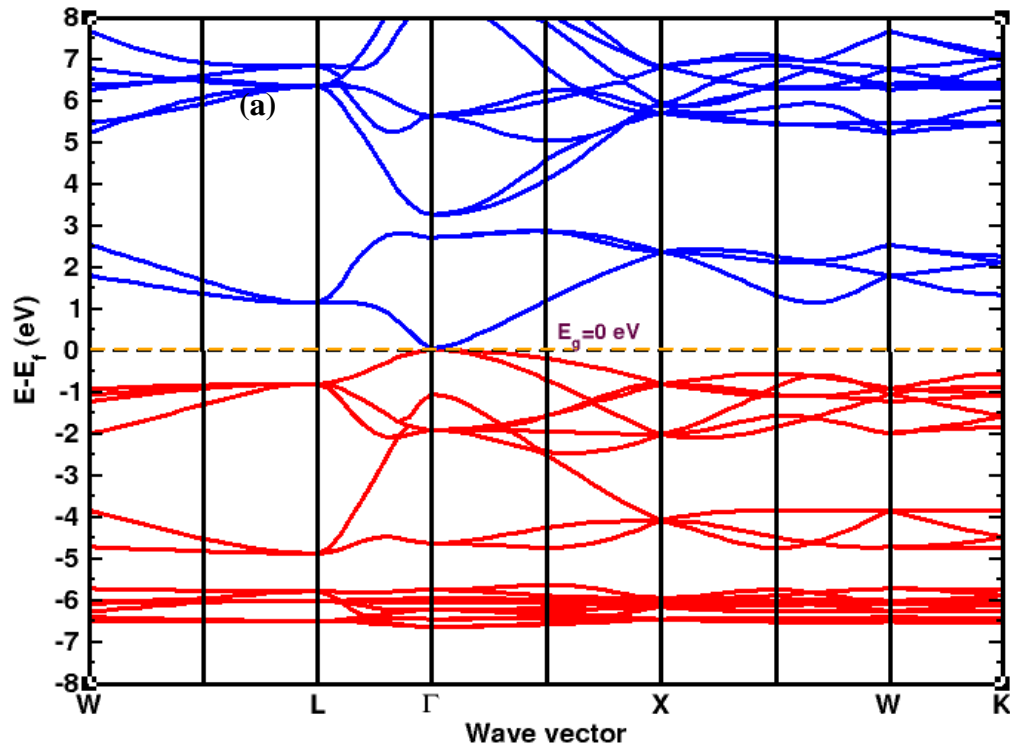


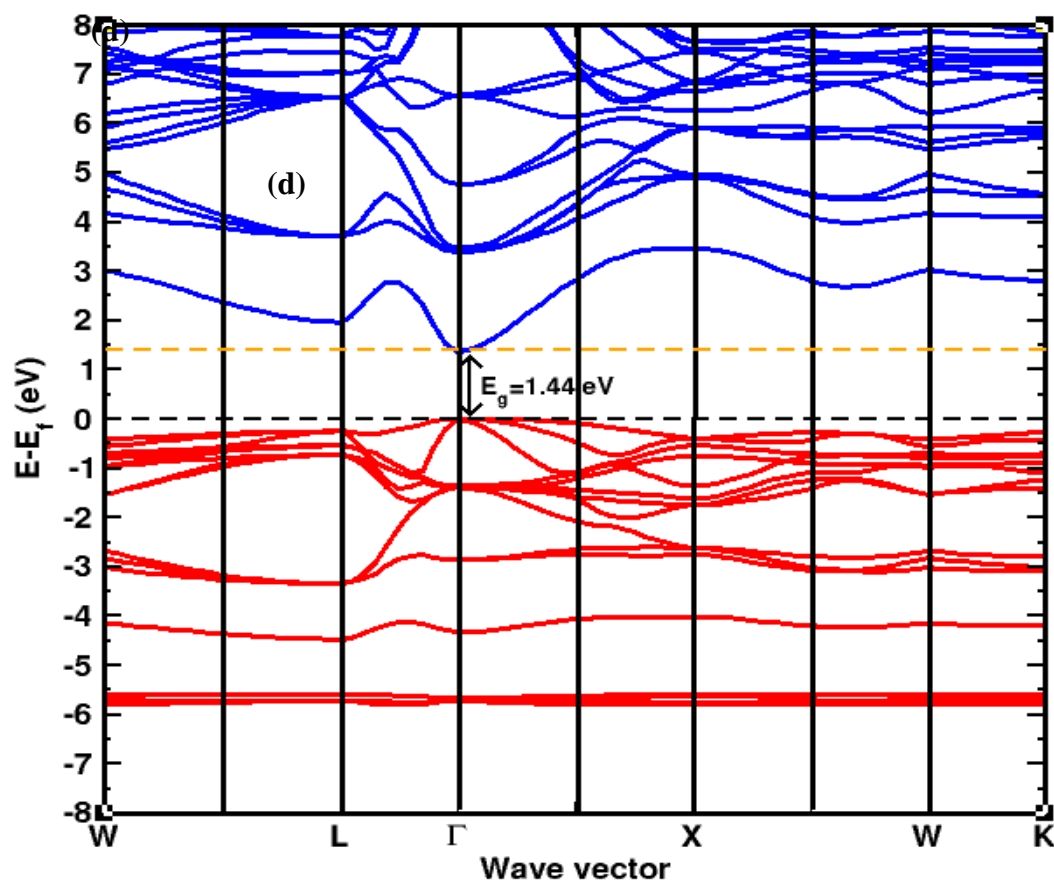
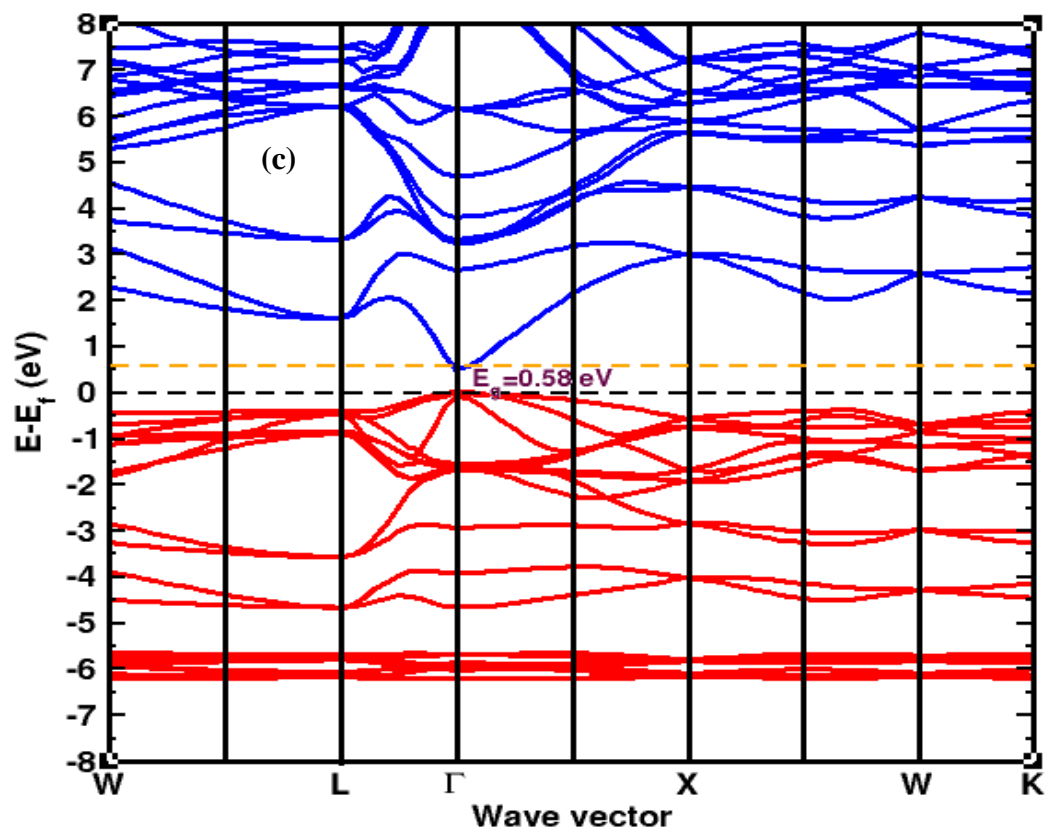
Figure V.4 : Densités d'états (DOS) totale et partielle calculée pour les alliages ternaires  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.25$ , (c)  $x=0.5$ , (d)  $x=0.75$  et (e)  $x=1$  avec l'approche GGA-PBE.

D'autre part, nous avons calculé la structure de la bande électronique pour étudier l'effet de la composition en Mg sur l'énergie de la bande interdite. Les résultats obtenus sont illustrés dans la **figure V.5**. Cette figure montre clairement que l'alliage binaire HgSe est un semi-métal. Les alliages ternaires  $\text{Hg}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Se}$ ,  $\text{Hg}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Se}$ ,  $\text{Hg}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$  et l'alliage binaire MgSe présentent un comportement semi-conducteur avec une bande interdite directe au niveau du point de symétrie  $\Gamma$ . Comme le montre la **figure V.6**, la bande interdite calculée ( $E_g$ ) augmente de manière non linéaire avec l'augmentation des concentrations de Mg ( $x$ ) dans le système  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ .

Les valeurs de la bande interdite des matériaux purs sont de 0.0 eV pour HgSe et de 2.61 eV pour MgSe. La bande interdite de HgSe est proche des valeurs expérimentales et d'autres travaux théoriques. En revanche, la bande interdite de l'alliage MgSe est en bon accord avec les travaux théoriques, mais elle sous-estime la bande interdite expérimentale avec une erreur relative absolue moyenne de 36 %. Comme indiqué dans le **tableau V.3**, les valeurs de la bande

interdite des alliages ternaires sont de 0.18, 0.58 et 1.44 pour  $\text{Hg}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Se}$ ,  $\text{Hg}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Se}$ ,  $\text{Hg}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{S}$ , respectivement. Il est intéressant de noter que le composé  $\text{Hg}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$  présente une énergie de bande interdite appropriée ( $E_g = 1.44$  eV) pour les applications photovoltaïques. Cette valeur énergétique de bande interdite est équivalente à d'autres travaux théoriques sur certains matériaux candidats pour les applications photovoltaïques [348-350].





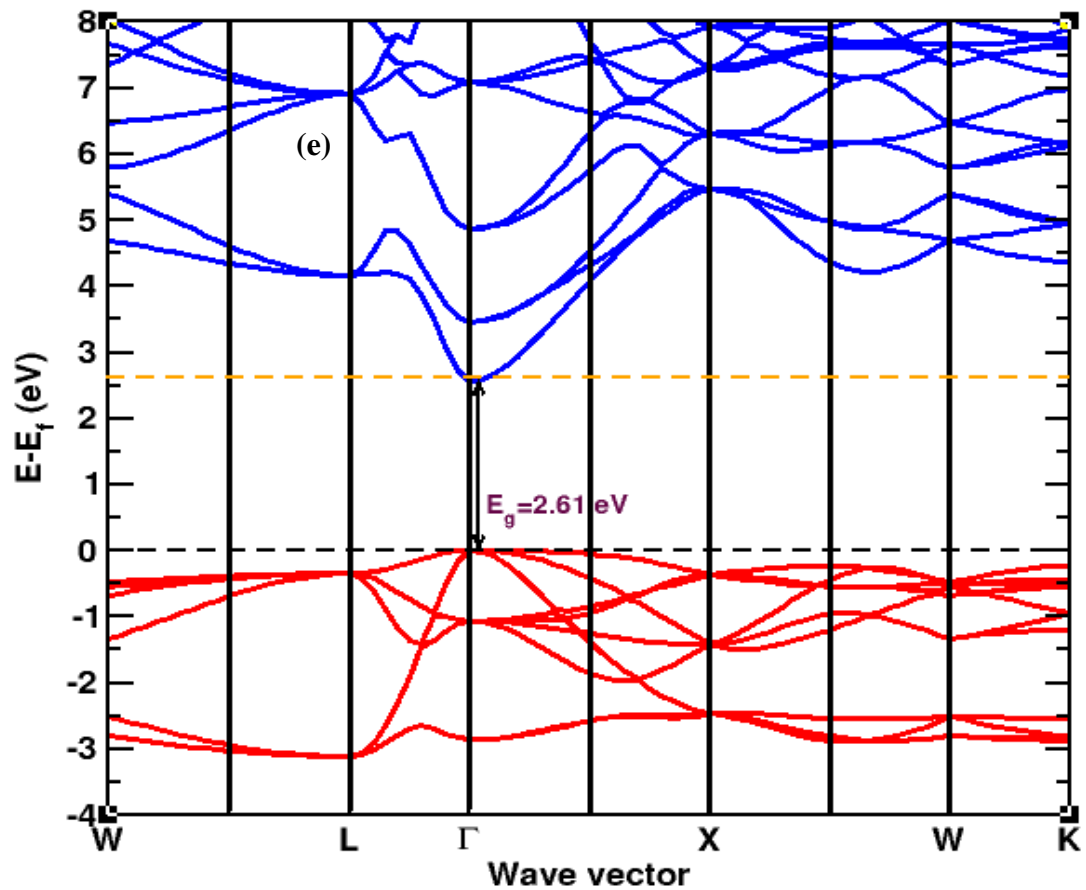


Figure V.5 : Structure des bandes d'énergie des alliages Hg<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se (a) x=0, (b) x=0.25, (c) x=0.5, (d) x=0.75 et (e) x=1 avec l'approximation GGA-PBE.

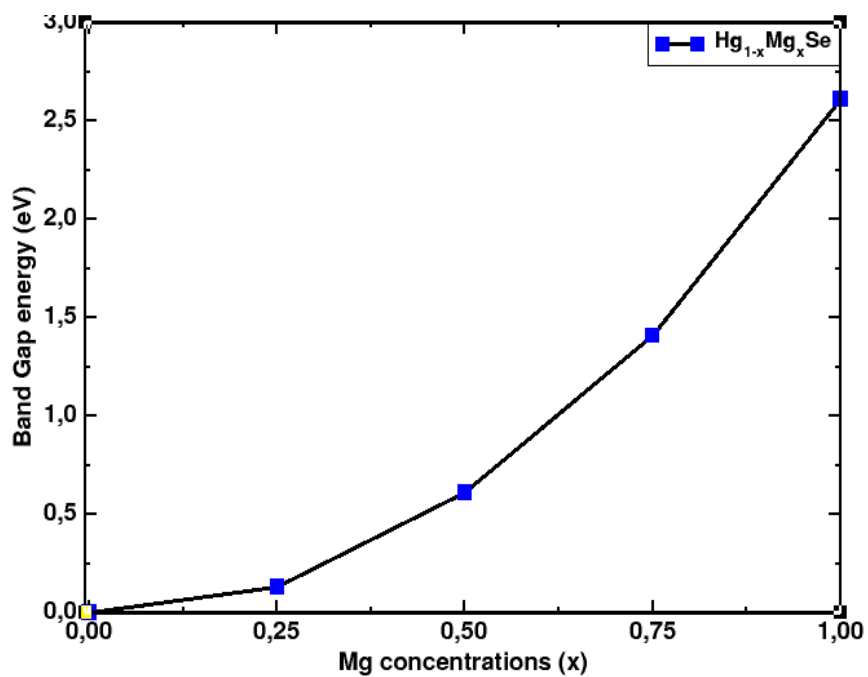


Figure V.6 : Variation de la bande interdite pour Hg<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se en fonction de composition (x).

Tableau V.3: Valeurs des bandes interdites calculées avec l'approximation GGA-PBE.

Matériau	Ce travail	Travaux théoriques	Travaux expérimentaux
HgSe	0.0 eV	0.0 eV [285], -1.19 eV [351], 0.07 eV [352], -1.77eV [353], - 0.321 eV [339]	0.08 eV [337]
Hg <sub>0.75</sub> Mg <sub>0.25</sub> Se	0.18 eV	-	
Hg <sub>0.5</sub> Mg <sub>0.5</sub> Se	0.58 eV	-	
Hg <sub>0.25</sub> Mg <sub>0.75</sub> Se	1.44 eV	-	
MgSe	2.61 eV	2.670 eV [310], 2.551 eV [340], 2.825 eV [281], 2.400 eV [282], 2.490 eV [341]	3.60 eV [274], 4.00 eV [273], 4.24 eV [279], 4.05 eV [354]

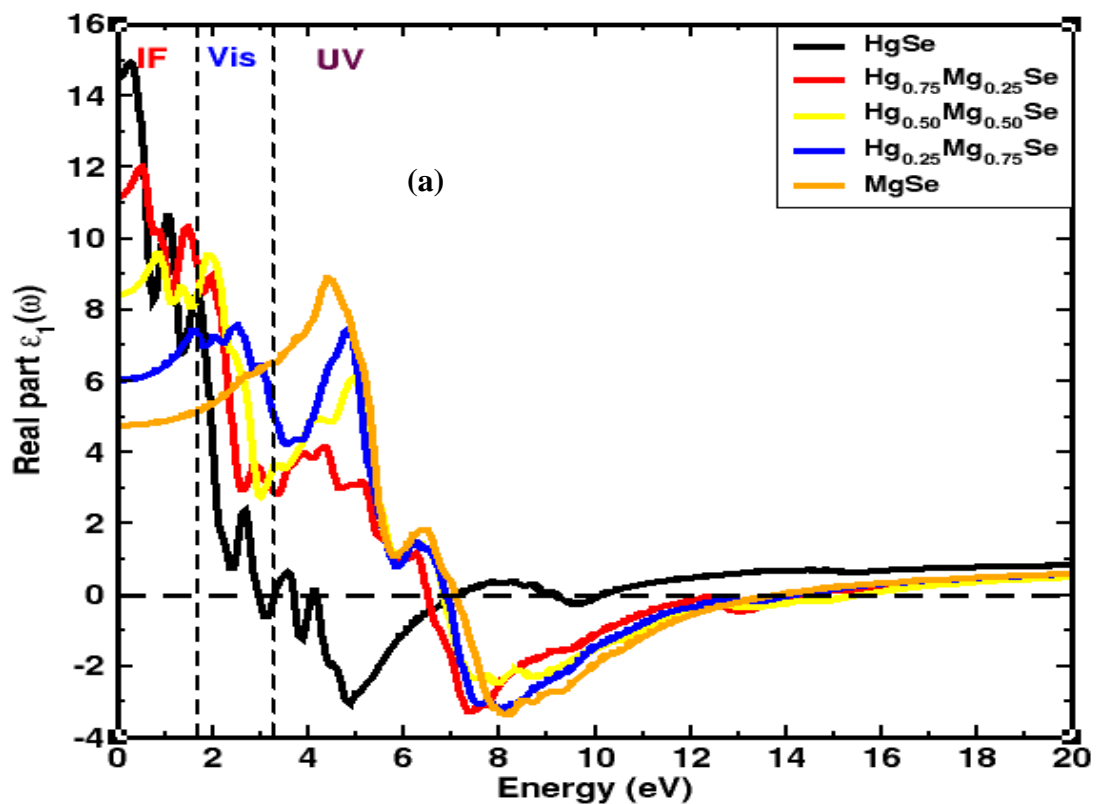
### V. 3. 3. Propriétés optiques

Afin d'étudier les propriétés optiques des alliages Hg<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se, il est nécessaire d'explorer la fonction diélectrique complexe. Cette fonction explique la réponse linéaire du solide aux rayonnements électromagnétiques, manipule la performance de la propagation des ondes électromagnétiques dans le milieu et décrit de manière significative l'interaction entre les électrons et les photons. La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique porte l'information de l'énergie stockée dans un milieu et elle est extraite de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  en utilisant les transformations de Kramer-Krong mentionnées dans les références suivantes [355]. En effet, la compréhension des composants réels et imaginaires de la fonction diélectrique facilite le calcul des paramètres optiques fondamentaux, tels que l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'absorption optique  $\alpha(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$ , la conductivité optique  $\sigma(\omega)$  et la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  [222, 356-358].

La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  calculées de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  sont présentées sur la **Figure V.7**. D'après les spectres réels de la fonction diélectrique, qui sont représentés sur la **Figure V.7(a)**, il est démontré que la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  diminue lorsque les concentrations de Mg augmentent. Ainsi, les valeurs voir sont regroupées dans le **tableau V.4**. Au-delà des valeurs statiques, les courbes augmentent et atteignent les pics maximums. On remarque ensuite que ces courbes diminuent avec des fluctuations jusqu'à atteindre des valeurs négatives. Ces valeurs négatives de  $\epsilon_1(\omega)$  révèlent

que les photons incidents sont complètement réfléchis et montrent la nature métallique des matériaux étudiés. Les valeurs positives de la partie réelle représentent la propagation de la lumière à l'intérieur du matériau. Il apparaît clairement que le dopage de l'alliage HgSe par une concentration de Mg déplace la réflectivité des photons de la région visible à la région ultraviolette.

Pour mieux comprendre la réponse du matériau aux photons incidents, la composante imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$  est représentée à la **Figure V.7(b)**. Cette représentation montre qu'à basse fréquence,  $\epsilon_2(\omega)$  reste nulle jusqu'à ce que les valeurs d'énergie correspondant aux niveaux d'énergie de la bande interdite du matériau soient atteintes. Ces valeurs sont respectivement de 0.0, 0.16, 0.52, 1.40 et 2.55 eV pour HgSe, Hg<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>Se, Hg<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Se, Hg<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>Se et MgSe. On peut également constater que les premiers points critiques dans les spectres de HgSe, Hg<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>Se, Hg<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Se, Hg<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>Se et MgSe se situent respectivement à 1.93, 2.29, 2.80, 3.14 et 5.37 eV. Il est clairement observé qu'avec une augmentation de la concentration en Mg, les pics des spectres se déplacent vers des énergies plus élevées en accord avec l'augmentation de la bande interdite.



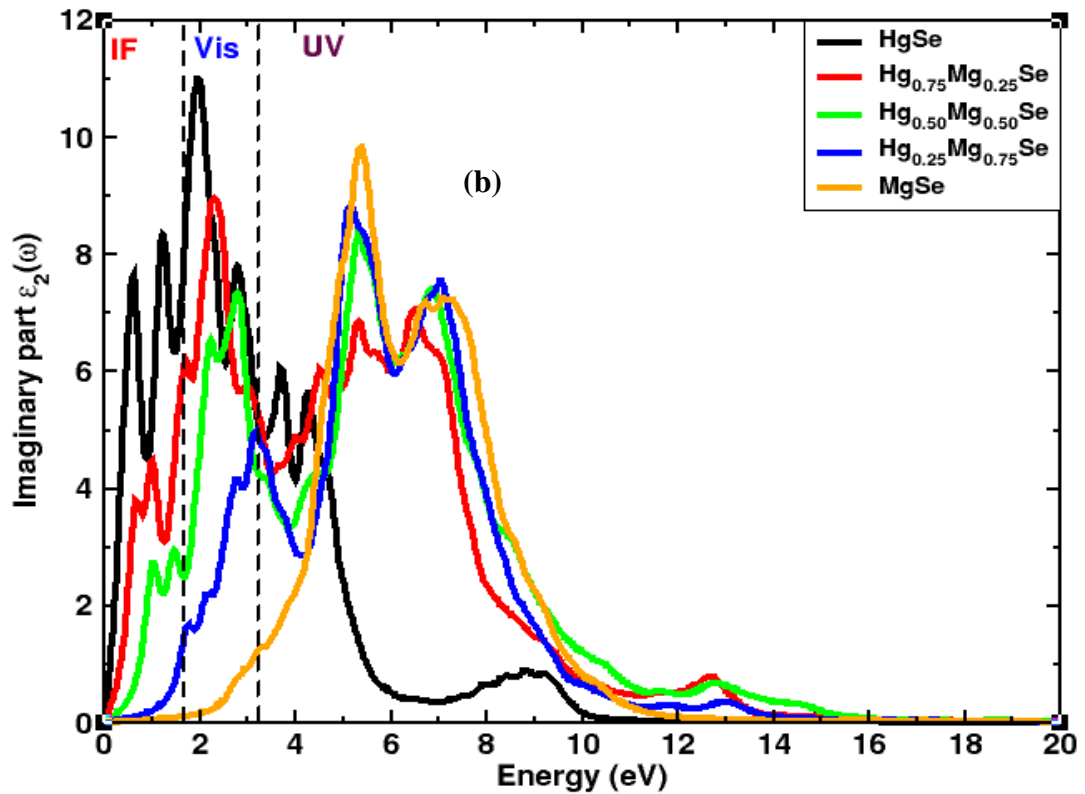


Figure V.7 : Courbes tracées de (a) la partie réelle et (b) la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour les alliages  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ).

Tableau V.4 : Calculs indépendants de la fréquence de la constante diélectrique réelle  $\epsilon_1(0)$ , de l'indice de réfraction  $n(0)$  et de la réflectivité optique  $R(0)$  pour les systèmes binaires et ternaires à l'aide d'approximations GGA-PBE.

Alliages	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$ (%)
<b>HgSe</b> (Travail présent)	14.60	3.80	34
Autres travaux	14.20 [359], 11.21 [361]	3.77 [359], 3.29 [361]	30 [361]
Travaux expérimentaux	11.80 [360]	3.44 [360]	-
<b>Hg<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>Se</b>	11.29	3.36	28
<b>Hg<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Se</b>	08.38	2.90	23
<b>Hg<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>Se</b>	06.08	2.45	18
<b>MgSe</b> (Travail présent)	04.81	2.18	14
Autres travaux	4.40 [362]	2.10 [362]	12.7 [362]
Travaux expérimentaux	-	-	-

En plus de ce qui précède, nous avons calculé d'autres paramètres optiques tels que l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , l'absorption optique  $\alpha(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$ , la conductivité optique  $\sigma(\omega)$  et ainsi que la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$ . Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure V.8**. La **Figure V.8(a)** illustre les graphiques de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie. Ce paramètre est essentiel pour expliquer les propriétés optiques des matériaux et a un impact considérable sur les dispositifs optiques tels que les cellules solaires. Comme le montrent les **Figures V.8(a)** et **V.7(a)**, les courbes  $\epsilon_1(\omega)$  et  $n(\omega)$  sont similaires les unes aux autres. À fréquence nulle, les valeurs de l'indice de réfraction sont d'environ 3.80, 3.36, 2.90, 2.45 et 2.18 pour HgSe, Hg<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>Se, Hg<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Se, Hg<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>Se et MgSe, respectivement. Au-delà de ces valeurs, on constate la décroissance des courbes jusqu'à ce qu'elles atteignent des valeurs positives inférieures à l'unité. Cela implique apparemment que la vitesse des photons incidents ( $V_p$ ) est supérieure à la vitesse de propagation de la lumière dans l'espace libre  $C$  ( $V_p = C/n$ ). L'énergie du photon qui correspond à un indice de réfraction inférieur à 1, tombe dans la région des photons ultraviolets (UV). On peut donc conclure que les matériaux étudiés deviennent supraluminiques pour les photons UV.

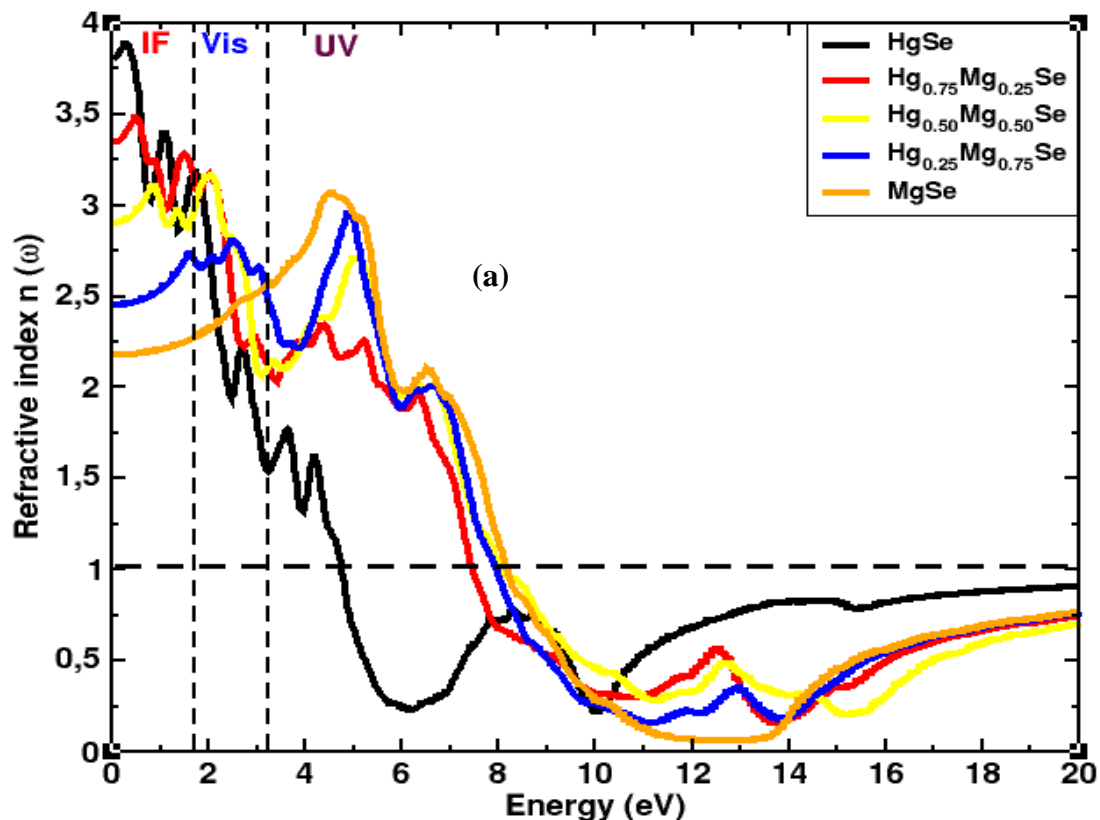
La **Figure V.8(b)** montre l'évolution du coefficient d'absorption optique calculé  $\alpha(\omega)$  des alliages Hg<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se pour différentes concentrations  $x$ . Pour les matériaux semi-conducteurs, l'absorption optique doit être nulle à une énergie lumineuse égale à la bande interdite, ce qui a été vérifié pour les alliages étudiés comme le montre la **Figure V.8(b)**, confirmant la fiabilité de nos résultats calculés. Cette figure montre que les pics du coefficient d'absorption sont faibles dans la région visible pour le matériau MgSe, tandis que les alliages HgSe, Hg<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>Se, Hg<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Se et Hg<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>Se présentent une absorption importante dans la région visible. En outre, ces calculs indiquent que le coefficient d'absorption présente des valeurs maximales à des énergies de 4.83 eV, 7.22 eV, 7.50 eV, 7.54 eV et 7.96 eV pour HgSe, Hg<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>Se, Hg<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Se, Hg<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>Se et MgSe, respectivement. De plus, le spectre du coefficient d'absorption de notre étude pour le système binaire HgSe est cohérent avec l'étude expérimentale existante [363].

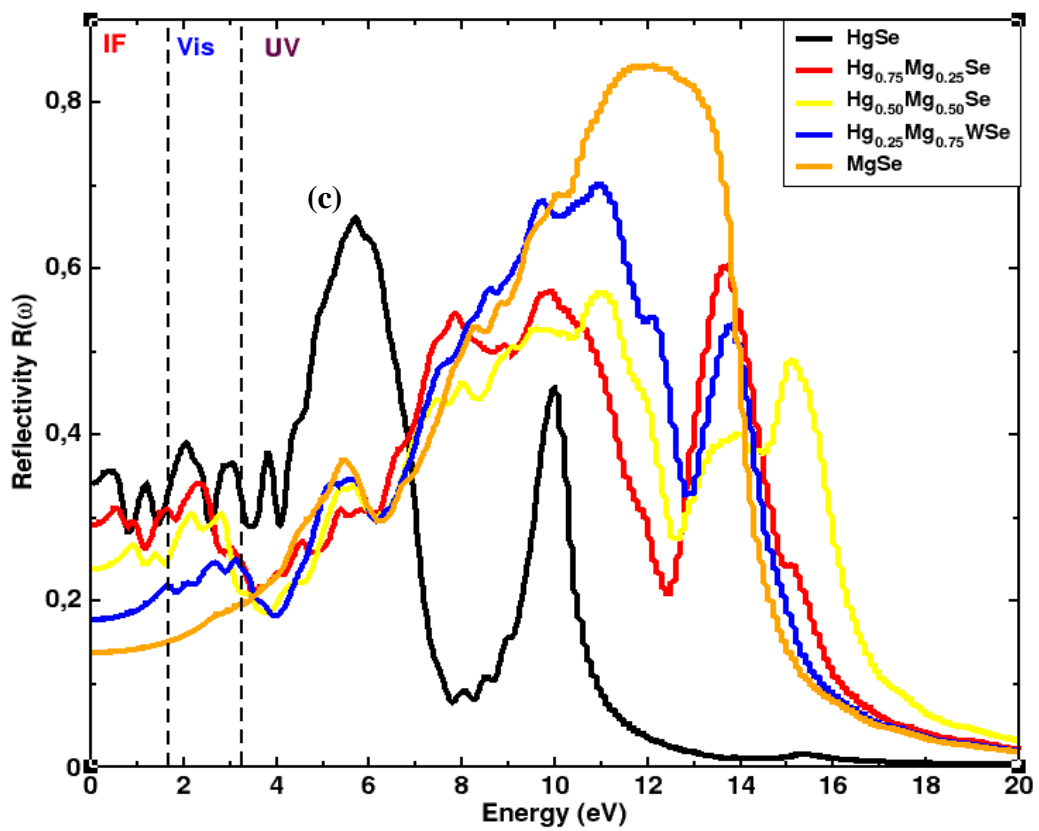
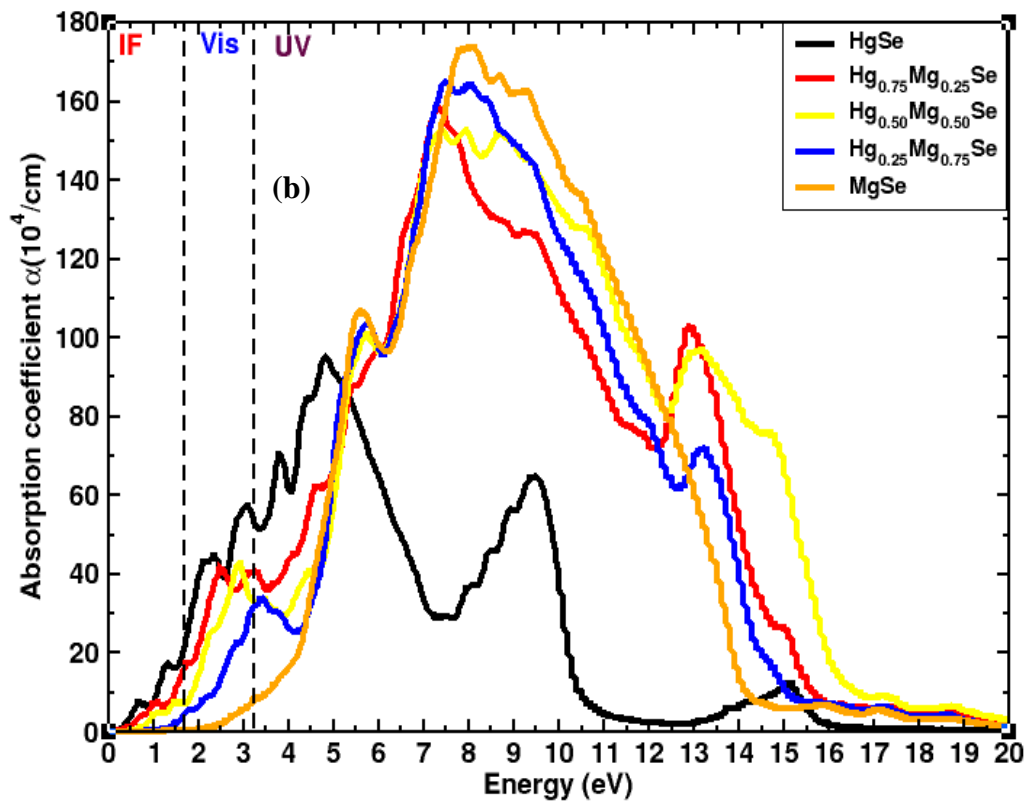
La **Figure V.8(c)** représente les spectres de réflectivité de Hg<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se avec différentes concentrations de Mg ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ). À la fréquence nulle, la réflectivité est d'environ 34%, 28%, 23%, 18% et 14% pour HgSe, Hg<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>Se, Hg<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Se, Hg<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>Se et MgSe, respectivement. Elle augmente ensuite pour atteindre des valeurs maximales dans la région de l'ultraviolet. Ainsi, pour tous les composés binaires, les valeurs de

la réflectivité statique calculées concordent bien avec les calculs théoriques précédents, présentés dans le **tableau. V.4**.

La **Figure V.8(d)** montre les spectres de conductivité optique  $\sigma(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons. Dans le cas des semi-conducteurs,  $\sigma(\omega)$  doit être nulle à la fréquence lumineuse équivalente à l'énergie de la bande interdite, ce qui a été démontré dans cette étude. Il est à noter qu'une fois que  $\sigma(\omega)$  atteint la fréquence seuil, la conductivité optique augmente avec l'énergie des photons, atteignant son maximum dans la région du rayonnement UV, comme illustré dans la **Figure V.8(d)**. De plus, il est clairement remarqué que lorsque la concentration en Mg augmente, la conduction optique diminue.

La fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  est également calculée et illustrée dans la **Figure V.8(e)**. Tout d'abord, la valeur de la perte d'énergie  $L(\omega)$  est approximativement nulle jusqu'à une énergie de 6 eV, puis elle augmente progressivement jusqu'à atteindre des petits pics secondaires. Après cela, nous observons une forte augmentation des valeurs de  $L(\omega)$  atteignant des valeurs maximales aux énergies 10.00, 14.50, 14.30, 14.22 et 13.89 eV pour HgSe, Hg<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>Se, Hg<sub>0.50</sub>Mg<sub>0.50</sub>Se et Hg<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>Se et MgSe, respectivement. En outre, la caractéristique distinctive liée à la résonance du plasma est indiquée par les pics dans les spectres de la fonction de perte d'énergie.





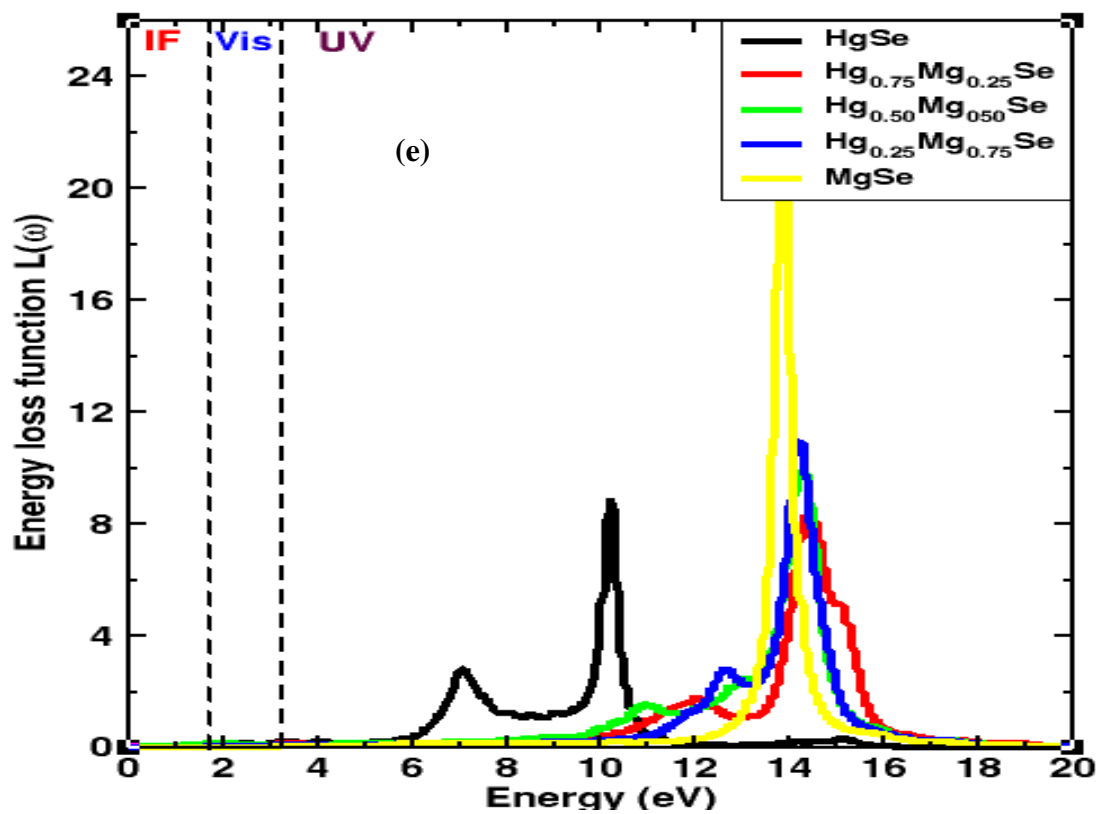
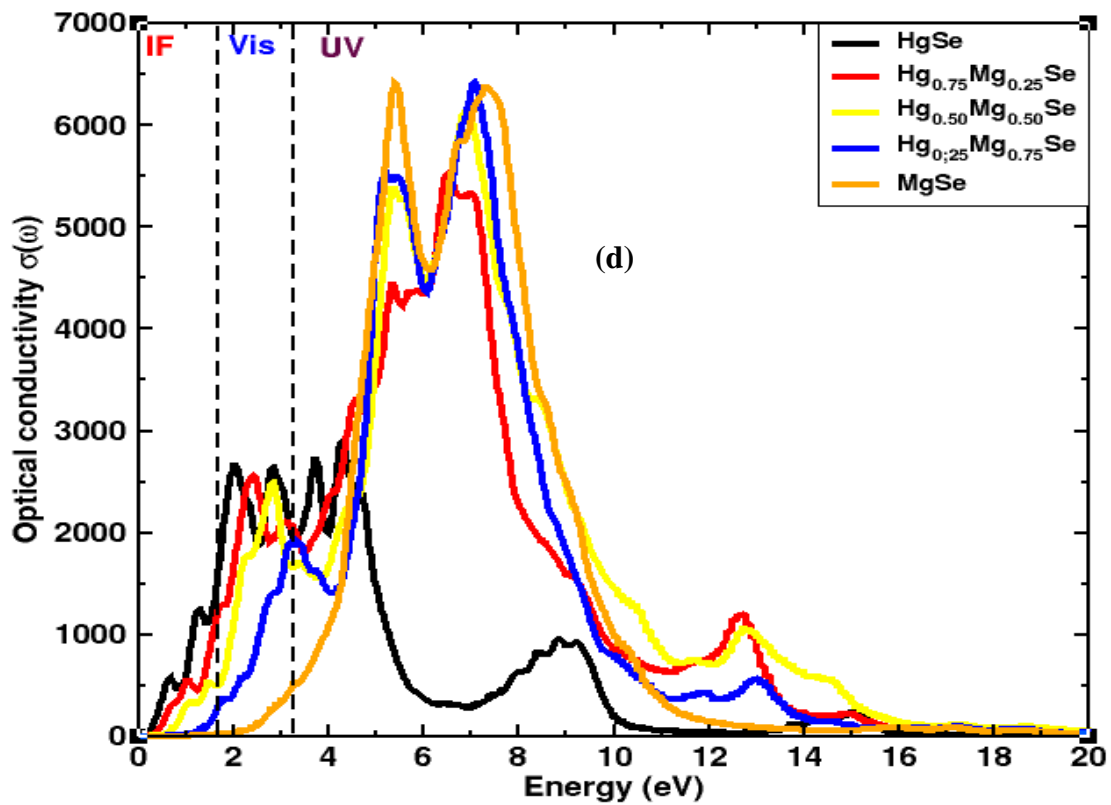


Figure V.8 : Paramètres optiques calculés des alliages  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et 1) : (a) indice de réfraction  $n(\omega)$ , (b) absorption optique  $\alpha(\omega)$ , (c) réflectivité  $R(\omega)$ , (d) conductivité optique  $\sigma(\omega)$  et (e) fonction d'énergie de perte  $L(\omega)$ .

## V. 3. 4. Propriétés thermoélectriques

En se basant sur la combinaison entre la méthode DFT telle qu'implémentée dans le code ABINIT et la théorie semi-classique de Boltzmann telle qu'incorporée dans le programme BoltzTraP, nous avons effectué des calculs thermoélectrique pour déterminer le coefficient de Seebeck ( $S$ ), la conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ), la conductivité thermique par temps de relaxation ( $k/\tau$ ), ainsi que le facteur de puissance (PF) et la figure de mérite (ZT), afin d'analyser les caractéristiques de transport des alliages examinés [152, 154, 364].

### V. 3. 4. 1. Seebeck coefficient

Le coefficient Seebeck  $S$  mesure la différence de potentiel entre deux conducteurs ou semi-conducteurs différents, lorsqu'il existe un gradient de température entre les deux jonctions. Ce paramètre est important pour décrire les propriétés thermoélectriques des matériaux. Les résultats du coefficient Seebeck pour les alliages  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  avec différentes concentrations ( $x$ ) allant de 0 à 1 sont présentés en fonction de la température dans la **Figure V.9**. D'après cette figure, les valeurs positives du coefficient Seebeck  $S$  indiquent que les matériaux étudiés présentent un comportement semi-conducteur de type p. En augmentant la température, on a remarqué que le coefficient Seebeck augmentait régulièrement pour atteindre des valeurs significatives à la température ambiante. Ces valeurs sont égales à  $2.00 \times 10^{-4}$ ,  $2.18 \times 10^{-4}$ ,  $2.28 \times 10^{-4}$ ,  $2.10 \times 10^{-4}$  et  $2.12 \times 10^{-4}$  V/K, pour  $x=0.0$ ,  $0.25$ ,  $0.50$ ,  $0.75$  et  $1.0$ , respectivement. Au-delà d'une température de 600 K, le coefficient Seebeck diminue lentement avec l'augmentation de la température pour les concentrations de dopage de 0.0, 0.25, 0.50 et 0.75, tandis qu'il reste constant pour  $x = 1.0$ . Nous avons également calculé le coefficient Seebeck en fonction de la concentration de Mg pour différentes températures (200, 300 et 400 K), voir **Figure V.10**. Cette figure montre que le coefficient  $S$  augmente avec la température. En outre, les courbes  $S$  montrent que les valeurs du coefficient Seebeck augmentent lorsque la concentration de Mg varient de 0.0 à 0.50. Elles commencent ensuite à diminuer lorsque les concentrations de Mg sont comprises entre 0.5 et 1.0.

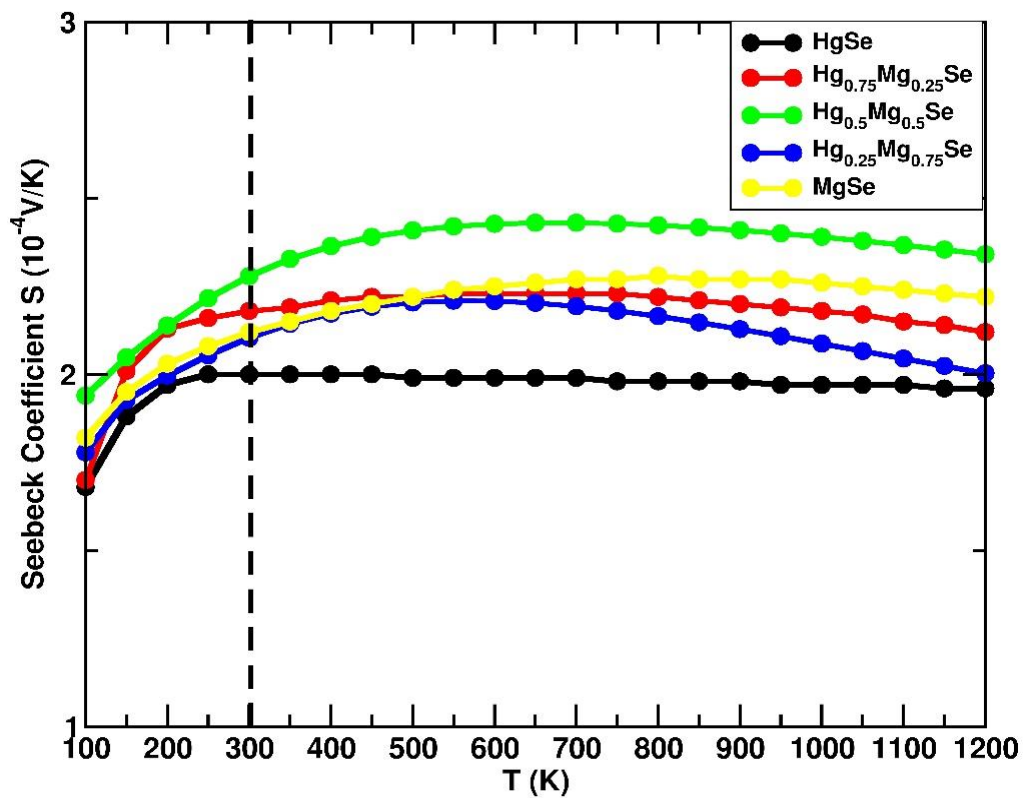


Figure V.9: Coefficient Seebeck calculé (S) en fonction de la température (T).

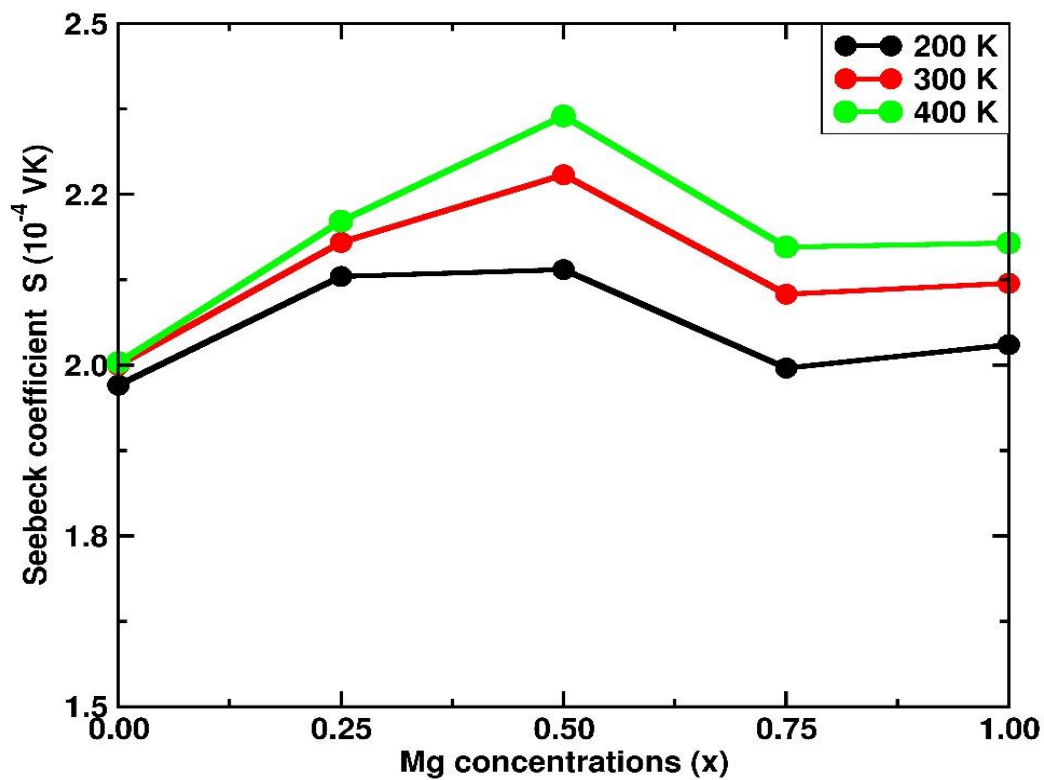


Figure V.10 : Coefficient Seebeck en fonction des concentrations de Mg pour différentes températures.

### V. 3. 4. 2. Conductivité thermique électronique

La conductivité thermique est une grandeur physique qui décrit la capacité d'un matériau solide à conduire la chaleur. La **Figure V.11** présente les courbes de la conductivité thermique électronique par temps de relaxation ( $k/\tau$ ) pour les alliages  $Hg_{1-x}Mg_xSe$  ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1.0$ ) en fonction de la température. Cette figure montre clairement que la conductivité thermique des alliages étudiés commence de 0 à basse température, puis augmente avec la température jusqu'à atteindre des valeurs élevées à haute température. On constate également qu'à des températures inférieures à la température ambiante, tous les matériaux étudiés ont des conductivités thermiques faibles, inférieures à  $2 \times 10^{14}$  W/mKs. Cependant, à des températures plus élevées (900K), ces matériaux ont des conductivités thermiques égales à 7.84, 7.73, 9.47 et 14.29 pour les concentrations 0.0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1, respectivement. La **Figure V.12** montre la variation de la conductivité thermique électronique en fonction de la concentration en Mg dans la gamme de 0 à 1 à des températures fixes (300, 500 et 800 K) pour les alliages  $Hg_{1-x}Mg_xSe$ . Cette figure montre que la conductivité reste constante jusqu'à une concentration de 0.25, puis diminue pour atteindre des valeurs minimales à  $x=0.50$ . Au-delà de la concentration 0.50, la conductivité thermique augmente avec la concentration de Mg.

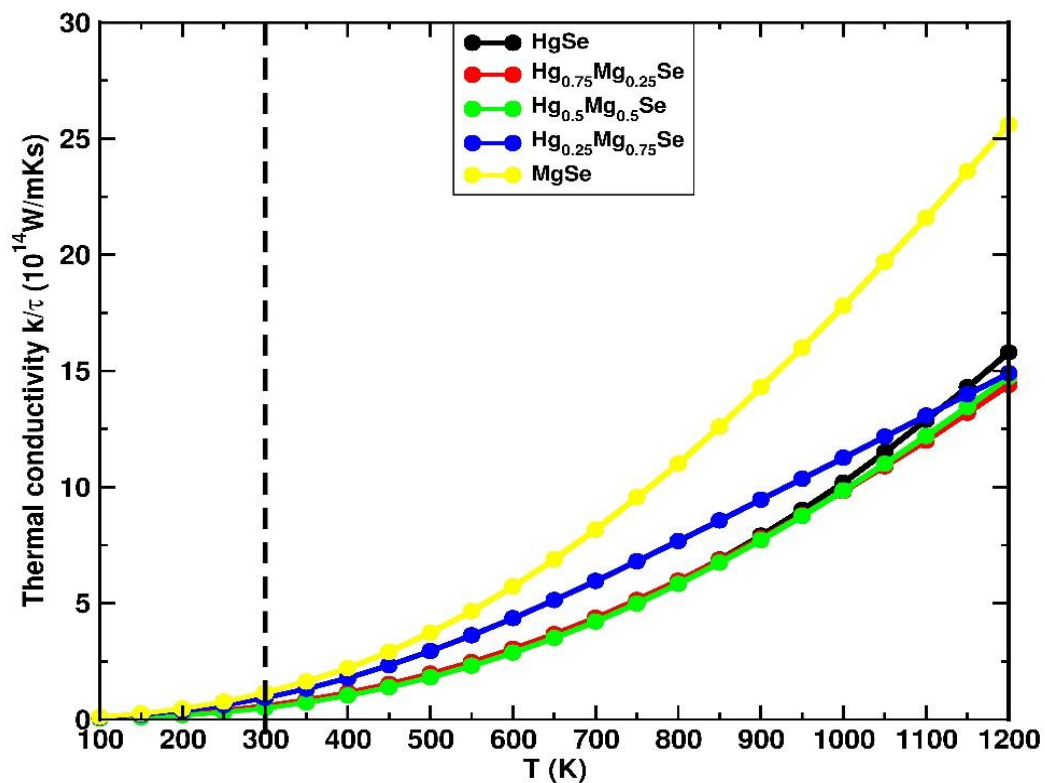


Figure V.11 : Conductivité thermique électronique calculée par le temps de relaxation ( $k/\tau$ ) en fonction de la température (T).

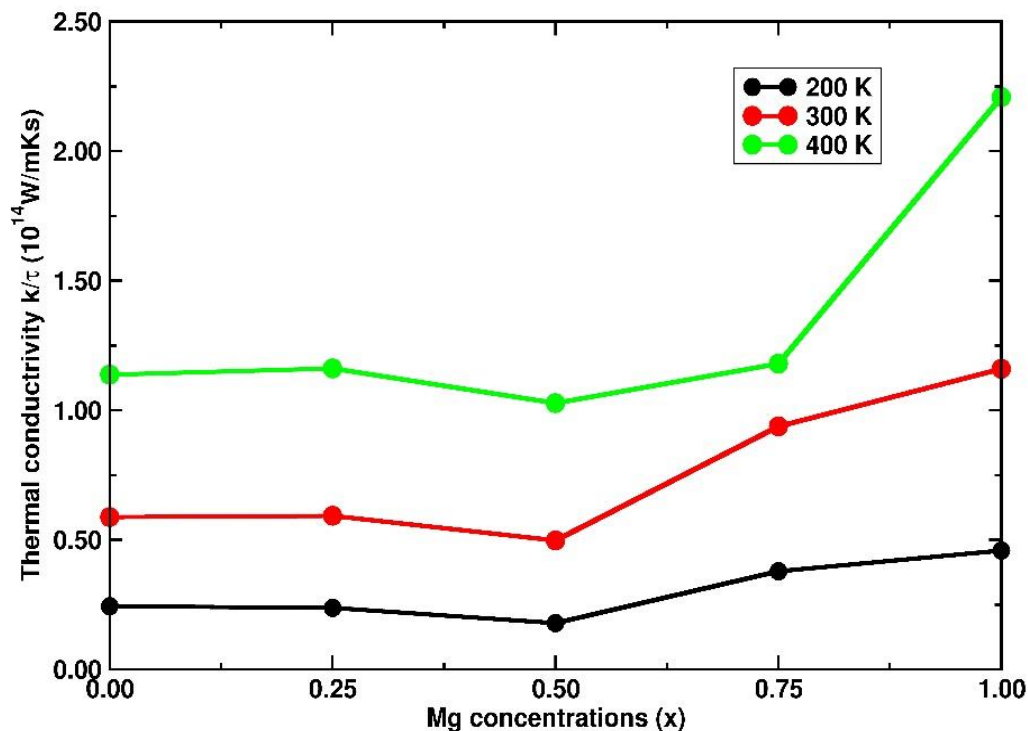


Figure V.12 : Conductivité thermique en fonction des concentrations de Mg pour différentes températures.

### V. 3. 4. 3. Conductivité électrique

En général, la conductivité électrique ( $\sigma$ ) est définie comme la mesure de la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique. Cette propriété est déterminée par la facilité avec laquelle les électrons libres se déplacent entre les atomes sous l'influence d'un champ électrique. L'effet de la température sur la conductivité électrique par le temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) pour tous les matériaux étudiés est illustré à la **Figure V.13**. Cette figure montre clairement que le composé binaire MgSe présente une conductivité électrique élevée par rapport aux autres matériaux lorsque les valeurs de température dépassent 100 K. En outre, à 300 K, les valeurs de conductivité électrique des composés  $Hg_{1-x}Mg_xSe$  ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1.0$ ) sont respectivement de  $0.32 \times 10^{19}$ ,  $0.30 \times 10^{19}$ ,  $0.23 \times 10^{19}$ ,  $0.49 \times 10^{19}$  and  $0.59 \times 10^{19}/\Omega \cdot m \cdot s$ . Au-delà de 300 K, la conductivité électrique augmente de manière significative avec la température, atteignant des valeurs significatives à des températures élevées (voir **tableau V.5**). En outre, les concentrations de Mg conduisent à une augmentation de la conductivité électrique des alliages  $Hg_{1-x}Mg_xSe$ , ce qui est bon pour les applications thermoélectriques. Comme le montre la **figure V.14**, la conductivité électrique augmente avec la température. On peut également noter que lorsque la valeur  $x$  augmente jusqu'à 0.50, la conductivité électrique

diminue jusqu'à atteindre des valeurs minimales. Au-delà de 0.50 de concentration en Mg, la conductivité électrique augmente progressivement. Les résultats obtenus pour les principaux paramètres thermoélectriques tels que  $S$ ,  $k/\tau$  et  $\sigma/\tau$  sont résumés dans les **tableaux V.5 et V.6**.

Tableau V.5 : Le coefficient Seebeck ( $S$ ) et la conductivité thermique électronique ( $k/\tau$ ) calculés des alliages  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1.0$ ) à des températures de 300, 600, 900 et 1200 K.

x \ T (K)	Coefficient Seebeck $S$ ( $10^{-4}$ V/K)					Conductivité thermique électronique $k/\tau$ ( $10^{14}$ W/mKs)				
	0.0	0.25	0.50	0.75	1.0	0.0	0.25	0.50	0.75	1.0
300 K	2.00	2.18	2.28	2.10	2.12	0.60	0.60	0.49	0.96	1.14
600 K	1.99	2.23	2.42	2.21	2.25	2.97	3.04	2.88	4.37	5.71
900 K	1.98	2.20	2.41	2.13	2.27	7.92	7.84	7.73	9.47	14.29
1200 K	1.96	2.12	2.34	2.00	2.22	15.81	14.42	14.73	14.91	15.60

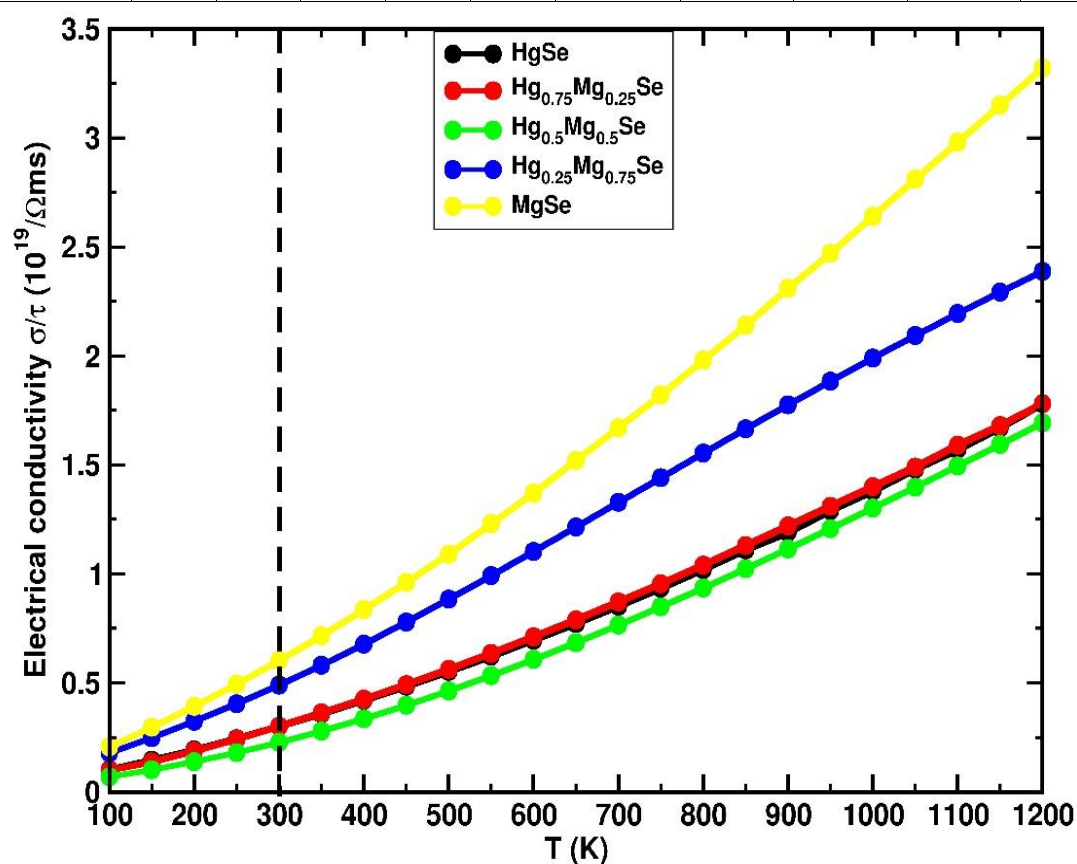


Figure V.13 : Conductivité électrique calculée par le temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température.

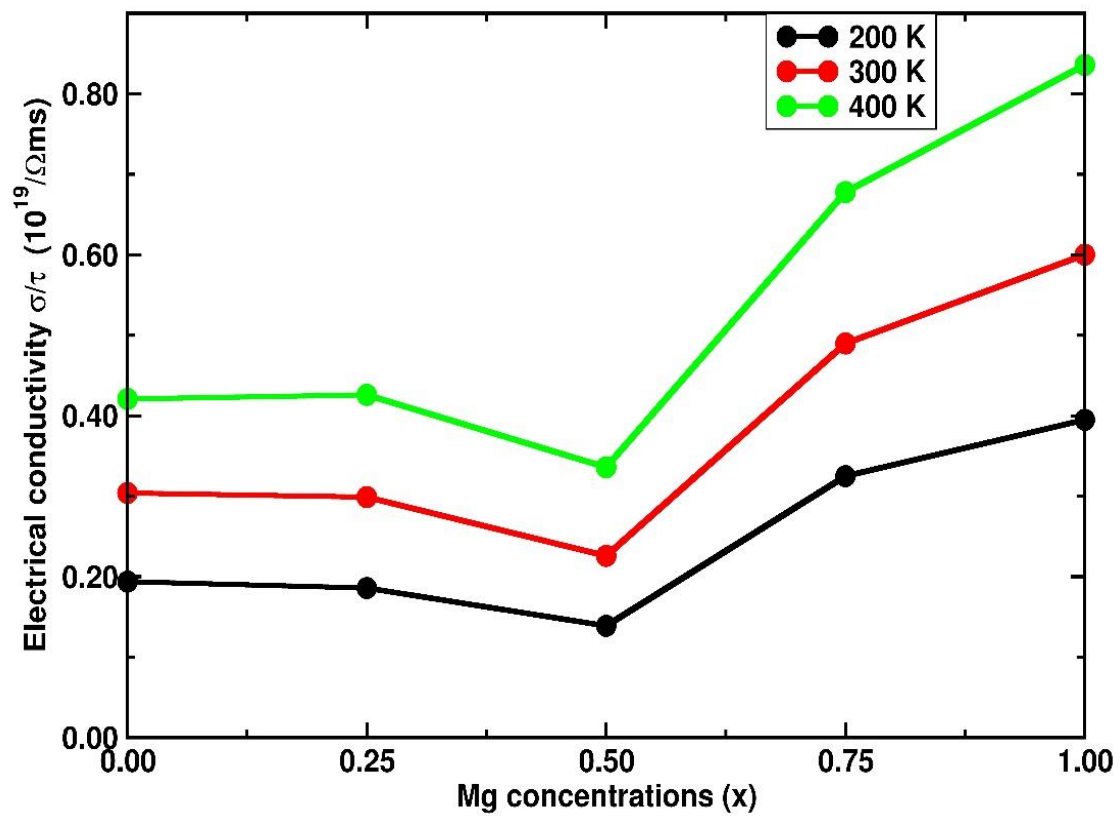


Figure V.14 :  $\sigma/\tau$  calculée en fonction des concentrations de Mg (x) pour différentes températures.

Tableau V.6 : Conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1.0$ ) à des températures de 300, 600, 900 et 1200 K.

		Conductivité électrique calculée par le temps de relaxation $\sigma/\tau$ ( $10^{19}/\Omega\text{ms}$ )				
x		0.0	0.25	0.50	0.75	1.0
T (K)						
300 K		0.316	0.30	0.23	0.49	0.59
600 K		0.696	0.71	0.61	1.10	1.36
900 K		1.19	1.22	1.11	1.78	2.30
1200 K		1.75	1.78	1.69	2.41	3/31

### V. 3. 4. 4. Facteur de puissance

Le facteur de puissance est l'une des propriétés les plus importantes utilisées pour décrire la qualité des dispositifs thermoélectriques. La **Figure V.15** présente les courbes de facteur de puissance (PF) calculées en fonction de la température. À 300 K, tous les matériaux étudiés présentent des facteurs de puissance élevés d'environ  $0.12 \times 10^{12}$ ,  $0.14 \times 10^{12}$ ,  $0.12 \times 10^{12}$ ,  $0.27 \times 10^{12}$  et  $0.33 \times 10^{12}$  W/mK<sup>2</sup>s pour Hg<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se (x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1.0), respectivement. En outre, le facteur de puissance augmente linéairement avec l'augmentation de la température et atteint des valeurs élevées dans la région à haute température. En raison de la conductivité électrique accrue à température ambiante, il est clairement noté que le MgSe et le Hg<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>Se ont un facteur de puissance beaucoup plus élevé que les autres matériaux étudiés. En outre, dans la plage de température [200-400] K, nous pouvons constater que lorsque la concentration x est comprise entre 0.0 et 0.25, le facteur de puissance augmente légèrement, puis diminue à mesure que la concentration en Mg augmente, jusqu'à 0,50. Ensuite, le facteur PF commence à augmenter pour atteindre des valeurs significatives, voir **Figure V.16**.

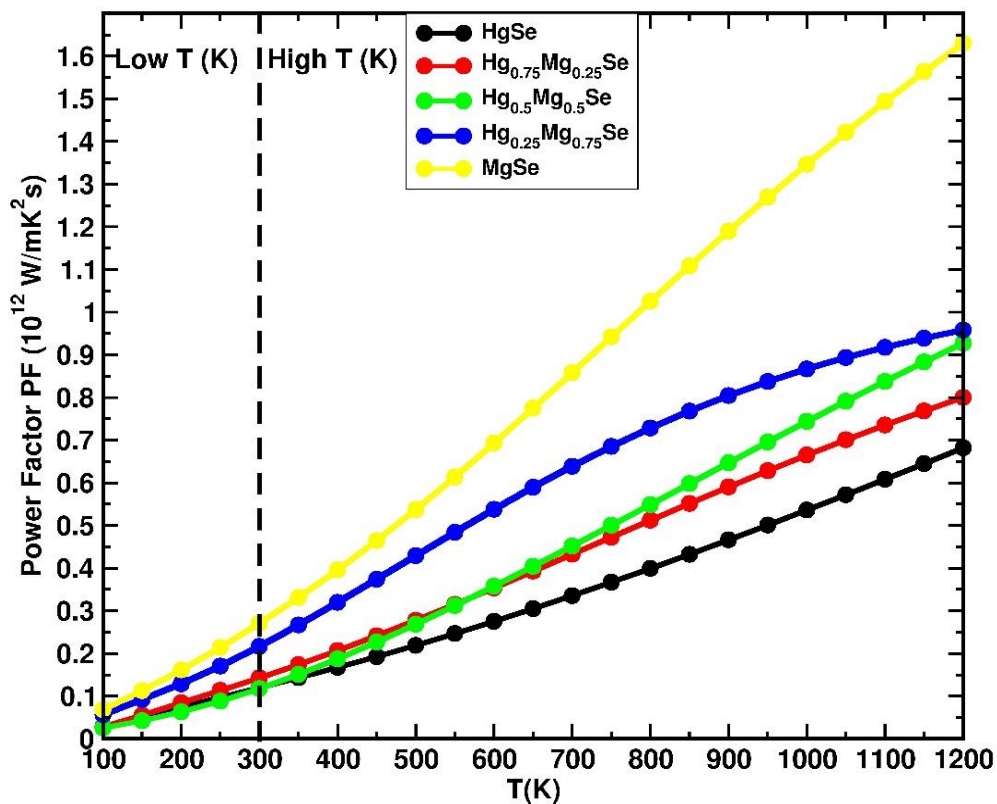


Figure V.15 : Facteur de puissance (PF) calculé en fonction de la température (T).

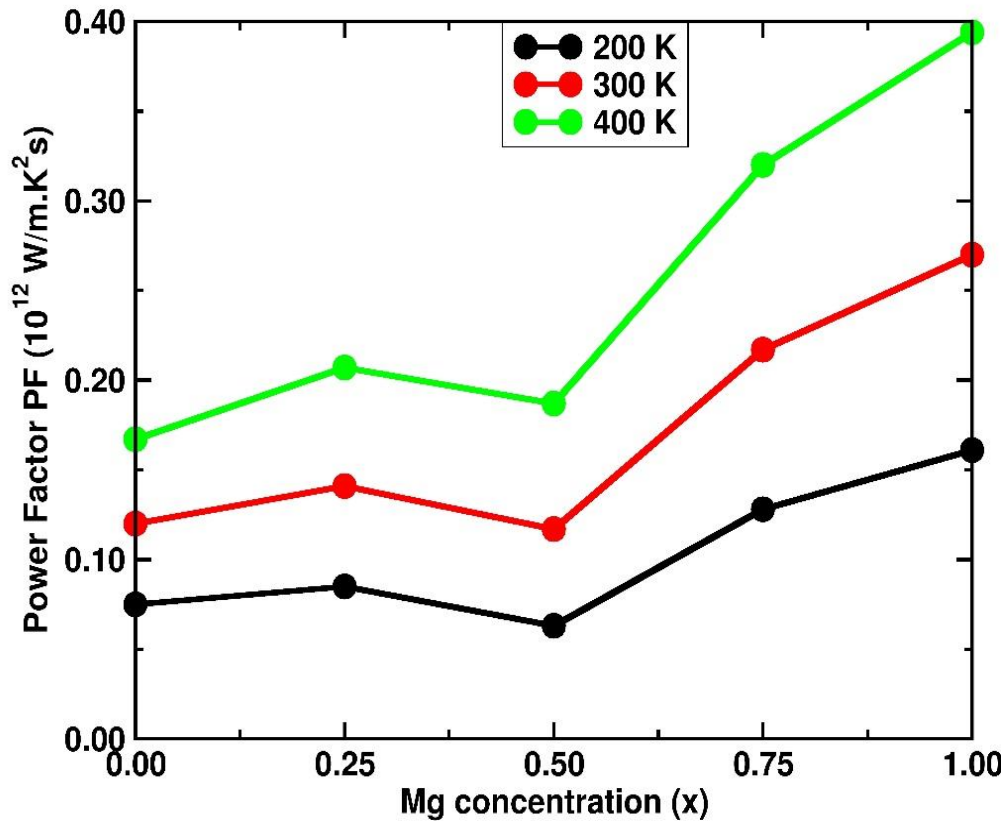


Figure V.16 : PF calculé en fonction des concentrations de Mg pour différentes températures.

### V. 3. 4. 5. Figure de mérite

Le facteur de mérite adimensionnel (ZT) est un paramètre de transport utilisé pour indiquer l'efficacité des matériaux thermoélectriques. Les valeurs ZT calculées des matériaux étudiés en fonction de la température (T) sont montrées à la **Figure V.17**. Cette figure montre que le facteur ZT a des valeurs significatives supérieures à 0.6. À la température ambiante (300 K), il apparaît clairement que les valeurs de la figure de mérite sont d'environ : 0.62, 0.72, 0.71, 0.70 et 0.71 pour  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1.0$ ), respectivement. Ces résultats de ZT montrent que les composés  $\text{Hg}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Se}$ ,  $\text{Hg}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Se}$ ,  $\text{Hg}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$  et  $\text{MgSe}$  ont une Figure de mérite importante par rapport à  $\text{HgSe}$ . En outre, dans la région à haute température, nous pouvons noter qu'en augmentant la concentration de dopage de Mg de 0 à 0.75, la figure de mérite augmente d'abord. En outre, dans la région à haute température, on constate qu'en augmentant la concentration de dopage Mg de 0 à 0.75, le facteur de mérite augmente d'abord. Il diminue ensuite lorsque la concentration  $x$  passe de 0.75 à 1,0. Les résultats calculés du facteur de puissance et de la figure de mérite sont résumés dans le **tableau V.7**.

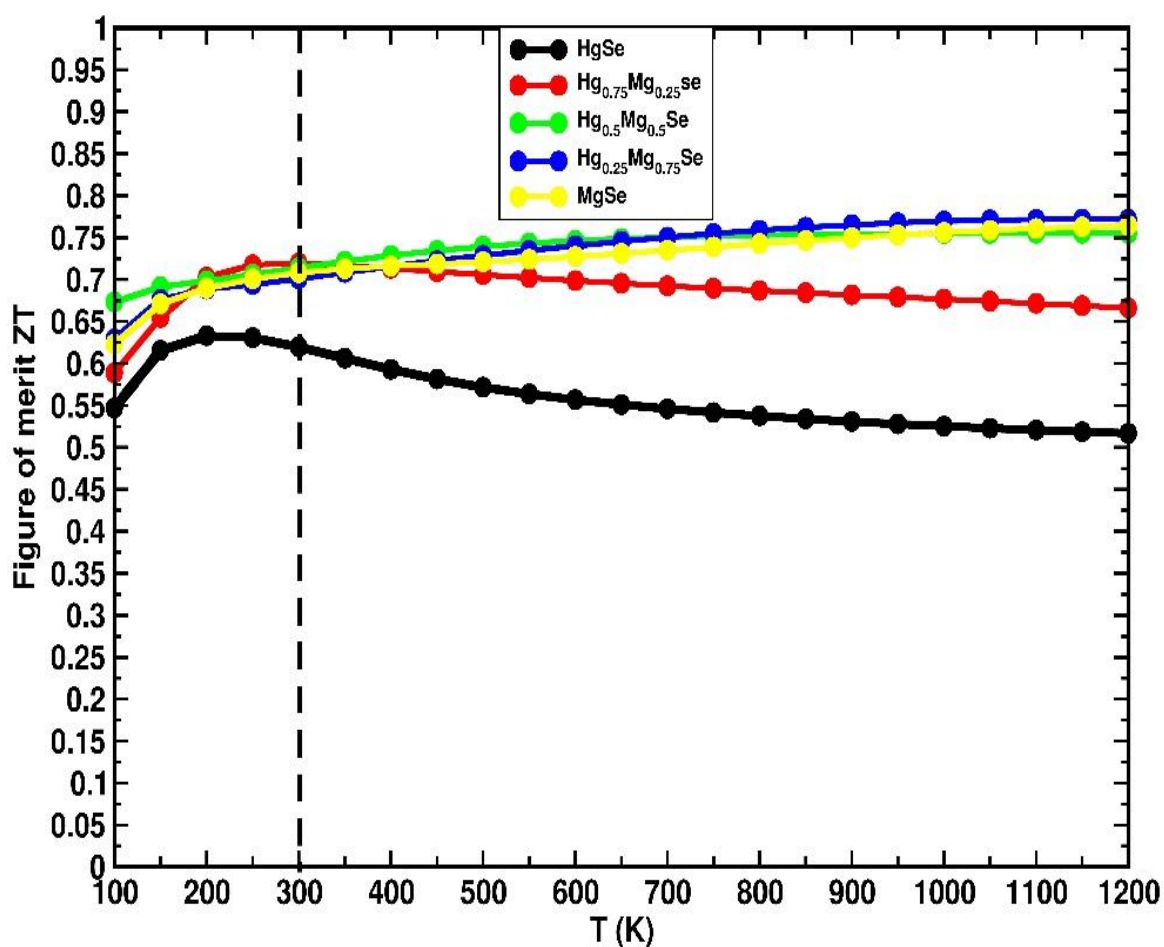


Figure V.17 : Figure de mérite électronique calculée (ZT) en fonction de la température.

Tableau V.7 : Facteur de puissance (PF) et facteur de mérite (ZT) calculés pour  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1.0$ ) à des températures de 300, 600, 900 et 1200 K.

x \ T (K)	Facteur de puissance PF ( $10^{12}$ W/mK <sup>2</sup> s)					Facteur de mérite ZT				
	0.0	0.25	0.50	0.75	1.0	0.0	0.25	0.50	0.75	1.0
300 K	0.12	0.14	0.12	0.27	0.33	0.62	0.72	0.71	0.70	0.71
600 K	0.27	0.35	0.36	0.54	0.70	0.56	0.70	0.75	0.70	0.73
900 K	0.47	0.59	0.65	0.81	1.18	0.53	0.68	0.75	0.76	0.75
1200 K	0.68	0.81	0.93	0.96	1.62	0.52	0.67	0.76	0.77	0.76

### V. 3. Conclusion

En résumé, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé sous Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) a été appliquée pour étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques et électroniques de l'alliage  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  avec une composition variable de  $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$ . Le paramètre de maille a diminué linéairement de 6.287 à 6.006 Å, lorsque nous augmentons la concentration de dopage de Mg. L'analyse des TDOS et PDOS a révélé que les matériaux étudiés sont des semi-conducteurs de type p non magnétiques. En outre, la bande de valence supérieure est principalement dominée par les états Hg-d et Se-p lorsque la composition du dopage  $x$  coïncide entre 0 et 0.75. Alors que cette bande est principalement formée par des états Se-p pour  $x=1$ . Les calculs de la structure de bande révèlent un comportement semi-conducteur avec une bande interdite directe au point  $\Gamma$ . Les valeurs calculées de la bande interdite vont de 0.0 à 2.610 eV lorsque les concentrations en Mg passent de 0.0 à 1.0. Ainsi, la forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) dans la région de la lumière visible du composé  $\text{Hg}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$  et sa valeur de bande interdite obtenue ( $E_g = 1.44 \text{ eV}$ ) indiquent que cet alliage est un candidat potentiel pour les applications photovoltaïques.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons illustré les propriétés thermoélectriques de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  avec différentes concentrations de Mg ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$  et 1.0). Pour cela, nous avons appliqué les calculs DFT en combinaison avec la théorie du transport de Boltzmann. Les alliages  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$  et 1.0) présentent un coefficient Seebeck élevé, une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique électronique à différentes températures. Par conséquent, à température ambiante, les valeurs calculées de la figure de mérite pour les matériaux  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$  et 1.0) sont respectivement de 0,62, 0,72, 0,71, 0,70 et 0,71. Nous avons également constaté que le dopage de HgSe par des compositions de Mg permettait d'augmenter les valeurs du facteur de mérite. Enfin, les résultats thermoélectriques indiquent que les alliages étudiés pourraient avoir des propriétés prometteuses pour de futures applications thermoélectriques et pourraient donc être utiles pour la fabrication de modules hybrides photovoltaïques-thermoélectriques (PV-TE), qui combinent un système solaire et un générateur thermoélectrique.

# Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse, nous avons examiné les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de certains matériaux semiconducteurs, notamment  $\text{CsMF}_3$  ( $M = \text{Pb}, \text{Sn}$  et  $\text{Ge}$ ),  $\text{CsSnCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  et  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1.0$ ). Ces études ont été menées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), mise en œuvre à l'aide du code ABINIT. Les effets d'échange et de corrélation ont été pris en compte dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). En outre, les propriétés thermoélectriques de ces matériaux ont été obtenues en combinant des calculs DFT et la théorie du transport de Boltzmann.

- ✓ Concernant les propriétés physiques des pérovskites  $\text{CsMF}_3$  ( $M = \text{Pb}, \text{Sn}$  et  $\text{Ge}$ ), nous avons d'abord étudié la stabilité et les propriétés structurales de ces matériaux en utilisant les paramètres de maille optimisés. Les valeurs obtenues pour l'énergie de formation des trois matériaux étudiés ont un signe négatif. Cela signifie que ces matériaux sont thermodynamiquement stables, ce qui indique qu'ils peuvent être synthétisés expérimentalement. Nous avons ensuite étudié les propriétés électroniques de ces matériaux ainsi que leurs propriétés optiques. Les résultats montrent que les matériaux étudiés sont des semi-conducteurs de type p avec une bande interdite directe au point de symétrie R. Les valeurs de bande interdite calculées montrent que les pérovskites  $\text{CsGeF}_3$  et  $\text{CsSnF}_3$  conviennent aux applications photovoltaïques. En outre, les propriétés optiques montrent que ces matériaux ont une absorption significative dans le spectre visible, ce qui prouve qu'ils conviennent à cette application. De même, les résultats optoélectroniques obtenus pour le  $\text{CsPbF}_3$  montrent qu'il s'agit d'un candidat prometteur pour l'absorption des rayonnements UV. En ce qui concerne les propriétés thermoélectriques, à température ambiante, les valeurs correspondantes de la figure de mérite (ZT) pour les matériaux  $\text{CsGeF}_3$ ,  $\text{CsSnF}_3$  et  $\text{CsPbF}_3$  sont respectivement de 0.56, 0.57 et 0.64. En outre, à  $T = 800$  K, tous les composés étudiés présentent des valeurs ZT attrayantes supérieures à 0.70, ce qui en fait des candidats appropriés pour la thermoélectricité à haute température.
- ✓ Les pérovskites à base d'halogénures métalliques sans plomb présentent un grand intérêt pour les industries photovoltaïques et optoélectroniques en raison du besoin pressant de résoudre les problèmes de toxicité et d'instabilité liés au Pb. Pour cette raison, nous avons examiné les caractéristiques structurales, optoélectroniques et thermoélectriques

des pérovskites halogénées sans plomb à base de Sn :  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  dans la deuxième partie de notre thèse. Les valeurs estimées des paramètres de la maille d'équilibre sont en excellent accord avec celles calculées dans les travaux expérimentaux et par d'autres œuvres théoriques disponibles. En outre, les valeurs calculées du facteur de tolérance et du facteur octaédrique confirment la stabilité géométrique des matériaux étudiés. Les résultats électroniques obtenus montrent une bande interdite directe (R-R) de 1.15 eV et 1.98 eV pour  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ , respectivement. En ce qui concerne les propriétés optiques, les composés étudiés semblent avoir une excellente absorption optique ( $\alpha(\omega) > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) dans le domaine visible. La large gamme d'absorption correspondant aux valeurs énergétiques du visible à l'ultraviolet montre l'utilité de ces matériaux pour divers dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans cette gamme spectrale. Les propriétés thermoélectriques des matériaux étudiés sont estimées proches du niveau de Fermi en fonction de la température. Les valeurs positives du coefficient Seebeck (S) pour les deux matériaux étudiés dans la gamme de température examinée indiquent que ces matériaux sont des semi-conducteurs de type p. Les valeurs calculées du facteur de mérite pour les pérovskites  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  sont respectivement de 0.67 et 0.62. Ce qui signifie que nos résultats peuvent être bénéfiques pour les applications thermoélectriques.

- ✓ Dans le dernier chapitre, nous avons étudié l'effet de la concentration en magnésium (Mg) sur la structure cristalline, la stabilité thermodynamique, les propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ . Les résultats numériques des paramètres de réseau obtenus pour les composés binaires  $\text{HgSe}$  et  $\text{MgSe}$  montrent un bon accord avec des calculs expérimentaux et théoriques antérieurs. Bien qu'aucune donnée expérimentale ne soit disponible pour les alliages ternaires  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$ ), nos paramètres de maille calculés concordent assez bien avec les résultats correspondants calculés dans d'autres travaux théoriques. Les valeurs négatives de l'énergie de formation pour les alliages étudiés confirment la stabilité thermodynamique. Les propriétés électroniques de ces matériaux ont été étudiées, en se concentrant sur l'influence des concentrations en x sur les densités des états électroniques et les structures de bandes. Les résultats montrent que les alliages présentent une bande interdite directe au point de symétrie  $\Gamma$ . Ils montrent également que la bande interdite augmente progressivement avec la concentration de Mg. Les propriétés optiques montrent que l'absorption optique est déplacée du spectre Infrarouge

(IF) vers le spectre Ultraviolet (UV) en augmentant les compositions de Mg. Il s'avère que la forte absorption dans la région de la lumière visible du composé  $\text{Hg}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$  et sa valeur de bande interdite obtenue ( $E_g = 1.44 \text{ eV}$ ) indiquent que cet alliage est un candidat potentiel pour les applications photovoltaïques. Tandis que d'autres alliages étudiés pourraient être candidats à des applications optoélectroniques, compte tenu de leur capacité à absorber les rayonnements. De plus, nos résultats peuvent être utiles dans le domaine photovoltaïque pour développer des cellules PV multi-jonctions basées sur des combinaisons de matériaux semi-conducteurs ( $\text{Hg}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Se}$ ,  $\text{Hg}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$ ,  $\text{MgSe}$ ), en utilisant du  $\text{MgSe}$  ( $E_g = 2.61 \text{ eV}$ ,  $a = 6.01 \text{ \AA}$ ) pour la cellule supérieure, l'alliage  $\text{Hg}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$  ( $E_g = 1.44 \text{ eV}$ ,  $a = 6.10 \text{ \AA}$ ) pour la cellule intermédiaire, et  $\text{Hg}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Se}$  ( $E_g = 0.58 \text{ eV}$ ,  $a = 6.19 \text{ \AA}$ ) pour la cellule inférieure. Les caractéristiques de transport montrent que tous les alliages étudiés sont des semi-conducteurs de type p. Les résultats obtenus indiquent également que l'augmentation de la concentration de la substitution de Mg dans l'alliage HgSe conduit à une amélioration de la performance thermoélectrique des alliages  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ . De plus, les valeurs positives élevées du coefficient de Seebeck, ainsi que la faible conductivité thermique électronique et la conductivité électrique élevée révèlent des valeurs significatives du facteur de mérite (ZT) qui font des matériaux étudiés des candidats prometteurs pour les dispositifs thermoélectriques. Ces résultats peuvent donc être utiles pour la fabrication de modules hybrides photovoltaïques-thermoélectriques (PV-TE), qui combinent un système solaire et un générateur thermoélectrique.

- ✓ Il est clair que cette thèse sera le début d'un parcours scientifique, c'est pourquoi notre travail de recherche dans le domaine des sciences des matériaux et de la modélisation des systèmes se poursuivra après cette thèse. Par conséquent, les perspectives envisageables pour l'avenir sont les suivantes : Nous étudierons d'autres propriétés, telles que les propriétés mécaniques et dynamiques (vibrations acoustiques), en plus de celles que nous avons déjà étudiées dans nos travaux récents, afin de trouver des matériaux prometteurs pour les applications de conversion d'énergie. Nous utiliserons d'autres approximations telles que HSE et PBE+SOC au cours de notre étude. D'autre part, nous allons simuler un générateur thermoélectrique basé sur l'alliage  $\text{Hg}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Se}$  dans un système hybride photovoltaïque-thermoélectrique en utilisant les logiciels Matlab/Simulink afin d'étudier le transfert de chaleur qui se produit entre la cellule solaire et le générateur thermoélectrique, et d'évaluer la performance du système hybride PV-TE (puissance électrique et efficacité du système hybride).

# Références

- [1] S. R. Wenham, M. A. Green, M. E. Watt, R. Corkish, A. Sproul, *London, Routledge*, 2011. <https://doi.org/10.4324/9781849776981>.
- [2] C. E. Fritts, On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use, *American Journal of Science*, 3.156 (1883) 465-472.
- [3] A. Einstein, Indeed, it seems to me that the observations regarding" blackbody radiation, photoluminescence, production of cathode rays by ultraviolet. *Annalen der Physik*, 17 (1905) 132-148.
- [4] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *Journal of applied physics*, 25(5) (1954) 676-677.
- [5] Schrier, Joshua, Denis O. Demchenko, and A. Paul Alivisatos. "Optical properties of ZnO/ZnS and ZnO/ZnTe heterostructures for photovoltaic applications, *Nano letters*, 7.8 (2007) 2377-2382.
- [6] J. Li and Z. Xiaolong, The structural, electronic and optical properties of ZnTe/CdSe/GaSb heterotrilinear: first-principles study, *Journal of Physics D: Applied Physics* 54.41 (2021) 415104.
- [7] E. M. Flores, R. A. Gouvea, M. J. Piotrowski, M. L. Moreira *et al.*, Band alignment and charge transfer predictions of ZnO/ZnX (X= S, Se or Te) interfaces applied to solar cells: a PBE+ U theoretical study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20.7 (2018) 4953-4961.
- [8] M. Safari, Z. Izadi, J. Jalilian, I. Ahmad & S. Jalali-Asadabadi, Metal mono-chalcogenides ZnX and CdX (X= S, Se and Te) monolayers: Chemical bond and optical interband transitions by first principles calculations, *Physics letters A*, 381(6) (2017) 663-670.
- [9] B. K. Al-Rawi, S. M. Hameed and M. A. Alsaadi, Simulation of Electronic Structure and some Properties of CdTe Crystals Using DFT, *Materials Science Forum*, 1021 (2021) 1-10.
- [10] T. A. Gessert *et al.*, Research strategies toward improving thin-film CdTe photovoltaic devices beyond 20% conversion efficiency, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119 (2013) 149-155.
- [11] D. Liu, *et al.*, First-principles study of the stability, electronic and optical properties of CdTe under hydrostatic pressure, *Chemical Physics Letters* 764 (2021) 138272.
- [12] S. Zou and F. Li, Efficient All-Inorganic CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells by Using CdS/CdSe/CdS Quantum Dots as Intermediate Layers, *Journal of Nanomaterials*, 2020 (2020) 1-11.
- [13] S. M. Hosseini, Optical properties of cadmium telluride in zinc-blende and wurzite structure, *Physica B: Condensed Matter*, 403 (2008) 1907-1915.
- [14] A. I. Kashuba *et al.*, Calculation of the vibrational spectra of CdSe and CdS crystals with zinc blende structure, *Materials Today: Proceedings*, 62 (2022) 5812-5818.

- [15] E. Deligoz, C. Kemal and C. Yasemin, Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe., *Physica B: Condensed Matter*, 373.1 (2006) 124-130.
- [16] F. Yao et al, First-principles calculations of the electronic, and optical properties of a GaAs/AlAs van der Waals heterostructure, *Chemical Physics Letters*, 765 (2021) 138194.
- [17] Y. Pan, Influence of N-vacancy on the electronic and optical properties of bulk GaN from first-principles investigations, *International Journal of Energy Research*, 45.10 (2021) 15512-15520.
- [18] N. N. Anua, R. Ahmed, M. A. Saeed, A. Shaari et al., DFT investigations of structural and electronic properties of gallium arsenide (GaAs), *AIP Conference Proceedings, American Institute of Physics*, 1482 (2012) 64-68.
- [19] A. K. Singh, D. Chandra, S. Kattayat *et al.*, First-Principles Investigation of Electronic Properties of GaAs<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub> Ternary Alloys, *Semiconductors*, 53 (2019) 1731-1739.
- [20] Y. Tang, M. Liu, Y. Zhou *et al.*, First-principles predication of facet-dependent electronic and optical properties in InSe/GaAs heterostructure with potential in solar energy utilization, *Journal of Alloys and Compounds*, 842 (2020) 155901.
- [21] K. Dhahri, E. Kadri, A structural and electronic property of GaAs and Ge and super-lattice GaAs/Ge (001), *Optik*, 140 (2017) 223-232.
- [22] B. P. Pandey, Electronic and Optical Properties of GaAs Armchair Nanoribbons: DFT Approach, *International Journal of Nanoelectronics and Materials Volume*, 11.2 (2018) 143-152.
- [23] B. U. Haq, R. Ahmed, A. Shaari *et al.*, Study of wurtzite and zincblende GaN/InN based solar cells alloys: First-principles investigation within the improved modified Becke–Johnson potential, *solar Energy* 107 (2014) 543-552.
- [24] T. Zhang, M. I. Dar, G. Li, F. Xu, N. Guo, M. Gratzel, and Y. Zhao. Bication Lead Iodide 2D Perovskite Component to Stabilize Inorganic  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> Perovskite Phase for High-Efficiency Solar Cells, *Science Advances*, 3.9 (2017) e1700841.
- [25] Z. Hu, Z. Lin, J. Su, J. Zhang, J. Chang and Y. Hao, A Review on energy band-gap engineering for perovskite photovoltaics, *Solar Rrl*, 3.12 (2019) 1900304.
- [26] F. Gao, C. Li, L. Qin, L. Zhu, X. Huang, H. Liu, L. Liang, Y. Hou, Z. Lou, Y. Hu, and F. Teng, Enhanced Performance of Tin Halide Perovskite Solar Cell by Addition of Lead Thiocyanate, *RSC Adv.*, 8 (2018) 14025–14030.
- [27] J. Li, R. Gao, F. Gao, J. Lei, H. Wang, X. Wu, J. Li, H. Liu, X. Hua, and S. (Frank) Liu. Fabrication of Efficient CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells by Single-Source Thermal Evaporation, *Journal of Alloys and Compounds*, 818 (2020) 152903.
- [28] T. Krishnamoorthy, H. Ding, C. Yan, W. L. Leong, T. Baikie, Z. Zhang, M. Sherburne, S. Li, M. Asta, N. Mathews and S. G. Mhaisalkar, Lead-Free Germanium Iodide Perovskite Materials for Photovoltaic Applications, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 23829–23832.

- [29] S. Idrissi, S. Ziti, H. Labrim, L. Bahmad, Band gaps of the solar perovskites photovoltaic  $\text{CsXCl}_3$  (X=Sn, Pb or Ge), *Materials Science in Semiconductor Processing*, 122 (2021) 105484.
- [30] S. R. Kumavat, Y. Sonvane, S. K. Gupta, Structural, optical, transport, and solar cell properties of 2D halide perovskite  $\text{MAZX}_3$  (Z = Pb, Sn, and X = Cl, Br, I), *J. Appl. Phys.*, 128, (2020) 114304.
- [31] Z. Yi, Z. Fang, Theoretical studies on the structural, electronic and optical properties of orthorhombic perovskites  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X= I, Br, Cl), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 110 (2017) 145–151.
- [32] G. R. Berdiyrov, M.E. Madjet, F. El-Mellouhi, F.M. Peeters, Effect of crystal structure on the electronic transport properties of the organometallic perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , *solar Energy Materials & Solar Cells*, 148 (2016) 60–66.
- [33] M. Afsari, A. Boochani and F. Shirdel, Electronic and optical properties of two propounded compound in photovoltaic applications,  $\text{CsPbI}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ : By DFT, *Optik*, 199 (2019) 163360.
- [34] A. Taya *et al.*, First principles study of structural, electronic and optical properties of Cs-doped  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  for photovoltaic applications, *Vacuum*, 160 (2019) 440-444.
- [35] I. O. Ali, D. P. Joubert, and M. S. Suleiman, First-principles calculations of the electronic and optical properties of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  for photovoltaic applications, *Materials Today: Proceedings*, 5.4 (2018) 10570-10576.
- [36] L. Moulaoui, O. bajjou, A. Najim, K. Rahmani, The study of electronic and optical properties of perovskites  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  using first-principle, *E3S Web of Conferences*, 336 (2022) 00015.
- [37] M. Kovalenko *et al.*, Structural, Electronic and Optical Properties of  $\text{CsPbBr}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ : First-Principles Modeling, 2021 IEEE 12th International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT). IEEE, (2021) 232-237.
- [38] Akhtarianfar, Seyed Farshad, Saeid Shojaei, and Shahin Khameneh Asl. "Organic cation rotation in HC (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 2PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells: DFT & DOE approach." *Solar Energy* 220 (2021): 70-79.
- [39] M. J. Patel, S. K. Gupta, P. N. Gajjar, Ab-initio study of formamidinium lead halide (FAPbX<sub>3</sub>, X= Br, Cl) perovskite's monolayers, *Materials Today: Proceedings*, 67 (2022) 20-24.
- [40] R. Mayengbam, J. T. Mazumder, S. K. Tripathy, Structural, electronic and mechanical properties of formamidinium lead halide perovskites,  $[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]\text{PbX}_3$  (X= I, Br) from first-principles calculations, *Materials Today: Proceedings* 43 (2021) 3627-3630.
- [41] Y. Y. Pan, Y. H. Su, C. H. Hsu *et al.*, First-principles study on electronic structures of FAPbX<sub>3</sub> (X= Cl, Br, I) hybrid perovskites, *J. Adv. Nanomater* 1.10.22606 (2016) 2016.
- [42] L. Peng and X. Wei, Theoretical and experimental investigations on the bulk photovoltaic effect in lead-free perovskites  $\text{MASnI}_3$  and  $\text{FASnI}_3$ , *RSC advances* 10.25 (2020)14679-14688.
- [42] S. Pachori, et al., Fundamental Physical Properties of Nontoxic Tin-Based Formamidinium  $\text{FASnX}_3$  (X= I, Br, Cl) Hybrid Halide Perovskites: Future Opportunities in Photovoltaic Applications, *Energy Technology* 10.2 (2022) 2100709.

- [43] A. Ouammi, D. Zejli, V. Dagdougui, H. Benchrif. Artificial neural network analysis of Moroccan solar potential. *Renew Sustain Energy Rev*, 16(7) (2012) 4876-89.
- [44] M. Mahdavi and D. Vera, Importance of renewable energy sources and agricultural biomass in providing primary energy demand for Morocco, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (2023) 34575-34598.
- [45] Y. Khan, H. Oubaih, F. Z. Elgourrami, The effect of renewable energy sources on carbon dioxide emissions: evaluating the role governance, and ICT in Morocco, *Renew Energy*, 190 (2022) 752-763.
- [46] Z. H. Mei and J. Shi, The Sun is not shine as we thought it to, *Global Journal of Physics Vol*, 7(2) (2018) 748-750.
- [47] S. Wedemeyer-Böhm, E. Scullion, O. Steiner *et al.*, Magnetic tornadoes as energy channels into the solar corona, *Nature*, 486 (7404) (2012) 505-508.
- [48] F. M. Ji, X. X. Dai, A new solution method for black-body radiation inversion and the solar area-temperature distribution, *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 54 (2011) 2097-2102.
- [49] K. K. Chaithanya, V. R. Rajesh, and R. Suresh, Experimental analysis of desalination unit coupled with solar water lens concentrator, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 149(1) (2016) 012182.
- [50] Sciences et Avenir magazine, l'actualité des sciences, [https://www.sciencesetavenir.fr/espace/au-coeur-des-tornades-solaires\\_33542](https://www.sciencesetavenir.fr/espace/au-coeur-des-tornades-solaires_33542). Consulté le 12 Juillet 2023.
- [51] S. Uraïmova, THE SUN SYSTEM. Academic International Conference on Multi-Disciplinary Studies and Education, 1(12), 73–75.
- [52] A. Torriglia, F. Mascarelli, F. Behar-Cohen, Les nouveaux éclairages et nos yeux, *médecine/sciences*, 36. (2020) 769-773.
- [53] A. I. Sterhov, and I. Yu Loshkarev, Determination of the proportion of natural light in solar radiation using the method of conversion of lighting units into energy, *Journal of Physics: Conference Series*, 1353 (1) (2019) 012002.
- [54] V. Boitier, Alimentations électriques autonomes à partir de sources d'énergie ambiante pour des systèmes de mesures sans fils : applications à l'aéronautique et à d'autres contextes exigeants. Diss. Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2022.
- [55] M. Nfaoui and K. El-Hami, Optimal tilt angle and orientation for solar photovoltaic arrays: case of Settat city in Morocco, *International Journal of Ambient Energy* 41.2 (2020) 214-223.
- [56] R. Tadili, and M. N. Bargach, Une méthode d'estimation du rayonnement solaire global reçu par une surface inclinée-Application aux sites marocains, *La météorologie* 2005 (50) (2005) 46-50.
- [57] E. Becquerel Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires C R Hebd Seances Acad Sci, 9 (1839) 561-567.
- [58] A. Einstein, Œuvres choisies 1 Quanta, (1905) 132-148.
- [59] E. in Chief: Ali Sayigh, Comprehensive Renewable Energy, *Elsevier Science*, 2012.

- [60] A. Sproul, Solar Cells: Resource for the Secondary Science Teacher. Key Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales, Faculty of Engineering, 2003.
- [61] D. A. Neamen and B. Pevzner, Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles. McGraw-Hill New York, 2003.
- [62] Rongzhen Chen, Doctoral Thesis School of Industrial Engineering and Management, Department of Materials Science and Engineering, KTH Royal Institute of Technology, Sweden, 2017.
- [63] G. Conibeer, Third-generation photovoltaics Mater. Today. 2007; 10: 42–50.
- [64] J. S. Lacerda, J. C. Van Den Bergh, Diversity in solar photovoltaic energy: Implications for innovation and policy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54 (2016) 331-340.
- [65] Michaël. Bressan, Développement d'un outil de supervision et de contrôle pour une installation solaire photovoltaïque, Diss. Université de Perpignan, 2014.
- [66] Kittel, Charles, and Paul McEuen. Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons, 2018.
- [67] Kezzoula, Faouzi. Cristallisation assistée par un métal du silicium amorphe déposé par différentes techniques. Diss. Université de Boumerdès-M'hamed Bougara, 2013.
- [68] SIAPARTNERS, Innovations technologiques des cellules photovoltaïques et réduction des coûts des systèmes, <https://www.sia-partners.com>. Consulté le 12 Juillet 2023.
- [69] Green, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 52). Prog. Photovolt. Res. Appl. 26(7) (2018) 427–436.
- [70] A. D. Husainat, Simulation and Design Implementation of Low-Cost and High-Efficiency Perovskite Solar Cells. (2020). <https://digitalcommons.pvamu.edu/pvamu-dissertations/3>. Consulté le 12 Juillet 2023.
- [71] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon *et al.*, High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange, *Science*, 348.6240 (2015) 1234-1237.
- [72] W. Wang *et al.*, Cosensitized quantum dot solar cells with conversion efficiency over 12%, *Advanced Materials* 30.11 (2018) 1705746.
- [73] T. Ameri, et al., Organic tandem solar cells: A review, *Energy & Environmental Science*, 2.4 (2009) 347-363.
- [74] R. R. King, *et al.*, Solar cell generations over 40% efficiency, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20.6 (2012) 801-815.
- [75] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 45), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1002/pip.2573>.
- [76] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 841.
- [77] J. Hou, H. Y. Chen, S. Zhang, G. Li *et al.*, Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low band gap polymer based on silole-containing polythiophenes and 2, 1, 3-benzothiadiazole, *Journal of the American Chemical Society*, 130.48 (2008) 16144-16145.

- [78] W. Peng, Y. Lin, S.Y. Jeong, Z. Genene *et al.*, Over 18% Ternary Polymer Solar Cells Enabled by a Terpolymer as the Third Component, *Nano Energy*, 92 (2022) 106681.
- [79] J. Y. Kim *et al.*, High-efficiency perovskite solar cells, *Chemical reviews*, 120.15 (2020): 7867-7918.
- [80] J. R. Mei, V. Lemos, Photoluminescence on CdSe and CdTe under hydrostatic pressure *Solid State Commun.*, 52.9 (1984) 785-788.
- [81] R. J. Nelmes, M. I. McMahon, N. G. Wright *et al.*, Phase transitions in CdTe to 28 GPa, *Phys. Rev. B*, 51 (1995)15723.
- [82] S. H. Wei, S.B. Zhang, Structure stability and carrier localization in CdX (X= S, Se, Te) semiconductors, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 6944.
- [83] S. Z. Karazhanov, L. C. Lew Yan Voon, Ab initio studies of the band parameters of III–V and II–VI zinc-blende semiconductors, *Semiconductors*, 39 (2005) 161-173.
- [84] M. Côté, O. Zakharov, A. Rubio, M. L. Cohen, Ab initio calculations of the pressure-induced structural phase transitions for four II-VI compounds, *Physical Review B*, 55.19 (1997) 13025.
- [85] L. L. Y. Voon, M. Willatzen, M. Cardona, N. E. Christensen, Terms linear in k in the band structure of wurtzite-type semiconductors, *Physical Review B*, 53.16 (1996)10703.
- [86] Frank Tinjoux, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2003).
- [87] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M. L. Cohen, S. G. Louie, Quasiparticle band structures of six ii-vi compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, and CdTe, *Physical Review B*, 50. 15 (1994) 10780.
- [88] I. J. Ikot, H. Louis, U. G. Chukwu *et al.*, Electronic, optical, phonon properties, elastic, and the hydrogen storage density of CsXBr<sub>3</sub> (X: Be, Mg, Ca) perovskites: Ab-initio calculations and molecular dynamic (MD) simulation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 183 (2023) 111636.
- [89] B. Saparov and D. B. Mitzi, Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design, *Chem. Rev.*, 116 (2016) 4558-4596.
- [90] R. K. Pingak, S. Bouhmaidi, L. Setti, Investigation of structural, electronic, elastic and optical properties of Ge-halide perovskites NaGeX<sub>3</sub> (X= Cl, Br and I): A first-principles DFT study, *Physica B: Condensed Matter*, 663 (2023) 415003.
- [91] M. D. Smith, B. A. Connor, H. I. Karunadasa, Tuning the Luminescence of Layered Halide Perovskites, *Chemical Review*, 119.5 (2019) 3104-3139.
- [92] H. L. Wells, Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 3.1 (1893) 195-210.
- [93] C. K. Møller, A Phase Transition in Cæsium Plumbochloride, *Nature*, 180 (1957)981-982.
- [94] D. Weber, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, ein Pb (II)-system mit kubischer perowskitstruktur/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, a Pb (II)-system with cubic perovskite structure, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 33.12 (1978) 1443-1445.

- [95] A. D. Jodlowski, D. Rodríguez-Padrón, R. Luque, G. de Miguel, Alternative Perovskites for Photovoltaics, *Adv. Energy Mater.*, 8 (2018)1703120.
- [96] M. E. Calvo, Materials chemistry approaches to the control of the optical features of perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 20561-20578.
- [97] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 6050–6051.
- [98] A. Thakur, D. Singh and S. K. Gill, Comparative Performance Analysis and Modelling of Tin based Planar Perovskite Solar Cell, International Conference on Intelligent Controller and Computing for Smart Power, (2022) 1-5. <https://doi.org/10.1109/ICICCSP53532.2022.9862399>.
- [99] A. Thakur, D. Singh, S. K. Gill, Numerical simulations of 26.11% efficient planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite nip solar cell, *Materials Today: Proceedings*, 71 (2022) 195-201.
- [100] Best Research-Cell Efficiency Chart, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, NREL (consulté le 22 mai 2023).
- [101] W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R. H. Friend, A. K. Cheetham, Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites *Nat. Rev. Mater.* 2017, 2, 16099.
- [102] Q. Chen, N. De Marco, Y. Yang *et al.*, Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications, *Nano Today*, 10 (2015) 355.
- [103] S. Burger, M. G. Ehrenreich and G. Kieslich, Tolerance factors of hybrid organic–inorganic perovskites: recent improvements and current state of research, *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018), 21785-21793.
- [104] Q. Chen, N. De Marco, Y. Yang *et al.*, Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications, *Nano Today*, 10 (2015) 355.
- [105] V. R. Boinapally, Computational study of structural and electrical properties of methylammonium lead iodide perovskite, The University of Toledo, 2015.
- [106] Y. Ye, X. Run, X. H. Tao *et al.*, Nature of the band gap of halide perovskites ABX<sub>3</sub> (A= CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, Cs; B= Sn, Pb; X= Cl, Br, I): First-principles calculations, *Chinese Physics B*, 24 (2015) 116302.
- [107] H. J. Goldsmid, R. W. Douglas, The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration, *Br. J. Appl. Phys.*, 5 (1954) 386.
- [108] E. Velmre, Thomas Johann Seebeck and his contribution to the modern science and technology, *In Proceedings of the 2010 12th Biennial Baltic Electronics Conference*, Tallinn, Estonia, October 2010, 17–24.
- [109] L. Qiu, Y. Ouyang, F. Li, *Experimental techniques overview, Micro and Nano Thermal Transport. Academic Press*, (2022)19-45.
- [110] K. Kanahashi *et al.*, Giant power factors in p-and n-type large-area graphene films on a flexible plastic substrate, *npj 2D Materials and Applications*, 3.1 (2019) 44.
- [111] J. C. Peltier, Nouvelles expériences sur la caloricit  des courants électrique, *Ann. Chim. Phys.* 56 (1834) 371–386.

- [112] Frederic Sar, Mise au point de dispositifs de mesure de conductivités et de propriétés thermoélectriques d'alliages métalliques liquides en environnement sévère, Thèse de doctorat, Université de Metz, France, 2005.
- [113] E. Altenkirch, Electrotehrmische kalteerzeugung und reversible elektrische Heizung, *Physikalische Zeitschrift*, 12 (1911) 920-4.
- [114] G. S. Nolas, J. Sharp, J. Goldsmid, Thermoelectrics: basic principles and new materials developments, *Springer Science & Business Media*, 45 (2001).
- [115] J. Zhang *et al.*, High-performance pseudocubic thermoelectric materials from non-cubic chalcopyrite compounds, *Advanced Materials*, 26.23 (2014) 3848-3853.
- [116] B. Lenoir, Introduction à la thermoélectricité, Ecole thématique de thermoélectricité (2012).
- [117] Y. Zhou *et al.*, Recent progress of halide perovskites for thermoelectric application, *Nano Energy*, 94 (2022) 106949.
- [118] P. Drude, Zur elektronentheorie der metalle, *Ann. Phys*, 306 (1900) 566-613.
- [119] H. Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, Paris, 1996.
- [120] Hocquet, Thierry. Physique des transports (théorie classique). Diss. Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [121] Wojciech Królikowski, Fermions and the intrinsic Pauli principle, *Nuclear Physics*, 23 (1961) 53-61.
- [122] Ludwig Boltzmann, Leçons sur la théorie des gaz, Paris : Gauthier-Villars, 1902-1905 (Réédition Jacques Gabay (1987)).
- [123] R. Brendel and D. Bormann, An infrared dielectric function model for amorphous solids, *Journal of applied physics*, 71.1 (1992)1-6.
- [124] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B.*, 23 (1981) 5048-5079.
- [125] E. Schrödinger, Quantisierung als eigenwertproblem, *Annalen Der Physik*, 79 (1926) 361-376.
- [126] G. F. Bassani and G. Pastori Parravicini, Electronic states and optical transitions in solids, Oxford; New York: Pergamon Press, (1975).
- [127] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann.der Phys.*, 84 (1927) 457–484.
- [128] D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 (1928) 111-132.
- [129] J. C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, *Physical review*, 81.3 (1951) 385.

- [130] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik*, 61 (1930) 126-148.
- [131] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, 140.4A (1965) A1133.
- [132] L. H. Thomas, Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, 23 (1927) 542.
- [133] E. Fermi, Statistical method to determine some properties of atoms, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 (1927) 602-607.
- [134] P. A. M. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, 26 (1930) 376-385.
- [135] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, 136 (1964) B864.
- [136] J. P. Perdew, W. Yue, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Physical review B*, 33.12 (1986) 8800.
- [137] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, 23.10 (1981) 5048.
- [138] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77.18 (1996) 3865.
- [139] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys.*, 71 (1999) 1253.
- [140] J. P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 13244.
- [141] J. Hubbard, Electron correlations in narrow energy bands-IV. The atomic representation, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 285 (1965) 542–560.
- [142] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, 43 (1979)1494-1497.
- [143] G. B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter, *Phys. Rev. B*, 26 (1982) 4199.
- [144] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.*, 41 (1990)7892–7895.
- [145] F. Bloch, Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen, *Z. Phys.*, 59 (1930) 208-214.
- [146] P. E. Blochl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev.B*, 50 (1994)17953.
- [147] X. Gonze *et al.*, First-principles computation of material properties: the ABINIT software project, *Computational Materials Science*, 25.3 (2002) 478-492.
- [148] X. Gonze, A brief introduction to the ABINIT software package, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220.5 (2005) 558-562.

- [149] X. Gonze *et al.*, ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties, *Computer Physics Communications*, 180.12 (2009) 2582-2615.
- [150] R. Atkins, S. Disch, Z. Jones *et al.*, Synthesis, structure and electrical properties of a new tin vanadium selenide, *Journal of Solid State Chemistry*, 202 (2013) 128-133.
- [151] B. Xu, J. Zhang, G. Yu, *et al.*, Thermoelectric properties of monolayer Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, *Journal of Applied Physics*, 124 (2018) 165104.
- [152] H. peng, C. L. Wang, J. C. Li *et al.*, Theoretical investigation of the thermoelectric transport properties of BaSi<sub>2</sub>, *Physica B*, 20 (2011) 046103.
- [153] T.J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J.V. Badding, J.O. Sofo, Transport coefficient from first-principles calculations, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 125210.
- [154] A.H. Reshak, S. Auluck, Thermoelectric properties of Nowotny–Juza NaZnX (X = P, As and Sb) compounds, *Computational Materials Science*, 96 (2015) 90–95.
- [155] Y. Jiao, Y. Lv, J. Li, M. Niu, Z. Yang, Exploring electronic and optical properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>GeI<sub>3</sub> perovskite: insights from the first principles, *Comput. Theor. Chem.*, 1114 (2017) 20–24.
- [156] Y. Yuan, J. Huang, Ion Migration in Organometal Trihalide Perovskite and Its Impact on Photovoltaic Efficiency and Stability, *Acc. Chem. Res.*, 49 (2016) 286-293.
- [157] Z. Xiao, W. Meng, J. Wang, D. B. Mitzi, Y. Yan, Searching for Promising New Perovskite-based Photovoltaic Absorbers: The Importance of Electroni Dimensionality. *Mater. Horiz.*, 4 (2017) 206-216.
- [158] J. Even, L. Pedesseau, J.-M. Jancu, C. Katan, Importance of Spin-Orbit Coupling in Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. Lett*, 4 (2013) 2999-3005.
- [159] A. Filippetti, A. Mattoni, Hybrid perovskites for photovoltaics: Insights from first principles, *Phys. Rev. B*, 89 (2014) 125203.
- [160] P. Gao, G. Michael *et al.*, Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications, *Energy & Environmental Science*, 7.8 (2014) 2448-2463.
- [161] N. Baaalla, *et al.*, Study of optical, electrical and photovoltaic properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite: ab initio calculations, *Physica Scripta*, 95.9 (2020)095104.
- [162] J. Even, L. Pedesseau, J.-M. Jancu, C. Katan, DFT and kp modelling of the phase transitions of lead and tin halide perovskites for photovoltaic cells, *Phys. Status Solidi*, 8 (2014) 31–35.
- [163] M. Afsari *et al.*, Electronic, optical and elastic properties of cubic perovskite CsPbI<sub>3</sub>: Using first principles study, *Optik*, 127 (2016) 11433–11443.
- [164] M. Liu, N. Jiang *et al.*, Ni<sup>2+</sup>-doped CsPbI<sub>3</sub> perovskite nanocrystals with near-unity photoluminescence quantum yield and superior structure stability for red light-emitting devices, *Chem. Eng. J.*, 413 (2021) 127547.

- [165] F. Arkan, M. Izadyar, Molecular engineering of the organometallic perovskites/HTMs in the PSCs: Photovoltaic behavior and energy conversion, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 180 (2018) 46–58.
- [166] M. Aktary, M. Kamruzzaman, and R. Afrose., A comparative study of the mechanical stability, electronic, optical and photocatalytic properties of CsPbX<sub>3</sub> (X= Cl, Br, I) by DFT calculations for optoelectronic applications, *RSC advances*, 12.36 (2022) 23704-23717.
- [167] Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Yang *et al.*, Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells. *Nat. Photonics*, 13 (2019) 460–466.
- [168] G-H. Kim, D. S. Kim., Development of perovskite solar cells with > 25% conversion efficiency, *Joule*, 5.5 (2021) 1033-1035.
- [169] M. Alla, *et al.*, Optimized CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> based perovskite solar cell with theoretical efficiency exceeding 30%, *Optical Materials*, 124 (2022) 112044.
- [170] S. Kurtz *et al.*, Historical analysis of champion photovoltaic module efficiencies, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 8 (2018) 363-372.
- [171] J.-P. Correa-Baena, M. Saliba, T. Buonassisi, M. Grätzel, A. Abate, W. Tress, A. Hagfeldt, Promises and challenges of perovskite solar cells, *Science*, 358 (2017) 739–744.
- [172] W. Ke, C.C. Stoumpos, M.G. Kanatzidis, “Unleaded” Perovskites: Status Quo and Future Prospects of Tin-Based Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater.*, 31(47) (2018) 1803230.
- [173] Y.S. Wudil, Q. Peng *et al*, Hydrostatic pressure-tuning of thermoelectric properties of CsSnI<sub>3</sub> perovskite by first-principles calculations, *Comput. Mater. Sci.*, 201 (2022) 110917.
- [174] F. Quian, M. Hu *et al*, Enhanced thermoelectric performance in lead-free inorganic CsSn<sub>1-x</sub>GexI<sub>3</sub> perovskite semiconductors, *J. Phys. Chem. C*, 124 (22) (2020) 11749-11753.
- [175] A. Mubarak, Ab initio study of Ag-based fluoropervskite AgMF<sub>3</sub>(M=Co and Ni ) compounds, *J. electron. Mater.*, 47 (1) (2018) 887-898.
- [176] A. Mubarak, First principles calculations of the electronic, optical and thermoelectric performance of RbZn<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>F<sub>3</sub> (0, 0.25; 0.5; 0.5 and 1) alloys, *Int. J. Mod. Phys. B*, 33 (14) (2019) 1950141.
- [177] J. Zhang, L. Yang *et al.*, Improved phase stability of the CsPbI<sub>3</sub> perovskite via organic cation doping, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21 (2019) 11175.
- [178] B. Ghebouli *et al.*, Theoretical prediction of the structural, elastic, electronic, optical and thermal properties of the cubic perovskites CsMF<sub>3</sub> (M= Ca, Sr and Hg) under pressure effect, *Solid State Sci*, 14 (2012) 903-913.
- [179] S. Khan *et al*, First-principles investigation of the physical properties of indium based fluoroperovskites InAF<sub>3</sub> (A = Ca, Cd and Hg), *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 121 (2021) 105385.
- [180] H. Liu, H. Zhang, Structural, Electronic and Optical Properties of CsMI<sub>3</sub>(M=Ge, Sn, Pb) Perovskite from First Principles, *Am. Sci. Res. J. Eng. Technol.*, 71 (2020) 87-98.

- [181] Q. Zhang, F. Hao, J. Li, Y. Zhou, Y. Wei, H. Lin, Perovskite solar cells: must lead be replaced –and can it be done? *Sci. Technol. Adv. Mater.* 19 (2018) 425–442.
- [182] M. Roknuzzaman, J. A. Alarco, Ab initio atomistic insights into lead-free formamidinium based hybrid perovskites for photovoltaics and optoelectronics, *Comput. Mater. Sci.*, 169 (2019) 109118.
- [183] M. Roknuzzaman, K. Ostrikov, H. Wang *et al.*, Towards lead-free perovskite photovoltaics and optoelectronics by ab-initio simulations. *Sci. Rep.*, 7 (2017) 14025.
- [184] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk *et al.*, Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ , X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut, *Nano Lett.*, 15(6) (2015) 3692–3696.
- [185] G. Murtaza, I. Ahmad, First principle study of the structural and optoelectronic properties of cubic perovskites  $\text{CsPbM}_3$  (M=Cl, Br, I), *Phys. B Condens. Matter*, 406 (2011) 3222-3229.
- [186] H. M. Ghaithan, Z. A. Alahmed, S. M. H. Qaid *et al.*, First principle-based calculations of the optoelectronic features of  $2 \times 2 \times 2$   $\text{CsPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  perovskite, *Superlattices and Microstructures*, 140 (2020) 106474.
- [187] H. Liu, Z. Liu, W. Xu, L. Yang, Y. Liu, D. Yao, D. Zhang, H. Zhang, B. Yang, Engineering the photoluminescence of  $\text{CsPbX}_3$  (X = Cl, Br, and I) perovskite nanocrystals across the full visible spectra with the interval of 1 nm, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11 (2019) 14256–14265.
- [188] H. Peng, R. Sa, D. Liu, The difference on the physical properties between  $\text{CsPbX}_3$  and  $\text{Cs}_2\text{PbX}_6$ : A comparative study, *Journal of Solid State Chemistry*, 310 (2022) 123055.
- [189] Q. Mahmood *et al.*, The first principal study of mechanical, optoelectronic and thermoelectric properties of  $\text{CsGeBr}_3$  and  $\text{CsSnBr}_3$  perovskites, *Mater. Res. Express*, 6 (2019) 045901.
- [190] A. Shukla *et al.*, Computational determination of the physical-thermoelectric parameters of tin-based organometallic halide perovskites ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_3$ , X=Br and I): Emerging materials for optoelectronic devices, *Mater. Chem. Phys.*, 253 (2020) 123389.
- [191] R. Sharma *et al.*, A DFT investigation of  $\text{CsMgX}_3$  (X = Cl, Br) halide perovskites: Electronic, thermoelectric and optical properties, *Comput. Theor. Chem.*, 1204 (2021) 113415.
- [192] Y. Zhang *et al.*, Thermoelectric properties of all-inorganic perovskite  $\text{CsSnBr}_3$ : A combined experimental and theoretical study, *Chemical Physics Letters*, 754 (2020) 137637.
- [193] Q. Mahmood, M. Hassan, M. Rashid *et al.*, The systematic study of mechanical, thermoelectric and optical properties of lead-based halides by first principle approach, *Physica B: Condensed Matter*, 571 (2019) 87–92.
- [194] Y. Selmani, M. Mouatassime *et al.*, Structural, electronic and magnetic properties of the perovskite  $\text{YMnO}_3$ , *Solid state communications*, 328 (2021) 114254.

- [195] Y. Selmani, H. Labrim, S. Ziti *et al.*, Electronic, optical and thermoelectric properties of the CsMF<sub>3</sub> (M= Si or Ge) fluoro-perovskites. *Computational Condensed Matter*, 32 (2022) e00699. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2022.e00699>.
- [196] ABINIT software web site: [www.abinit.org](http://www.abinit.org), consulted July 22, 2022.
- [197] M. Fuchs, M. Scheffler, Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly atomic systems using density-functional theory, *Comput. Phys. Commun.*, 119 (1999) 67.
- [198] Abinit FHI pseudopotentials: <https://www.abinit.org/psp-tables> consulted July 22, 2022.
- [199] Monkhorst, J.H. and Pack, J.D., Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, 13 (1976) 5188-5192.
- [200] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTrap, a code for calculating band structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.*, 175 (2006) 67–71.
- [201] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, 44 (2011) 1272-1276.
- [202] Q. Gao, H.-H. Xie, L. Lei, G. Li *et al.*, First-principle study on some new spin-gapless semiconductors: The Zr-based quaternary Heusler alloys, *Superlattices and Microstructures*, 85 (2015) 536-542.
- [203] Gerke, T. T. Tran, R. Pöttgen *et al.*, 119Sn Mössbauer spectroscopy of solvothermally synthesized fluorides ASnF<sub>3</sub> (A =Na, K, Rb, Cs), *Z. Naturforsch.*, 70(10) (2015) 765–767.
- [204] J. L. Margrave, K. G. Sharp, P. W. Wilson, The Dihalides of Group IVB Elements, Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork, 1972.
- [205] M. B. Robin, The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue, *Inorg. Chem.*, 1.2 (1962) 337–342.
- [206] M. Houari, B. Bouadjemi, *et al.*, Semiconductor behavior of halide perovskites AGeX<sub>3</sub> (A = K, Rb and Cs; X = F, Cl and Br): first-principles calculations, *Indian J. Phys.*, 94 (2020) 455-467.
- [207] S. Bouhmaid, A. Marjaoui *et al.*, A DFT study of electronic, optical and thermoelectric properties of Ge-halide perovskites CsGeX<sub>3</sub> (X=F, Cl and Br), *Computational Condensed Matter*, 31 (2022) e00663.
- [208] A. Amudhavalli, R. Padmavathy, *et al.*, First-principles study of structural and optoelectronic properties of CsSnI<sub>3-y</sub>F<sub>y</sub> (y = 0, 1, 2, 3) perovskites, *Indian J. Phys.*, 94.9 (2020) 1351-1359.
- [209] A. Amudhavalli, *et al.*, Electronic Structure and optical properties of CsPbF<sub>3-y</sub>I<sub>y</sub> (y=0, 1, 2) cubic perovskites, *Acta Phys. Pol. A*, 139 (2021) 6.
- [210] C.-G. Ma, M.G. Brik, Hybrid density-functional calculations of structural, elastic and electronic properties for a series of cubic perovskites CsMF<sub>3</sub> (M = Ca, Cd, Hg, or Pb), *Comput. Mater. Sci.*, 58 (2012) 101–112.

- [211] G. Murtaza, I. Ahmad, *et al.*, Structural and optoelectronic Properties of Cubic for Novel application, *chin. Phys. Lett.*, 28 (2011) 117803.
- [212] P. Berastegui, S. Hull, S.G. Eriksson, A low-temperature structural phase transition in CsPbF<sub>3</sub>, *J. Phys.: Condens. Matter*, 13 (2001) 5077.
- [213] O. Schmitz-Dumont, G. Bergerhoff, E. Hartert, Über den Einfluß des Kationenradius auf die Bildungsenergie von Anlagerungsverbindungen. VII. Die Systeme Alkalifluorid/Bleifluorid *Z. Anorg. Allg. Chem.* 283 (1956) 314.
- [214] H-C. Wang, P. Pistor, *et al.*, Double perovskites as p-type conducting transparent semiconductors: a high-throughput search, *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019) 14705.
- [215] J. Gusakova, X. Wang, L. L. Shiau *et al.*, Electronic Properties of Bulk and Monolayer TMDs: Theoretical Study Within DFT Framework (GVJ-2e Method, *Phys. Status Solidi A*, (2017) 1700218.
- [216] T. Mahmood, H. Malik, R. Batool *et al.*, Elastic, electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> under pressure: A DFT approach, *Chinese Journal of Physics*, 55 (2017) 1252–1263.
- [217] S. Park, B. Lee, S. H. Jeon & S. Han, Hybrid functional study on structural and electronic properties of oxides, *Curr. Appl. Phys.*, 11 (2011) S337–S340.
- [218] G. Onida, L. Reining *et al.*, Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches, *Rev. Mod. Phys.*, 74 (2002) 601-659.
- [219] Y. Selmani, H. Labrim *et al.*, Effects of Mg doping on physical properties of zinc-blende mercury selenide HgSe compound." *Physica B: Condensed Matter*, 644 (2022) 414204.
- [220] M. Yaseen, H. Ambreen, A. Sufyan, M.K. Butt, S. UrRehman, J. Iqbal, S.M. Ramay, Optical and magnetic properties of manganese doped zinc sulphide: density functional theory approach, *Ferroelectrics*, 557 (1) (2020) 112–122.
- [221] T.V. Vu, H.D. Tong, D.P. Tran, N.T.T. Binh, C.V. Nguyen, H.V. Phuc, H.M. Do, N.N. Hieu, *RSC Adv.*, 9 (2019) 41058.
- [222] S. Behzad, Electronic structure, optical absorption and energy loss spectra of GaN graphitic sheet, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (2015) 9898–9906.
- [223] H.A.R. Aliabad, M. Ghazanfari *et al.*, Ab initio calculations of structural, optical and thermoelectric properties for CoSb<sub>3</sub> and AC<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (A = La, Tl and Y) compounds, *Comput. Mater. Sci.*, 65 (2012) 509–519.
- [224] M. B. De la Mora, O. Amelines-Sarria, B. M. Monroy, C. D. Hernández-Pérez, and J. E. Lugo, Materials for down conversion in solar cells: Perspectives and challenges. *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 165 (2017) 59-71.
- [225] Z. Pan, Q. Liu, L. Zhang, J. Zhou, C. Zhang, and S. H. Chan, Experimental and thermodynamic study on the performance of water electrolysis by solid oxide electrolyzer cells with Nb-doped Co-based perovskite anode. *Appl. Energy*, 191 (2017) 559–567.

- [226] C. S. Ponseca Jr, P. Chábera, J. Uhlig, P. Persson, and V. Sundstrom, Ultrafast electron dynamics in solar energy conversion. *Chem. Rev.*, 117 (2017) 10940–11024.
- [227] W. Zhang, G. E. Eperon, H. J. Snaith, Metal halide perovskites for energy applications. *Nat. Energy*, 1 (2016) 1-8.
- [228] W. J. Yin, T. Shi, Y. Yan, Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance. *Adv. Mater.* 26, 4653–4658 (2014).
- [229] K. P. Marshall, M. Walker, R. I. Walton, and R. A. Hatton, Enhanced stability and efficiency in hole-transport-layer-free CsSnI<sub>3</sub> perovskite photovoltaics. *Nat. Energy*, 1 (12) 1-9 (2016).
- [230] R.J. Sutton, G. E. Eperon, L. Miranda, E. S. Parrott, B. A. Kamino, J. B. Patel, and H. J. Snaith, Bandgap-tunable cesium lead halide perovskites with high thermal stability for efficient solar cells. *Adv. Energy Mater.* 6, 1502458 (2016).
- [231] J. B. Hoffman, A. L. Schleper, P. V. Kamat, Transformation of sintered CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals to cubic CsPbI<sub>3</sub> and gradient CsPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> through halide exchange. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 8603-8611 (2016).
- [232] L.-y. Huang, W.R. Lambrecht, Electronic band structure trends of perovskite halides: beyond Pb and Sn to Ge and Si. *Phys. Rev. B* 93, 195211 (2016).
- [233] Q.A. Akkerman, M. Gandini, F. Di Stasio, P. Rastogi, F. Palazon, G. Bertoni, and L. Manna, Strongly emissive perovskite nanocrystal inks for highvoltage solar cells. *Nat. Energy* 2, 1-7 (2016).
- [234] G. E. Eperon, G. M. Paternò, R. J. Sutton, A. Zampetti, A. A. Haghighirad, F. Cacialli, and H. J. Snaith, Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells. *J. Mater. Chem.* 3, 19688–19695 (2015).
- [235] P. Ramasamy, D. H. Lim, B. Kim, S. H. Lee, M. S. Lee, and J. S. Lee, All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications. *Chem. Commun.* 52, 2067–2070 (2016).
- [136] Y. Selmani, H. Labrim, M. Mouatassime, and L. Bahmad, Structural, optoelectronic and thermoelectric properties of Cs-based fluoroperovskites CsMF<sub>3</sub> (M= Ge, Sn or Pb). *Mater. Sci. Semicond. Process.* 152, 107053 (2022).
- [237] M.V. Kovalenko, L. Protesescu, and M. I. Bodnarchuk, Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science* 358, 745–750 (2017).
- [238] J. Chen, S. Zhou, S. Jin, H. Li, and T. Zhai, Crystal organometal halide perovskites with promising optoelectronic applications. *J. Mater. Chem. C* 4, 11-27 (2016).
- [239] M. Roknuzzaman, K. Ostrikov, K. Chandula Wasalathilake, C. Yan, H. Wang, and T. Tesfamichael, Insight into lead-free organic-inorganic hybrid perovskites for photovoltaics and optoelectronics: a first-principles study. *Org. Electron.* 59, 99–106 (2018).

- [240] Y. Zhao, H. Tan, H. Yuan, Z. Yang, J.Z. Fan, J. Kim, O. Voznyy, X. Gong, L.N. Quan, C.S. Tan, J. Hofkens, D. Yu, Q. Zhao, and E.H. Sargent, Perovskite seeding growth of formamidinium-lead-iodide-based perovskites for efficient and stable solar cells. *Nat. Commun.* 9, 1607 (2018).
- [241] N. Arora, S. Orlandi, M. I. Dar, S. Aghazada, G. Jacopin, M. Cavazzini, E. Mosconi, P. Gratia, F. De Angelis, G. Pozzi, M. Graetzel, and M. K. Nazeeruddin, High Open-Circuit Voltage: Fabrication of Formamidinium Lead Bromide Perovskite Solar Cells Using Fluorene-Dithiophene Derivatives as Hole-Transporting Materials. *ACS Energy Lett.* 1, 107–112 (2016).
- [242] D.M. Jang, D.H. Kim, K. Park, J. Park, J.W. Lee, and J.K. Song, Ultrasound synthesis of lead halide perovskite nanocrystals. *J. Mater. Chem. C* 4, 10625–10629 (2016).
- [243] S. Pang, H. Hu, J. Zhang, S. Lv, Y. Yu, F. Wei, T. Qin, H. Xu, Z. Liu, and G. Cui,  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3$ : An Alternative Organolead Iodide Perovskite Sensitizer for Mesoscopic Solar Cells. *Chem. Mater.* 26, 1485–1491 (2014).
- [244] T. Jesper Jacobsson, J.-P. Correa-Baena, M. Pazoki, M. Saliba, K. Schenk, M. Grätzel, and A. Hagfeldt, Exploration of the compositional space for mixed lead halogen perovskites for high efficiency solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 9, 1706–1724 (2016).
- [245] N. Pellet, P. Gao, G. Gregori, T.-Y. Yang, M.K. Nazeeruddin, J. Maier, and M. Grätzel, Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 3151–3157 (2014).
- [246] S.J. Lee, S.S. Shin, J. Im, T.K. Ahn, J.H. Noh, N.J. Jeon, S.I. Seok, J. Seo, Reducing Carrier Density in Formamidinium Tin Perovskites and Its Beneficial Effects on Stability and Efficiency of Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* 3, 46–53 (2018).
- [247] T. Shi, H.-S. Zhang, W. Meng, Q. Teng, M. Liu, X. Yang, Y. Yan, H.-L. Yip, and Y.-J. Zhao, Effects of organic cations on the defect physics of tin halide perovskites, *J. Mater. Chem. A* 5, 15124–15129 (2017).
- [248] M. Ahmad, G. Rehman, L. Ali, M. Shafiq, R. Iqbal, R. Ahmad, and I. Ahmad, Structural, electronic and optical properties of  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) for energy storage and hybrid solar cell applications. *J. Alloys Compd.* 705, 828-839 (2017).
- [249] J. Qian, B. Xu, and W. Tian, A comprehensive theoretical study of halide perovskites  $\text{ABX}_3$ . *Org. Electron.* 37, 61-73 (2016).
- [250] M. M. Zaman, M. Imran, A. Saleem, A. H. Kamboh, M. Arshad, N. A. Khan, and P. Akhter, Potassium doped methylammonium lead iodide ( $\text{MAPbI}_3$ ) thin films as a potential absorber for perovskite solar cells; structural, morphological, electronic and optoelectric properties. *Phys. B: Condens.* 522, 57-65 (2017).
- [251] N. Gopinathan, S. S. Basha, I. B. Shameem Banu, M. H. Mamat, and M. M. S. Sirajudeen, Solvents driven structural, morphological, optical and dielectric properties of lead-free perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  for optoelectronic applications: Experimental and DFT study. *Mater. Res. Express.* 6, 125921 (2020).
- [252] C. Han, Z. Li, and S. Dou, Recent progress in thermoelectric materials. *J. Chin. Sci. Bull.* 59, 2073–2091 (2014).

- [253] L. E. Bell, Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science* 321, 1457-1461 (2008),
- [254] C.R. Sankar, A. Assoud, and H. Kleinke, New layered-type quaternary chalcogenides,  $Tl_2PbMQ_4$  ( $M = Zr, Hf$ ;  $Q = S, Se$ ): structure, electronic structure, and electrical transport properties. *Inorg. Chem.* 52, 13869-13874 (2013).
- [255] Q. Mahmood, M. Yaseen, B. U. Haq, A. Laref, and A. Nazir, The study of mechanical and thermoelectric behavior of  $MgXO_3$  ( $X = Si, Ge, Sn$ ) for energy applications by DFT. *Chem. Phys.* 524, 106-112 (2019).
- [256] M. Yaseen, H. Shafiq, J. Iqbal, F. Batool, A. Murtaza, M. Iqbal, and A. Mahmood, Pressure induced electronic, optical and thermoelectric properties of cubic  $SrZrO_3$ : DFT investigation. *Phys. B: Condens.* 612, 412626 (2021).
- [257] P. A. Nawaz, G. M. Mustafa, S. S. Iqbal, N. A. Noor, T. S. Ahmad, A. Mahmood, and R. Neffati, Theoretical investigations of optoelectronic and transport properties of  $Rb_2YInX_6$  ( $X = Cl, Br, I$ ) double perovskite materials for solar cell applications. *Solar Energy* 231, 586-592 (2022).
- [258] Q. Mahmood, B.U. Haq, M. Yaseen, S.M. Ramay, M.G.B. Ashiq, and A. Mahmood, The first principle study of mechanical, optical and thermoelectric properties of  $SnZrO_3$  and  $SnHfO_3$  for renewable energy applications. *Solid State Commun.* 292, 17-23 (2019).
- [259] R. Padmavathy, A. Amudhavalli, M. Manikandan, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti, and A.K. Kushwaha, Electronic and Optical Properties of  $CsSnI_{3-y}Cl_y$  ( $y = 0, 1, 2, 3$ ) Perovskites: a DFT Study. *J. Electron. Mater.* 48, 1243–1251 (2019).
- [260] J. U. Rehman, M. Usman, and S. Amjid, First-principles calculations to investigate structural, electronics, optical and elastic properties of Sn-based inorganic Halide-perovskites  $CsSnX_3$  ( $X = I, Br, Cl$ ) for solar cell applications. *Comput. Theor. Chem.* 1209, 113624 (2022).
- [261] Li Lang, Ji-Hui Yang, and Heng-Rui Liu, First-principles study on the electronic and optical properties of cubic  $ABX_3$  halide perovskites. *Phys. Lett. A* 378, 290–293 (2014).
- [262] J. Barrett, S. R. A. Bird, J. D. Donaldson, and J. Silver, The Mössbauer effect in tin (II) compounds. Part XI. The spectra of cubic trihalogenostannates (II). *J. Chem. Soc. A* 1971, 3105-3108 (1971).
- [263] F. Chiarella, A. Zappettini, and F. Licci, Combined experimental and theoretical investigation of optical, structural, and electronic properties of  $CH_3NH_3SnX_3$  thin films ( $X = Cl, Br$ ). *Phys. Rev. B* 77, 045129 (2008).
- [264] N. Pandech, T. Kongnok, N. Palakawong, S. Limpijumnong, W. R. Lambrecht, and S. Jungthawan, Effects of the van der Waals Interactions on Structural and Electronic Properties of  $CH_3NH_3(Pb,Sn)(I, Br, Cl)_3$  Halide Perovskites. *ACS Omega*, 5, 25723–25732 (2020).
- [265] L. Peedikakkandy, and P. Bhargava, Composition dependent optical, structural and photoluminescence characteristics of cesium tin halide perovskites. *RSC Adv.* 6, 19857–19860 (2016).

- [266] H. Labrim, Y. Selmani, S. Ziti, S. Idrissi, R. El Bouayadi, D. Zejli, and L. Bahmad, Study of the perovskites  $\text{CaZrO}_{3-x}\text{S}_x$  ( $x=0, 1, 2$  and  $3$ ) for photovoltaic applications. *Solid State Commun.* 363, 115105 (2023).
- [267] Y. Selmani, H. Labrim, A. Jabar, and L. Bahmad, Thermoelectric properties of Mg-doped mercury selenide HgSe. *Int. J. Mod. Phys. B*, 2450334 (2023).
- [268] L. Z. Wang, Y. Q. Zhao, B. Liu, L. J. Wu, and M. Q. Cai, First-principles study of photovoltaics and carrier mobility for non-toxic halide perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ : theoretical prediction. *Chem. Chem. Phys.* 18, 22188-22195 (2016).
- [269] G. J. Snyder, and S. T. Eric, Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* 7, 105-114 (2008).
- [270] L. M. Herz, Charge-carrier mobilities in metal halide perovskites: fundamental mechanisms and limits. *ACS Energy Lett.* 2, 1539-1548 (2017).
- [271] R.J. Nelmes, M.I. McMohan, Chapter 3 Structural Transitions in the Group IV, III-V, and II-VI Semiconductors under Pressure, *Semiconduct. Semimet.* 54 (1998) 145-246.
- [272] Dirk Vogel, Peter Krüger, and Johannes Pollmann, Self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials for II-VI semiconductors, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 5495–5511.
- [273] B. Jobst, D. Hommel, U. Lünz, T. Gerhard, G. Landwehr, E 0 bandgap energy and lattice constant of ternary  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  as functions of Composition, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 97–99.
- [274] H. Okuyama, K. Nakaseno, T. Miyajima, K. Akimoto, Epitaxial growth of ZnMgSSe on GaAs substrate by molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth* 117 (1992) 139–143.
- [275] H. Luo, K. Ghandehari, R.G. Green, A.L. Ruoff, S.S. Trailand, F.J. DiSalvo, Phase transformation of BeSe and BeTe to the NiAs structure at high pressure, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 7058–7064.
- [276] J.P. Mangalhari, R. Thangaraj, O.P. Agnihotri, Structural, optical and photoluminescence properties of electron beam evaporated  $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$  films, *Sol. Energy Mater.* 19 (1989) 157–165.
- [277] L. Konczenwicz, P. Bigenwal, T. Cloitre, M. Chibane, R. Ricou, *et al.*, MOVPE growth of zincblende magnesium sulphide, *J. Cryst. Growth* 159 (1996) 117-120
- [278] A. Waag, H. Heinke, S. Scholl, C. R. Becker, G. J. Landwehr, Growth of MgTe and  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$  thin films by molecular beam epitaxy, *Cryst. Growth* 131 (1993) 607- 611
- [279] K. Watanabe, M. T. Litz, M. Korn, W. Ossau, A. Waag *et al.*, Optical properties of  $\text{ZnTe}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$  quantum wells and epilayers grown by molecular beam epitaxy, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 451- 455
- [280] J. Sörgel and U. Scherz, Ab initio calculation of elastic constants and electronic properties of ZnSe and ZnTe under uniaxial strain, *Eur. Phys. J. B* 5 (1998) 45–52

- [281] F. Drief, A. Tadjer, D. Mesri, H. Aourag, First principles study of structural, electronic, elastic and optical properties of MgS, MgSe and MgTe, *Catal. Today* 89 (2004) 343–355.
- [282] S. Duman, S. Bagci, H.M. Tutuncu, G.P. Srivastava, First-principles studies of ground-state and dynamical properties of MgS, MgSe, and MgTe in the rocksalt, zinc blende, wurtzite, and nickel arsenide phases, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 205201–205214.
- [283] G. Gökoğlu, M. Durandurdu, O. Gülseren, First principles study of structural phase stability of wide-gap semiconductors MgTe, MgS and MgSe, *Comput. Mater. Sci.* 47 (2009) 593–598.
- [284] A. Sajid, A. Afaq, G. Murtaza, First Principles study of Electronic and Optical Properties of Magnesium based chalcogenides, *Chin. J. Phys.* 51 (2013) 316–326.
- [285] A. Delin, T. Klüner, Excitation spectra and ground-state properties from densityfunctional theory for the inverted band-structure systems  $\beta$ -HgS, HgSe, and HgTe, *Phys. Rev. B* 66 (2002), 035117.
- [286] T. Vasyl, Quaternary Alloys Based on II–VI Semiconductors, second edition, CRC Press, 2014.
- [287] V. Latussek, C. R. Becker, G. Landwehr, Deformation potentials of the semimetal HgTe, *PHYSICAL REVIEW B* 71 (2005) 125305.
- [288] B. A. Shafaay, F. El-H. Hassan, M. Korek, First principle investigation of mercury chalcogenides and their  $\text{HgS}_x\text{Se}_{1-x}$  and  $\text{HgS}_x\text{Te}_{1-x}$  ternary alloys. *Computat. Mater. Sci.* 83 (2014) 107–113.
- [289] G. Murtaza, N. Ullah, A. Rauf *et al.*, First principles study of structural, optical, and electronic properties of zinc mercury chalcogenides, *Materials Science in Semiconductor Processing* 30 (2015) 462–468.
- [290] M. Bilal, M. Shafiq, I. Ahmad, I. Khan, First principle studies of structural, elastic, electronic and optical properties of Zn-chalcogenides under pressure, *J. Semiconduct.* 35 (2014), 072001-072009.
- [291] H.Y. Wang, J. Cao, X.Y. Huang, J.M. Huang, Pressure dependence of elastic and dynamical properties of zinc-blende ZnS and ZnSe from first principle calculation, *Condens. Matter Phys.* 15 (2012) 13705–13715.
- [292] V.G. Deibuk, S.G. Dremlyuzhenko, S.E. Ostapov, Thermodynamic stability of bulk and epitaxial CdHgTe, ZnHgTe, and MnHgTe alloys, *Semiconductors* 39 (2005) 1111–1116.
- [293] A. Fleszar, W. Hanke, Electronic structure of II<sup>B</sup>-VI semiconductors in the GW approximation, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 045207–045211.
- [294] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 174101-174107.

- [295] S. Ouendadji, S. Ghemid, H. Meradji, F. El Haj Hassan, Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds, *Comp. Matr. Sci.* 50 (2011) 1460-1466.
- [296] S. Sharma, A.S. Verma, B.K. Sarkar, R. Bhandari, V.K. Jindal, First principles study on the elastic and electronic properties of CdX ( Se and Te), *AIP Confer. Proc.* 1393 (2011) 229-230.
- [297] L. Gou, S. Zhang, W. Feng *et al.*, A first-principles study on the structural, elastic, electronic, optical, lattice dynamical, and thermodynamic properties of zinc-blende CdX (X= S, Se, and Te), *J. Alloy. Comp.* 579 (2013) 583-593.
- [298] S. Sarkar, S. Pal, P. Sarkar, A.L. Rosa, Th Frauenheim, Self-consistent-charge density-functional tight-binding parameters for Cd–X (X= S, Se, Te) compounds and their interaction with H, O, C, and N, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 2262-2276.
- [299] M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag, G. Merad, Molecular-dynamics study of the structural, elastic and thermodynamic properties of cadmium telluride, *Phys. Lett. A* 272 (2000) 113-118.
- [300] F. Benkabou, H. Aourag, M. Certier, Atomistic study of zinc-blende CdS, CdSe, ZnS, and ZnSe from molecular dynamics, *Mater. Chem. Phys.* 66 (2000) 10-16.
- [301] K. Wright, J.D. Gale, Interatomic potentials for the simulation of the zinc-blende and wurtzite forms of ZnS and CdS: Bulk structure, properties, and phase stability, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 035211-035218.
- [302] M. Kitamura, S. Muramatsu, Elastic properties of semiconductors studied by extended Hückel theory, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 1351-1357.
- [303] F. Goumrhar, FZ. Chafi, L. Bahmad, First principle calculations of electronic and magnetic properties of Cr doped HgSe, *Physica B: Condensed Matter* 570 (2019) 110-115.
- [304] F. Goumrhar, L. Bahmad, O. Mounkachi, A. Benyoussef, Ab-initio calculations for the electronic and magnetic properties of Cr doped ZnTe, *Computational Condensed Matter*, 15 (2018) 15-20.
- [305] Laroussi, Abdelhak, et al., The effect of substitution of Cr impurities at the In sites on the structural, electronic and magnetic properties of InSb: a DFT study within mBJ potential, *Applied Physics A* 125 (2019) 1-13.
- [306] Y. Al-Douri, Electronic and Positron Properties of Zinc-Blende MgTe, CdTe and their Alloy  $Mg_{1-x}Cd_xTe$ , *Adv. Mater. Res.* 264-265 (2011) 580-585.
- [307] N.A. Noor, A. Shaukat, AB INITIO STUDY OF STRUCTURAL, ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF  $Mg_xCd_{1-x}X$  (X = S, Se, Te) ALLOYS, *Int. J. Mod. Phys. B* 26 (2012) 1250168-1250187.
- [308] D. Bensaid, M. Ameri, M. Din El Hanani *et al.*, FP-LMTO study of structural, electronic, thermodynamic and optical properties of  $Mg_xCd_{1-x}Se$  alloys *Mater. Sci.-Poland* 32 (4) (2014) 719-728.

- [309] I. Khan, F. Subhan, I. Ahmad, Z. Ali, Structural and optoelectronic properties of Mg substituted ZTe (Z= Zn, Cd and Hg), *J. Phys. Chem. Solids* 83 (2015) 75-84.
- [310] U. Sarkar, B. Debnath *et al.*, Structural, mechanical and optoelectronic features of cubic  $Mg_xCd_{1-x}S$ ,  $Mg_xCd_{1-x}Se$  and  $Mg_xCd_{1-x}Te$  semiconductor ternary alloys: Theoretical investigations using density functional FP-LAPW approach, *Computational Condensed Matter* 22 (2020) e00448.
- [311] M. Debbarma, U. Sarkar, B. Debnath *et al.*, Effects of doping of mercury atom(s) on optoelectronic properties of binary zinc chalcogenides - a first principle based theoretical investigation, *J. Alloys Compd.* 748 (2018) 446–463.
- [312] K. Li, X. Wang, H. Zeng *et al.*, First-principles study of the structural, electronic and optical properties of  $Zn_{1-x}Hg_xSe$  ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ), *Physica B: Physics of Condensed Matter* 629 (2022) 413677.
- [313] N. A. Noor, N. Ikram, S. Ali *et al.*, First-principles calculations of structural, electronic and optical properties of  $Cd_xZn_{1-x}S$  alloys, *J. Alloys. Compd.* 507 (2010) 356.
- [314] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri *et al.*, Calculation of structural, optical and electronic properties of ZnS, ZnSe, MgS, MgSe and their quaternary alloy  $Mg_{1-x}Zn_xS_ySe_{1-y}$ , *Mater. Sci. Eng. B* 100 (2003) 163–171.
- [315] F. Kadari, A. Abdiche, F. Semari, R. Moussa *et al.*, First-principles study of the structural, electronic and optical properties of the cubic triangular quaternary  $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$  alloys under hydrostatic pressure, *Chin. J. Phys.* 59 (2019) 189–209.
- [316] D. Ghosh, M. Debbarma, S. Chanda *et al.*, Structural and optoelectronic properties of cubic  $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$  quaternary alloys nearly lattice matched to GaAs substrate: A density functional investigation, *Materials Science in Semiconductor Processing* 130 (2021) 105803.
- [317] S. Chanda, M. Debbarma *et al.*, First principle calculations of structural, elastic, electronic and optical properties of cubic  $Cd_{1-x-y}Zn_xHg_yTe$  triangular quaternary alloys and their compounds, *Physica B: Condensed Matter*, 614 (2021) 412999.
- [318] G. A. Slack, Thermal Conductivity of II-VI Compounds and Phonon Scattering by Impurities, *Phys. Rev. B* 6, 3791 (1972).
- [319] L. Berger, Semiconductor materials, *CRC Press*, Boca Raton, Florida, 1997.
- [320] M. Rodot, H. Rodot, and R. Triboulet, *J. Appl. Phys.* 32, 2254 (1961).
- [321] T. Dietl, W. Szymańska, *J. Phys. Chem. Solids* 39, 1041 (1978).
- [322] R. Muthaiah and J. Garg, *Comput. Mater. Sci.* 198, 110679 (2021).
- [323] R. Muthaiah and J. Garg, *Solid State Commun.* 337, 114414 (2021).
- [324] K. Imasato, S. Anand, R. Gurunathan *et al.*, *Dalton Trans.* 50, 9376 (2021).
- [325] T. Kanno, H. Tamaki, M. Yoshiya *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* 31, 2008469 (2021).

- [326] M. T. Agne, K. Imasato, S. Anand *et al.*, *Mater. Today Phys.* 6, 83 (2018).
- [327] J. Mao, H. Zhu, Z. Ding *et al.*, *Science* 365, 495 (2019).
- [328] F. Hao, P. Qiu, Y. Tang, S. Bai *et al.*, *Energy Environ. Sci.* 9, 3120 (2016).
- [329] J. Zhang, L. Song, B.B. Iversen, *npj Comput. Mater.* 5, 76 (2019).
- [330] J. Zhang, L. Song, S.H. Pedersen *et al.*, *Nat. Commun.* 7, 10892 (2016).
- [331] J. Zhang and B. B. Iversen, *J. Appl. Phys.* 126, 085104 (2019).
- [332] Z. Liu, W. Gao, H. Oshima *et al.*, *Nat. Commun.* 13, 1120 (2022).
- [333] C. Xu, Z. Liang, H. Shang *et al.*, *Mater. Today Phys.* 17, 100336 (2021).
- [334] X. Shi, X. Zhang, A. Ganose *et al.*, *Mater. Today Phys.* 18, 100362 (2021).
- [335] J. Xin, G. Li, G. Auffermann *et al.*, *Mater. Today Phys.* 7, 61 (2018).
- [336] J.P. Perdew, J.A. Chevary *et al.*, Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671–6687.
- [337] S. Adachi, Properties of Semiconductor Alloys Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors: Wiley Series in Materials for Electronic Optoelectronic Applications, 2009.
- [338] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 517.
- [339] M. Debbarma, D. Ghosh *et al.*, Tuning of optoelectronic and transport properties of zinc-blend magnesium chalcogenides through doping of Hg atom(s): The mBJ GGA+U based first-principle calculations, *Computational Condensed Matter*, 30 (2022) e00650.
- [340] L. Tairi, S. Touam, A. Boumaza, M. Boukhtouta, H. Meradji, S. Ghemid, S. Bin Omran, F. El Haj Hassan, R. Khenata, *Phase Transitions*, 90 (2017) 929–941.
- [341] F. El Haj Hassan, B. Amrani, Structural, electronic and thermodynamic properties of magnesium chalcogenide ternary alloys, *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007) 386234–386243.
- [342] P.E. Van Camp, V.E.V. Doren, J.L. Martins, High-pressure phases of magnesium selenide and magnesium telluride, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 775–779.
- [343] B. B. Dumre, R. J. Ellingson, S. V. Khare, *Sol. Energy Mater Sol* 248, 111971 (2022).
- [344] Q. Mahmood, G. Murtaza, G. Ali *et al.*, *J. Alloys Compd.* 834, 155176 (2020).
- [345] N. A. Noor, S. M. Alay-e-Abbas, M. U. Sohaib *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* 374, 164 (2015).
- [346] M. I. Hussain, R. M. Arif Khalil, Fayyaz Hussain, Anwar Manzoor Rana, *Int. J. Energy Res.*, 45 (2021) 2753.
- [347] M. I. Hussain, R. M. Arif Khalil and Fayyaz Hussain, *Energy Technol.*, 9 (2021) 2001026.

- [348] Ahmad Halal, Kazi Sajedur Rahman, Siti Fazlili Abdullah *et al.*, An investigation on CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> interface compound in CdS/CdTe hetero-junction solar cells by density functional theory (DFT), *Superlattices and Microstructures*, 151 (2021) 106805.
- [349] Pei Zhao, Hongchao Yang, Jianwei Li *et al.*, Design of new photovoltaic systems based on twodimensional group-IV monochalcogenides for high performance solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 24145–24152.
- [350] A. A. Ojo, I. M. Dharmadasa, Analysis of the electronic properties of all-electroplated ZnS, CdS and CdTe graded bandgap photovoltaic device configuration, *Solar Energy*, 158 (2017) 721–727.
- [351] X.J. Chen, A. Mintz, J.S. Hu, X.L. Hua, J. Zinck, W.A. Goddard III, First principles studies of band offsets at heterojunctions and of surface reconstruction using Gaussian dual-space density functional theory, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 13 (1995) 1715–1727.
- [352] N. Ullah, G. Murtaza, R. Khenata, K.M. Wong, Z.A. Alahmed, Phase transition, electronic and optical properties of mercury chalcogenides under pressure, *Phase Transitions* 87 (2014) 571–581.
- [353] Z.W. Lu, D. Singh, H. Krakauer, Total-energy study of the equation of state of HgTe and HgSe, *Phys. Rev. B*, 39 (1989) 10154–10161.
- [354] M. Th Litz, K. Watanabe, M. Korn, H. Ress, U. Lunz, W. Ossau, A. Waag, G. Landwehr, Th Walter, B. Neubauer, D. Gerthsen, U. Schussler, *J. Cryst. Growth*, 159 (1996) 54-57.
- [355] H. Absike, N. Baaalla, L. Attou, H. Labrim, B. Hartiti, H. Ez-zahraouy, Theoretical investigations of structural, electronic, optical and thermoelectric properties of oxide halide perovskite ACoO<sub>3</sub> (A=Nd, Pr or La), *Solid State Communications*, 345 (2022) 114684.
- [356] G. Murtaza, N. Yousaf, A. Laref, M. Yaseen, Effect of varying pnictogen elements (Pn= N, P, as, Sb, Bi) on the optoelectronic properties of SrZn<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>, *Z. Naturforsch.*, 73 (4) (2018) 285–293.
- [357] S. Parida, S.K. Rout, L.S. Cavalcante, E. Sinha, M.S. Li, V. Subramanian, E. Longo, Structural refinement, optical and microwave dielectric properties of BaZrO<sub>3</sub>, *Ceram. Int.*, 38 (3) (2012) 2129–2138.
- [358] S. A. Azar, I. Al-Zoubi, A. A. Mousa *et al.*, Investigation of electronic, optical and thermoelectric properties of perovskite BaTMO<sub>3</sub> (TM=Zr, Hf): First principles calculations, *Journal of Alloys and Compounds*, 887 (2021) 161361.
- [359] P. L. Deboeij, F. Kootstra, J. G. Snijders, Relativistic Effects in the Optical Response of HgSe by Time-Dependent Density Functional Theory, *J. Quantum Chemistry.*, 85 (2001) 449.
- [360] K. Kumazaki, L. Viña, C. Umbach, M. Cardona, *Solid State Commun.*, 68 (1988) 591.
- [361] M. Debbarma, U. Sarkar, B. Debnath, S. Chanda, D. Ghosh, R. Bhattacharjee, S. Chattopadhyaya, Influence of doping of mercury atom(s) on optoelectronic properties of binary cadmium chalcogenides, *Curr. Appl. Phys.*, 18 (2018) 698–716.

[362] B. Sabir, N.A. Noor, M. Rashid, F. Ud Din, S.M. Ramay, A. Mahmood, Bandgap engineering to tune the optical properties of  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{X}$  (X= S, Se, Te) alloys, *Chin. Phys. B*, 27 (2018) 16101–16110.

[363] S. Einfeldt, F. Goschenhofer, C.R. Becker, G. Landwehr, Optical properties of HgSe, *Phys. Rev. B*, 51 (1995) 4915–4925.

[364] T. J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser *et al.*, Transport coefficients from first-principles calculations, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 125210.

# Listes des publications

## A- Publications publiées

1. **Y. Selmani**, M. Mouatassime, F. Goumrhar, H. Labrim, L. Bahmad and A. Benyoussef, Structural, electronic and magnetic properties of the perovskite  $\text{YMnO}_3$ , Solid State Communications, 328 (2021) 114254. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114254>.
2. **Y. Selmani**, H. Labrim, M. Mouatassime and L. Bahmad, Structural, optoelectronic and thermoelectric properties of Cs-based fluoroperovskites  $\text{CsMF}_3$  (M= Ge, Sn or Pb), Materials Science in Semiconductor Processing, 152 (2022) 107053. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107053>.
3. **Y. Selmani**, H. Labrim, R. El Bouayadi and L. Bahmad, Effects of Mg doping on physical properties of zinc-blende mercury selenide HgSe compound, Physica B: Condensed Matter, 644 (2022) 414204. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414204>.
4. **Y. Selmani**, H. Labrim, S. Ziti and L. Bahmad. Electronic, optical and thermoelectric properties of the  $\text{CsMF}_3$  (M= Si or Ge) fluoro-perovskites. Computational Condensed Matter, 32 (2022) e00699. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2022.e00699>.
5. **Y. Selmani**, H. Labrim, A. Jabar and L. Bahmad, Thermoelectric properties of Mg-doped mercury selenide HgSe, International Journal of Modern Physics B (2023) 2450334. <http://dx.doi.org/10.1142/S021797922450334X>.
6. **Y. Selmani**, H. Labrim and L. Bahmad, First-principles calculations to investigate structural, optoelectronic and thermoelectric properties of Sn-based halide perovskites:  $\text{CsSnCl}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ , Journal of the Korean Ceramic Society, (2023) 1-12. <https://doi.org/10.1007/s43207-023-00336-y>.
7. M. Mouatassime, **Y. Selmani**, S. Idrissi, L. Bahmad, F. Goumrhar, H. Labrim and A. Benyoussef, Magnetic properties and half metallic behavior of the Full-Heusler  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  alloy: DFT and Monte Carlo studies. Journal of Solid State Chemistry, 304 (2021) 122534. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122534>.

8. H. Labrim, **Y. Selmani**, S. Ziti, S. Idrissi, R. El Bouayadi, D. Zejli, L. Bahmad, Study of the perovskites  $\text{CaZrO}_{3-x}\text{S}_x$  ( $x = 0, 1, 2$  and  $3$ ) for photovoltaic applications. Solid State Communications. 363 (2023) 115105. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2023.115105>.

9. A. Jabar, **Y. Selmani**, L. Bahmad and S. Benyoussef, First-principles calculations of physical properties of the tungsten dichalcogenides ( $\text{WSe}_2$  and  $\text{WTe}_2$ ), Chemical Papers (2023) 1-10. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-03104-8>.

10. A. Jabar, **Y. Selmani**, L. Bahmad and A. Benyoussef, Study of  $\text{Bi}_2\text{CaX}_2$  ( $X = \text{Mg}$  and  $\text{Mn}$ ) compounds: A first-principle approach. Computational Condensed Matter, 34 (2023) e00770. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2022.e00770>.

11. H. Labrim, A. Jabar, L. Laanab, B. Jaber, L. Bahmad, **Y. Selmani** and S. Benyoussef, Optoelectronic and Thermoelectric Properties of the Perovskites:  $\text{NaSnX}_3$  ( $X = \text{Br}$  or  $\text{I}$ )—A DFT Study. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials (2023) 1-11. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02788-5>.

## **B- Publications en cours de soumission**

1. **Y. Selmani**, H. Labrim and L. Bahmad, Effect of Mg Substitution on Structural, Electronic, Optical and Thermoelectric Properties of ZnTe Alloy. (En cours d'examen).

2. **Y. Selmani**, H. Labrim and L. Bahmad, Structural, electronic, optical and thermoelectric properties of  $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Ga}$  or  $\text{In}$ ) cubic perovskites: DFT study. (En cours d'examen).

3. **Y. Selmani**, H. Labrim and L. Bahmad, Structural, Optoelectronic and Thermoelectric properties of the new perovskites  $\text{LiMCl}_3$  ( $M = \text{Pb}$  or  $\text{Sn}$ ) using DFT methods. (En cours de soumission).

## Abstract

This PhD thesis entitled "Study of optoelectronic and thermoelectric properties of semiconductor materials:  $\text{CsMF}_3$  ( $M=\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$  and  $\text{Ge}$ ),  $\text{CsSnCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  and  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1.0$ ) by the DFT method" is part of the team's research focus on theoretical studies of materials for photovoltaic and thermoelectric applications. Polycrystalline and monocrystalline silicon are among the most competitive materials currently used in this field, thanks to their good price-performance ratio. Inorganic perovskite materials and halide-based organic-inorganic hybrids are seen as interesting alternatives for photovoltaic applications, because of their excellent properties and energy conversion efficiency. In addition, II-VI semiconductor materials are particularly interesting and suitable for this application, as they feature a direct bandgap compatible with the solar spectrum.

The first part of our research focused on simulating the structural, optoelectronic and thermoelectric properties of  $\text{CsMF}_3$  ( $M= \text{Ge}, \text{Sn}$  or  $\text{Pb}$ ) Cesium-based Fluoro-Perovskites. The obtained results show that  $\text{CsGeF}_3$  and  $\text{CsSnF}_3$  perovskites display interesting electronic and optical characteristics, making them potential candidates for photovoltaic applications. In addition, the thermoelectric properties show that the three compounds studied could be candidates for thermoelectric applications at high temperatures close to  $T=800$  K. In the following part, we investigated the structural, optoelectronic and thermoelectric properties of Sn-based halogenated perovskites:  $\text{CsSnCl}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ . This theoretical study could make inorganic  $\text{CsSnCl}_3$  and organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  perovskites potential candidates for optoelectronic applications in energy conversion technologies. In the final part of this work, the effect of magnesium ( $\text{Mg}$ ) concentrations on the structural, electronic, optical and thermoelectric properties of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  alloys ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1$ ) was investigated. The interesting results of this theoretical study may be useful for photovoltaic, optoelectronic and thermoelectric applications.

**Keywords:** Perovskites; Optoelectronic properties; Thermoelectric properties; DFT method; Band gap; Optical absorption; Figure of merit.

## Résumé

Cette thèse de doctorat intitulée "Etude des propriétés optoélectroniques et thermoélectriques des matériaux semi-conducteurs :  $\text{CsMF}_3$  ( $M=\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$  et  $\text{Ge}$ ),  $\text{CsSnCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  et  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1.0$ ) par la méthode DFT" se situe dans l'axe de recherche de l'équipe sur les études théoriques des matériaux pour les applications photovoltaïques et thermoélectriques. Le silicium multicristallin et monocristallin sont parmi les matériaux les plus compétitifs actuellement utilisés dans ce domaine, grâce à leur bon rapport qualité-prix. Les matériaux pérovskites inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques à base d'halogénures sont considérés comme des alternatives intéressantes pour les applications photovoltaïques en raison de leur excellente propriété et de rendement de conversion de l'énergie. En outre, les matériaux semi-conducteurs II-VI sont particulièrement intéressants et adaptés à cette application, car ils présentent une bande interdite directe compatible avec le spectre solaire.

La première partie de nos travaux de recherche s'est concentrée sur la simulation des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des Fluoro-Pérovskites à base de césium  $\text{CsMF}_3$  ( $M= \text{Ge}, \text{Sn}$  ou  $\text{Pb}$ ). Les résultats pérovskites  $\text{CsGeF}_3$  et  $\text{CsSnF}_3$  présentent des caractéristiques électroniques et optiques intéressantes, ce qui en fait des candidats potentiels pour les applications photovoltaïques. En outre, les propriétés thermoélectriques montrent que les trois composés étudiés pourraient être candidats à des applications thermoélectriques à haute température proche de  $T=800$  K. Nous avons ensuite étudié les propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des pérovskites halogénées à base de  $\text{Sn}$  :  $\text{CsSnCl}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ . Cette étude théorique pourrait faire des pérovskites inorganiques  $\text{CsSnCl}_3$  et organiques-inorganiques  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$  des candidats potentiels pour les applications optoélectroniques des technologies de conversion de l'énergie. Dans la dernière partie de ce travail, l'effet des concentrations de magnésium ( $\text{Mg}$ ) sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ) a été étudié. Les résultats intéressants de cette étude théorique peuvent être utiles pour les applications photovoltaïques, optoélectroniques et thermoélectriques.

**Mots clés :** Pérovskites ; Propriétés optoélectroniques ; Propriétés thermoélectriques ; Méthode DFT ; Bande interdite ; Absorption optique ; Facteur de mérite.