

\*République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Mathématiques, de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la matière  
Laboratoire de physique des Matériaux (L2PM)

**THÈSE**  
**En Vue de l'Obtention du Diplôme de**  
**Doctorat en Troisième Cycle**

Domaine : Sciences de la matière Filière : Physique  
Spécialité : Physique de la matière condensée  
Présentée par

**BOUALLEG Cheyma**

*Intitulée*

**Etude ab-initio des propriétés des pérovskites simples et doubles à base  
de rubidium(Rb).**

Soutenue le : 08 /07/2025

Devant le Jury

composé de :

**Nom et Prénom**

**Grade**

Mme **CHETTIBI Sabah**

**Pr.**

Univ. 8 mai 1945 - Guelma

Président

Mr **MEDDOUR Athmane**

**Pr.**

Univ. 8 mai 1945 - Guelma

Encadreur

Mr **GOUS Mohammed**

**MCA**

Univ. 8 mai 1945 - Guelma

Co-encadreur

Mme **YAHY Hakima Hadi**

**Pr.**

Univ. 8 mai 1945 - Guelma

Examinatrice

Mr **BAAZIZ Hakim**

**Pr.**

Univ. Mohamed Boudiaf-M'sila

Examinateur

Mr **MERADJI Hocine**

**Pr.**

Univ. Badji Mokhtar Annaba

Examinateur

**Année Universitaire : 2024/2025**

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail*

*À la lumière qui a éclairé mon chemin, à celui dont je porte le nom avec fierté, qui m'a soutenu sans limites, à celui qui m'a appris que le monde est une lutte et que son arme est le savoir et la connaissance, mon premier soutien dans mon parcours*

*« Mon cher père, Salah. »*

*À celle qui m'a appris l'éthique avant les lettres, à celle qui a facilité mon chemin par ses prières, qui m'a soutenue dans mes moments de faiblesse et m'a appris que le succès ne vient qu'avec la patience et la persévérance.*

*« Ma mère, mon paradis, Dalila. »*

*À mes frères et sœurs, pour vos encouragements inébranlables et votre soutien moral. Votre présence à mes côtés m'a toujours donné la force d'avancer.*

*À toute ma famille Boualleg et Benmars grande et petite.*

*À celui qui m'a encouragé et soutenu dans ce chemin*

*« Mon fiancé Djallel »*

*Ce travail est dédié également à ceux et celles qui m'ont donné le goût de la recherche, et qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours.*

**BOUALLEG Cheyma**

## *Remerciements*

Tout d'abord, je remercie DIEU le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience, la force et la santé pour mener à bien cette thèse de doctorat.

Les travaux de recherche de cette thèse de doctorat ont été réalisés au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM) de l'Université 8 Mai 1945 de Guelma, dans le cadre de la préparation du diplôme de doctorat du 3<sup>ème</sup> cycle en physique de la matière condensée.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers mon directeur de thèse Monsieur **MEDDOUR Athmane** Professeur à l'Université 8 Mai 1945 de Guelma, je le remercie pour son soutien et son aide tout au long de ce travail. Il a fait preuve de disponibilité, d'écoute et de confiance. De manière générale, je le remercie pour ses discussions fructueuses, ses conseils toujours appréciés, ainsi que pour ses qualités humaines. J'ai largement bénéficié de ses connaissances et de son expertise, acquises au cours de nombreuses discussions éclairantes. Je le remercie également pour le suivi de cette thèse, pour l'encadrement et pour les corrections apportées à ce manuscrit.

Je remercie également le Dr. **GOUS Mohammed**, d'avoir bien voulu co-encadrer cette thèse.

Je remercie sincèrement Monsieur **OZDOGAN Kemal**, professeur à Yıldız Technical University (Istanbul), pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche, pour son aide précieuse, pour les échanges scientifiques que nous avons partagés et pour ses conseils et encouragements.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury. J'exprime toute ma reconnaissance à Madame **CHETTIBI Sabah**, professeur à l'université de Guelma et directrice du laboratoire (L2PM) pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail et pour l'honneur qu'elle m'a fait de présider le jury

Je remercie beaucoup Madame **YAHY Hakima** professeur à l'université de Guelma, Monsieur **MERADJI Hocine**, professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba, et Monsieur

**BAAZIZ Hakim**, professeur à l'université Mohamed Boudiaf-M'sila, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse

Je tiens aussi à remercier monsieur le professeur **ZANAT Kamel** et docteur **DOGHMANE Malika** pour leurs aides, leurs conseils judicieux et leurs encouragements permanents.

Je remercie vivement mes collègues qui m'ont soutenue pendant cette période, pour leur précieuse aide technique et scientifique, ainsi que pour les discussions enrichissantes qui m'ont beaucoup aidée à mener à bien mes travaux de recherche.

**Merci à tous ...**

## Résumé

Les propriétés physiques des pérovskites oxydes simples et doubles pérovskites sont analysées par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW), intégrée dans le logiciel de calculs Wien2k. Le terme qui interprète les effets d'échange et de corrélation est traité par deux méthodes: la méthode du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) et celle de Becke-Johnson modifiée (mBJ).

Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales, phononiques, élastiques, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques de la pérovskite cubique  $\text{RbSnO}_3$ . Les propriétés structurales de ce composé confirment sa stabilité dans la structure cubique. Les critères de Born et les courbes de dispersion des phonons confirment respectivement les stabilités mécanique et dynamique. Le caractère demi-métallique de ce composé est confirmé par l'étude électronique où les courbes de densité d'états électronique montrent une polarisation de spin complète (100 %) au niveau de Fermi. L'étude des propriétés magnétiques a montré que le moment magnétique du composé est un entier de valeur égale à 1  $\mu\text{B}$  associé en grande majorité aux états de type p de l'oxygène. Les spectres optiques montrent une forte absorption dans la région ultraviolette. L'étude thermoélectrique effectuée à la température ambiante a donné une courbe de mérite (ZT) d'une valeur égale à 0.98. Ces résultats suggèrent que la pérovskite oxyde  $\text{RbSnO}_3$  a des potentialités d'applications en spintronique et en thermoélectricité, comme elle peut être utilisée dans les dispositifs optiques dans la région ultraviolette (UV).

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des doubles pérovskites halogénures  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) en leur appliquant une pression hydrostatique avec des valeurs variant entre 0 et 80 GPa. Le facteur de tolérance, l'énergie de

formation et les constantes élastiques calculés des deux composés, ont mis en évidence la stabilité de leurs phases cubiques à différents niveaux de pression ainsi que leurs robustesses structurale, thermodynamique et mécanique. L'augmentation de la pression a conduit à une diminution de la valeur de la constante de réseau, les deux composés montrent un durcissement et une ductilité améliorée sous compression. Le composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  présente une ductilité plus grande et le composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  présente des anomalies au niveau de sa stabilité et de son anisotropie. Les structures électroniques des deux composés calculées par la méthode Becke-Johnson modifiée par Tran-Blaha (TB-mBJ) ont révélé qu'ils ont des gaps énergétiques indirects dans la direction X-L. Une transition de l'état semi-conducteur à l'état métal a été observée sous l'effet de la pression dans les composés. Les propriétés optiques des pérovskites se sont révélées prometteuses, les spectres optiques montrent une forte absorption dans la région visible du spectre solaire nettement sensible à l'élévation de la pression. Enfin, ces résultats ont montré que la pression hydrostatique a un effet positif sur les composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  (X= Cl, Br), elle améliore leurs caractéristiques et augmente les possibilités de leurs applications dans le domaine des cellules solaires.

**Mots Clés :** FP-LAPW, Wien2K, Pérovskites, Semi-conducteurs, Demi-métaux, Spintronique, Elasticité, Optique, Magnétisme, Thermoélectricité.

## Abstract

The physical properties of single oxide perovskites and double perovskites are analyzed using the linearized augmented plane wave method with total potential (FP-LAPW), integrated into the Wien2k calculation software. The term interpreting exchange and correlation effects is treated by two methods: the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient method (PBE-GGA) and the modified Becke-Johnson method (mBJ).

We began by investigating the structural, phonon, elastic, electronic, magnetic, optic and thermoelectric properties of the cubic perovskite  $\text{RbSnO}_3$ . The structural properties of this compound confirm its stability in the cubic structure. Born criteria and phonon dispersion curves confirm mechanical and dynamic stability respectively. The semi-metallic character of this compound is confirmed by the electronic study, where the density of electronic states curves show complete spin polarization (100%) at the Fermi level. A study of the magnetic properties showed that the compound's magnetic moment is an integer with a value equal to 1  $\mu\text{B}$ , predominantly associated with p-type oxygen states. Optical spectra show strong absorption in the ultraviolet region. The thermoelectric study carried out at room temperature yielded a figure of merit (ZT) value of 0.98. These results suggest that the  $\text{RbSnO}_3$  perovskite oxide has potential applications in spintronics and thermoelectrics, as it can be used in optical devices in the ultraviolet (UV) region.

In the second part of this thesis, we studied the structural, elastic, electronic, and optical properties of  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) halide double perovskites by applying hydrostatic pressure with values ranging from 0 to 80 GPa. The calculated tolerance factor, formation energy and elastic constants of these two compounds, highlighted the stability of their cubic phases at different pressure levels as well as their structural, thermodynamic and mechanical robustness. Increasing pressure led to a decrease in the lattice constant value, with both compounds showing improved

hardening and ductility under compression. The  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  compound exhibits greater ductility, while the  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  compound shows anomalies in its stability and anisotropy. Electronic structures of both compounds calculated by the Tran-Blaha-modified Becke-Johnson method (TB-mBJ) revealed that they have indirect energy gaps in the X-L direction. A transition from the semiconductor state to the metal state was observed under the effect of pressure in the compounds. The optical properties of the perovskites proved promising, with optical spectra showing strong absorption in the visible region of the solar spectrum, significantly sensitive to pressure elevation. Finally, these results showed that hydrostatic pressure has a positive effect on the  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  (X= Cl, Br) compounds, enhancing their characteristics and increasing the possibilities of their applications in the field of solar cells.

**Key words:** FP-LAPW, Wien2K, Perovskites, Semiconductors, Half-metals, Spintronics, Elasticity, Optics, Magnetism, Thermoelectricity.

## ملخص

تم تحليل الخصائص الفيزيائية لأكاسيدات البيروفسكايت البسيطة والبيروفسكايت المزدوجة باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية مع كمون كلي (FP-LAPW)، المدمجة في برنامج حساب Wien2k. يتم التعامل مع مصطلح تفسير تأثيرات التبادل والارتباط بطريقتين: طريقة Perdew- Burke-Ernzerhof للتدرج المعمم (PBE-GGA) وطريقة Becke-Johnson المعدلة (mBJ).

في البداية، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والفونونية والمرنة والإلكترونية والمغناطيسية والبصرية والكهروحرارية للبيروفسكايت المكعب  $RbSnO_3$ . تؤكد الخصائص الهيكلية لهذا المركب استقراره في التركيب المكعب. تؤكد معايير بورن ومنحنيات تشتت الفونونات على الاستقرار الميكانيكي والديناميكي على التوالي. تم تأكيد الطبيعة شبه المعدنية لهذا المركب من خلال الدراسة الإلكترونية، حيث تُظهر منحنيات كثافة الحالة الإلكترونية استقطاباً كاملاً (100%) عند مستوى فيرمي. أظهرت دراسة الخواص المغناطيسية أن العزم المغناطيسي للمركب هو عدد صحيح بقيمة تساوي  $1 \mu_B$ ، ويرتبط بشكل أساسي بحالات الأكسجين من النوع p. تُظهر الأطياف الضوئية امتصاصاً قوياً في منطقة الأشعة فوق البنفسجية. أظهرت الدراسة الكهروحرارية التي أُجريت عند درجة حرارة الغرفة قيمة لجودة الأداء (ZT) تساوي 0.98. تشير هذه النتائج إلى أن أكسيد البيروفسكايت  $RbSnO_3$  لديه إمكانات للتطبيقات في spintronic والكهروحرارية، كما يمكن استخدامه في الأجهزة البصرية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية (UV).

في الجزء الثاني من هذه الأطروحة، قمنا بدراسة الخصائص التركيبية والمرنونة والإلكترونية والبصرية للبيروفسكايت الهاليد المزدوج  $Rb_2CuAsX_6$  ( $X = Cl, Br$ ) عن طريق تطبيق ضغط هيدروستاتيكي بقيم تتراوح بين 0 و 80 جيجا باسكا. أبرزت عوامل التحمل المحسوبة وطاقة التكوين والثوابت المرنة لهذين المركبين، استقرار أطوارهما التكميلية عند مستويات الضغط المختلفة وكذلك متانتهم التركيبية والديناميكية الحرارية والميكانيكية. أدت زيادة الضغط إلى انخفاض في قيمة ثابت الشبكة، مع إظهار كلا المركبين صلابة وليونة محسنة تحت الضغط. يُظهر مركب  $Rb_2CuAsBr_6$  ليونة أكبر، بينما يُظهر مركب  $Rb_2CuAsCl_6$  شذوذاً في استقراره وتباين الخواص لديه. كشفت الهياكل الإلكترونية للمركبين المحسوبة بطريقة Tran-Blaha المعدلة بطريقة Becke-Johnson (TB-mBJ) أن ليهما فجوات طاقة غير مباشرة في اتجاه X-L. لوحظ انتقال من الحالة شبه الموصلة إلى الحالة المعدنية تحت تأثير الضغط في المركبات. أثبتت الخصائص البصرية للبيروفسكايت أنها واعدة، حيث أظهرت الأطياف البصرية امتصاصاً قوياً في المنطقة المرئية من الطيف الشمسي، التي تكون حساسة بشكل واضح لارتفاع الضغط. وأخيراً،

أظهرت هذه النتائج أن الضغط الهيدروستاتيكي له تأثير إيجابي على مركبات  $Rb_2CuAsX_6$  ( $X = Cl, Br$ ), مما يحسن خصائصها ويزيد من إمكانيات تطبيقاتها في مجال الخلايا الشمسية

#### الكلمات الرئيسية:

، Spintronique ، أشباه الموصلات، أشباه المعادن، Wien2K ، FP-LAPW ، البيروفسكايت، المرنة البصريات، المغناطيسية، الكهروحرارية

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	17
<b>Références Bibliographiques</b> .....	20
<b>Chapitre I</b> .....	24
<b>Aperçu sur les structures pérovskites simples et doubles</b> .....	24
<b>I.1 Introduction</b> .....	26
<b>I.2 Présentation des pérovskites</b> .....	27
<b>I.3 Les types de structures pérovskites</b> .....	27
<b>I.3.1 Pérovskites simples</b> .....	27
<b>I.3.2 Doubles pérovskites</b> .....	27
<b>I.4 Pérovskites et critères de leur stabilité</b> .....	28
<b>I.4.1 Facteur de tolérance de Goldschmidt</b> .....	28
<b>I.4.1.1 Pérovskites simples</b> .....	28
<b>I.4.1.2 Doubles pérovskites</b> .....	28
<b>I.4.2 Ionicité des liaisons</b> .....	29
<b>I.4.2.1 Pérovskites simples</b> .....	29
<b>I.4.2.2 Doubles pérovskites</b> .....	29
<b>I.5 Classifications des pérovskites</b> .....	30
<b>I.5.1 Les conducteurs</b> .....	30
<b>I.5.2 Les isolants</b> .....	31
<b>I.5.3 Les semi-conducteurs</b> .....	31
<b>I.5.3.1 Types de semi-conducteurs</b> .....	31
<b>I.5.3.2 Structure de bandes d'un semi-conducteur</b> .....	33

<b>I.6 Magnétisme dans les pérovskites, généralités</b> .....	27
<b>I.6.1 Le magnétisme et son origine</b> .....	27
<b>I.6.2 Types de magnétisme</b> .....	28
<b>I.6.2.1 Diamagnétisme</b> .....	29
<b>I.6.2.2 Paramagnétisme</b> .....	30
<b>I.6.2.3 L'antiferromagnétisme</b> .....	30
<b>I.6.2.4 Ferromagnétisme</b> .....	31
<b>I.6.2.5 Ferrimagnétisme</b> .....	32
<b>I.7 Interactions d'échanges</b> .....	33
<b>I.7.1 L'échange direct</b> .....	34
<b>I.7.2 L'échange indirect</b> .....	34
<b>I.7.3 Le super-échange</b> .....	35
<b>I.7.3 Double échange</b> .....	35
<b>I.7 Les pérovskites et leurs applications</b> .....	36
<b>I.7.1 Demi-métaux, applications en spintronique</b> .....	36
<b>I.7.1.1 Définition d'un demi-métal</b> .....	36
<b>I.7.1.2 Demi-métaux en électronique de spin, intérêt</b> .....	37
<b>I.7.1.3 Magnétorésistance Géante</b> .....	37
<b>I.7.1.4 Magnétorésistance tunnel (TMR)</b> .....	38
<b>I.7.2 Cellules solaires et pérovskites:</b> .....	27
<b>I.7.2.1 Cellules solaires et pérovskites</b> .....	27
<b>I.7.2.2 Les cellules solaires à base de pérovskite, principe de fonctionnement</b> .....	28
<b>I.7.2.3 Cellules solaires à base de pérovskites, performances</b> .....	26
<b>I.7 Conclusion</b> .....	27
<b>Références Bibliographiques</b> .....	28
<b>Chapitre II</b> .....	34

<b>Méthodes de Premier Principe</b> .....	34
<b>Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</b> .....	34
<b>II.1 Introduction</b> .....	61
<b>II.2 L'équation de Schrödinger</b> .....	61
<b>II.3 L'approximation de Born Oppenheimer:(EN 1926)</b> .....	62
<b>II.4 L'approximation de Hartree 1928</b> .....	63
<b>II.5 L'approximation d'Hartree-Fock</b> .....	63
<b>II.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b> .....	64
<b>II.6.1 Les deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn</b> .....	64
a. <b>Théorème 1</b> .....	64
b. <b>Théorème 2</b> .....	64
<b>II.6.3 Potentiel d'échange-corrélation</b> .....	67
<b>II.7 Les fonctionnelles d'échange et de corrélation</b> .....	68
<b>II.7.1 L'approximation de la Densité locale (LDA)</b> .....	68
<b>II.7.2 L'approximation du Gradient généralisé (GGA)</b> .....	68
<b>II.7.3 Le potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ</b> .....	69
<b>II.8 La méthode des ondes planes linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW)</b> .....	70
<b>II .8.1 La méthode des ondes planes (APW)</b> .....	70
<b>II.8.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)</b> .....	72
<b>II.8.3 Le principe de la méthode FP-LAPW</b> .....	74
<b>II.9 Code WIEN2k</b> .....	76
<b>II. 9. 1 Initialisation</b> .....	76
<b>II. 9. 2 Cycle auto-cohérent (SCF)</b> .....	77
<b>II.9.3. Calcul des propriétés</b> .....	78

<b>II.10 Le code de calcul VASP</b> .....	80
<b>II.11 BoltzTraP1</b> .....	61
<b>II.12 Conclusion</b> .....	61
<b>Références Bibliographiques</b> .....	62
<b>Chapitre III</b> .....	62
<b>Investigation des propriétés structurales, dynamiques, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques du composé pérovskite RbSnO<sub>3</sub> via la DFT</b> .....	62
<b>III.1 Introduction</b> .....	86
<b>III.2 Détails de calculs</b> .....	87
<b>III.3 Les propriétés structurales</b> .....	86
<b>III.4 Les propriétés des phonons</b> .....	86
<b>III.5 Propriétés élastiques</b> .....	87
<b>III.6 Propriétés électroniques</b> .....	91
<b>III.6.1 Structure de bandes d'énergie</b> .....	91
<b>III.6.2 Densité des états</b> .....	88
<b>III.7 Propriétés magnétiques</b> .....	88
<b>III.8 Propriétés optiques</b> .....	87
<b>III.8.1 Fonction diélectrique</b> .....	87
<b>III.8.2 Indices de réfraction <math>n(\omega)</math> et d'extinction <math>k(\omega)</math></b> .....	89
<b>III.8.3 La Réflectivité</b> .....	91
<b>III.8.4 Coefficient d'absorption <math>\alpha(\omega)</math></b> .....	92
<b>III.8.5 Conductivité optique (<math>\sigma(\omega)</math>)</b> .....	93
<b>III.9 Propriétés Thermoélectriques</b> .....	94

<b>III.9.1 Coefficient de Seebeck</b> .....	95
<b>III.9.2 Conductivité électrique (<math>\sigma/\tau</math>)</b> .....	86
<b>III.9.3 Conductivité thermique électronique (<math>\kappa/\tau</math>)</b> .....	86
<b>III.10 Conclusion</b> .....	90
<b>Références Bibliographiques</b> .....	91
<b>Chapitre IV</b> .....	97
<b>Effet de la pression sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des doubles pérovskites halogénées <math>\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6</math> (<math>\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}</math>)</b> .....	97
<b>IV.1 Introduction</b> .....	131
<b>IV.2 Détails des calculs</b> .....	132
<b>IV.3 Propriétés structurales</b> .....	132
<b>IV.4 Propriétés mécaniques</b> .....	136
<b>IV.5 Propriétés électroniques</b> .....	143
<b>IV.5.1 Structures électroniques</b> .....	144
<b>IV.5.2 Densité d'états</b> .....	149
<b>IV.5.3 Densité de charge</b> .....	153
<b>IV.6 Propriétés optiques</b> .....	155
<b>IV.6.1 Constante diélectrique</b> .....	156
<b>IV.6.2 Réflectivité</b> .....	157
<b>IV.6.3 Coefficient d'absorption</b> .....	157
<b>IV.6.4 Conductivité optique</b> .....	158
<b>IV.6.5 Perte d'énergie</b> .....	159
<b>IV.7 Conclusion</b> .....	161

<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>163</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>169</b>

# **Introduction générale**

## Introduction générale

**L**a science des matériaux a beaucoup progressé grâce à la découverte de nouveaux matériaux destinés à diverses applications dans différents domaines. Cette discipline permet aux chercheurs d'explorer la composition chimique et les caractéristiques physiques des matériaux. Son objectif principal est d'explorer de nouveaux matériaux pour répondre aux besoins de la société dans les domaines du photovoltaïque, des énergies renouvelables, des nanotechnologies, de l'électronique moderne, du stockage thermique et de la transmission d'information. Ces progrès ont permis d'améliorer notre compréhension des propriétés mécaniques, électriques, optiques et magnétiques des matériaux.

La classification des matériaux est déterminée selon leurs applications, notamment dans les domaines optoélectroniques et photovoltaïques, où les semi-conducteurs jouent un rôle central dans l'électronique contemporaine. L'analyse expérimentale et théorique de ces matériaux a généré un fort intérêt en raison de leur bande interdite directe, qui leur confère un avantage en optoélectronique. La découverte de nouveaux alliages contribue au développement de nouveaux dispositifs optoélectroniques travaillant sur une large gamme de longueurs d'onde qui peut aller de l'infrarouge à l'ultraviolet [1-3]. Particulièrement, les matériaux magnétiques spécifiques sont essentiels pour développer la spintronique, une nouvelle génération de composants technologiques [4].

Depuis plusieurs années, l'attention s'est concentrée sur les matériaux demi-métalliques, particulièrement à cause de leur application dans les dispositifs spintroniques, un domaine en constante évolution et riche en innovations. Leur utilisation est essentielle dans l'industrie pour les têtes de lecture de disques durs, les mémoires magnétiques non volatiles à accès aléatoire et les capteurs magnétiques

Les demi-métalliques se comportent comme des conducteurs métalliques pour une direction de spin, et comme des semi-conducteurs ou des isolants pour l'autre. Récemment, l'intérêt pour les matériaux demi-métalliques présentant des propriétés magnétiques spécifiques a augmenté, en raison de leur capacité à exhiber certaines caractéristiques,

notamment : (i) la quantification du moment magnétique, (ii) une susceptibilité magnétique nulle, et (iii) une polarisation de spin totale au niveau de Fermi (100 %) [5-8].

Les demi-métaux sont utilisés dans divers domaines tels que la spintronique, les réfrigérants magnétiques [9, 10], les capteurs magnéto-résistifs [11], ainsi que dans les cellules photovoltaïques

La demi-métallicité a d'abord été mise en évidence dans les alliages d'Heusler NiMnSb et PtMnSb par Groot et al. [12], avant d'être étendue à d'autres oxydes tels que CrO<sub>2</sub> [13], PrYO<sub>3</sub> (Y = Cr, V) [14], et PbXO<sub>3</sub> (X = Mg, Ca & Sr) [15], RbDyO<sub>3</sub> [16], KTaO<sub>3</sub> [17, 18].

Sur la base des résultats réalisés sur ce type de matériaux, notre choix s'est orienté vers les matériaux pérovskites oxydes de formule générale ABO<sub>3</sub>, qui possèdent une structure semblable à celle du composé CaTiO<sub>3</sub>. Ces matériaux présentant un intérêt considérable, sont devenus un sujet majeur d'étude scientifique en raison de leurs nombreuses propriétés, notamment la ferroélectricité [19-21], la piézoélectricité [22, 23], les propriétés diélectriques [24, 25] et la demi-métallicité [26, 27].

Les oxydes pérovskites suscitent l'intérêt de nombreux chercheurs; cependant, ils ne présentent pas de bonnes propriétés semi-conductrices dans les applications photovoltaïques. La recherche s'est donc orientée sur les pérovskites halogénures obéissant à la formule de type A<sub>2</sub>BB'X<sub>6</sub>, où les anions halogénures remplacent les anions oxydes. Ces matériaux ont des propriétés semi-conductrices prometteuses, suscitant un vif intérêt pour les applications photovoltaïques car ils ont prouvé une bonne efficacité de conversion d'énergie, atteignant des rendements de plus de 23 % [28, 29].

Le développement rapide de l'informatique a considérablement amélioré la capacité à prédire de nouveaux matériaux et alliages, ainsi que leurs caractéristiques. Les méthodes « ab-initio » permettent d'examiner les matériaux à l'échelle atomique. Ces simulations numériques constituent un outil simple, rapide et très efficace permettant une compréhension approfondie des systèmes physiques, elles continuent à s'améliorer pour s'adapter aux avancées technologiques. Parmi ces approches, la méthode FP-LAPW a démontré son efficacité dans les calculs de structure électronique.

Cette thèse de doctorat vise principalement à étudier des pérovskites, via la méthode FP-LAPW. Le calcul du potentiel d'échange-corrélation a été effectué en appliquant l'approximation du gradient généralisé PBE-GGA, et l'approximation GGA associée au potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ-GGA). Cette approche a pour but d'approfondir la compréhension des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques de la pérovskite  $\text{RbSnO}_3$ . De plus, nous avons étudié l'évolution des propriétés des doubles pérovskites halogénures  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  (où  $\text{X} = \text{Cl}$  et  $\text{Br}$ ) avec la pression hydrostatique dans un intervalle allant de 20 à 80 GPa.

Cette thèse est structurée en quatre chapitres, comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur les structures de différents types de pérovskites. Nous présentons également les conditions de stabilité, les différentes classifications et les concepts fondamentaux du magnétisme ainsi que les principales applications technologiques émergentes actuelles de ces matériaux dans les domaines avancés de l'électronique de spin et de l'énergie photovoltaïque à travers les cellules solaires en pérovskite.
- Le deuxième chapitre contient les fondements théoriques de l'étude menée sur nos composés. Les méthodes de calculs utilisées sont basées sur la méthode FP-LAPW. En outre, une description du code de calcul WIEN2k est fournie, avec des références des codes VASP et BoltzTrap1.
- Le troisième chapitre est consacré à l'analyse des résultats obtenus des différentes propriétés de la pérovskite oxyde  $\text{RbSnO}_3$  : nous citons les propriétés structurales, élastiques, des phonons, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques.
- Le quatrième chapitre présente une analyse approfondie des résultats des calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques des doubles pérovskites halogénées  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Les calculs sont effectués en prenant en compte l'influence de la pression hydrostatique sur les composés étudiés.
- En conclusion, ce travail se termine par un récapitulatif global des résultats majeurs obtenus, avec les interprétations physiques qui y sont liées, tout en présentant les perspectives futures envisagées.

## Références Bibliographiques

- [1] Buyanova, I. A., Chen, W. M., & Monemar, B. (2001). Electronic properties of Ga(In)NAs alloys. *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 6, e2
- [2] Bouhemadou, A., Djabi, F., & Khenata, R. (2008). First principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic perovskite BaHfO<sub>3</sub>. *Physics Letters A*, 372(24), 4527-4531.
- [3] Cherrad, D., Maouche, D., Reffas, M., & Benamrani, A. (2010). Structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic perovskites CaXO<sub>3</sub> (X= Hf and Sn). *Solid state communications*, 150(7-8), 350-355.
- [4] Bader, S. D., & Parkin, S. S. P. (2010). Spintronics. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 1(1), 71-88.
- [5] Itoh, H., & Inoue, J. (2001). Spin polarization at the interface and tunnel magnetoresistance. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 226, 930-932.
- [6] Žutić, I., Fabian, J., & Sarma, S. D. (2004). Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews of modern physics*, 76(2), 323.
- [7] De Boeck, J., Van Roy, W., Das, J., Moutsny, V., Liu, Z., Lagae, L., ... & Borghs, G. (2002). Technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics. *Semiconductor science and technology*, 17(4), 342.
- [8] Liu, Y. P., Fuh, H. R., Xiao, Z. R., & Wang, Y. K. (2014). Theoretical prediction of half-metallic materials in double perovskites Sr<sub>2</sub>Cr (Co) B' O<sub>6</sub> (B'= Y, La, Zr, and Hf) and Sr<sub>2</sub>V (Fe) B' O<sub>6</sub> (B'= Zr and Hf). *Journal of alloys and compounds*, 586, 289-294.
- [9] Sharma, G., Tripathi, T. S., Saha, J., & Patnaik, S. (2014). Magnetic entropy change and critical exponents in double perovskite Y<sub>2</sub>NiMnO<sub>6</sub>. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 368, 318-323.

- [10] Franco, V., Blázquez, J. S., Ingale, B., & Conde, A. (2012). The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: materials and models. *Annual Review of Materials Research*, 42(1), 305-342.
- [11] Jin, S., McCormack, M., Tiefel, T. H., & Ramesh, R. (1994). Colossal magnetoresistance in La-Ca-Mn-O ferromagnetic thin films. *Journal of Applied Physics*, 76(10), 6929-6933.
- [12] De Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen, P. V., & Buschow, K. H. J. (1983). New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Physical review letters*, 50(25), 2024.
- [13] Schwarz, K. (1986). CrO<sub>2</sub> predicted as a half-metallic ferromagnet. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 16(9), L211–L215. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/16/9/002>
- [14] Sabir, B., Murtaza, G., Mahmood, Q., Ahmad, R., & Bhamu, K. C. (2017). First principles investigations of electronics, magnetic, and thermoelectric properties of rare earth based PrYO<sub>3</sub> (Y = Cr, V) perovskites. *Current Applied Physics*, 17, 1539–1546. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.07.010>
- [15] Priyanka, D. S., Sirajuddeen, M. M. S., Srinivasan, M., & Ramasamy, P. (2022). Spin polarized study of alkaline earth-cubic lead perovskites (PbXO<sub>3</sub>, X = Mg, Ca & Sr) for emerging spintronic technology. *Journal of Crystal Growth*, 590, 126699. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126699>
- [16] Parrey, K. A., Farooq, T., Khandy, S. A., Farooq, U., & Gupta, A. (2019). First principle studies on structure, magneto-electronic and elastic properties of photovoltaic semiconductor halide (RbGeI<sub>3</sub>) and ferromagnetic half metal oxide (RbDyO<sub>3</sub>). *Computational Condensed Matter*, 19, e00381. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2019.e00381>
- [17] Wadehra, N., Tomar, R., Varma, R. M., Gopal, R. K., Singh, Y., Dattagupta, S., & Chakraverty, S. (2020). Planar Hall effect and anisotropic magnetoresistance in polar-polar interface of LaVO<sub>3</sub>-KTaO<sub>3</sub> with strong spin-orbit coupling. *Nature Communications*, 11(1), 874. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14689-z>

- [18] Kumar, N., Wadehra, N., Tomar, R., Dattagupta, S., Kumar, S., & Chakraverty, S. (2021). Observation of Shubnikov–de Haas oscillations, planar Hall effect, and anisotropic magnetoresistance at the conducting interface of EuO–KTaO<sub>3</sub>. *Advanced Quantum Technologies*, 4(1), 2000081. <https://doi.org/10.1002/qute.202000081>
- [19] Scott, J., & Dawber, M. (2000). Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics. *Applied Physics Letters*, 76, 3801–3803.
- [20] Urban, J. J., Yun, W. S., Gu, Q., & Park, H. (2002). Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 1186–1187.
- [21] Tyunina, M., Pacherova, O., Peräntie, J., Savinov, M., Jelinek, M., Jantunen, H., & Dejneka, A. (2019). Perovskite ferroelectric tuned by thermal strain. *Scientific reports*, 9(1), 3677.
- [22] Khan, S. A., Akram, F., Malik, R. A., Kim, J. C., Pasha, R. A., Lee, S., et al. (2019). Piezoelectric and ferroelectric properties of lead-free Ga-modified 0.65 BiFeO<sub>3</sub>–0.35 BaTiO<sub>3</sub> ceramics by water quenching process. *Ferroelectrics*, 541, 54–60.
- [23] Song, R., Zhao, Y., Li, W., Yu, Y., Sheng, J., Li, Z., et al. (2019). High temperature stability and mechanical quality factor of donor-acceptor co-doped BaTiO<sub>3</sub> piezoelectrics. Available at SSRN 3406952.
- [24] Garbarz-Głós, B., Bąk, W., Kalvane, A., Antonova, M., & Klimkowski, G. (2019). Effects of CuO doping on structure, microstructure and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> solid solution. *Integrated Ferroelectrics*, 196(1), 70–77. <https://doi.org/10.1080/10584587.2019.1614582>
- [25] Gotardo, R., Silva, E., Alonso, R., Rosso, J., Silva, D., Santos, G., et al. (2018). Dielectric, magnetic and structural characterizations in Mn doped 0.9 BiFeO<sub>3</sub>–0.1 BaTiO<sub>3</sub> compositions. *Ferroelectrics*, 534, 95–102. <https://doi.org/10.1080/00150193.2018.1471950>

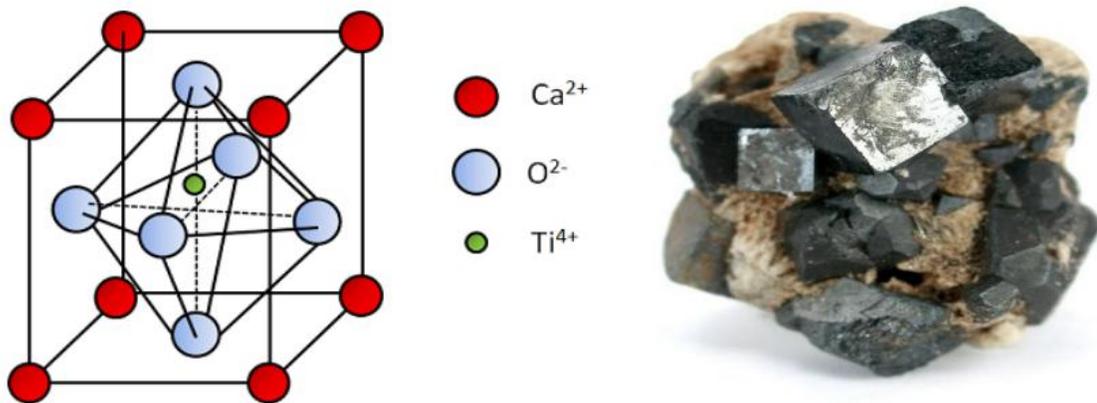
- [26] Bouadjemi, B., Bentata, S., Abbad, A., Benstaali, W., & Bouhafs, B. (2013). Half-metallic ferromagnetism in PrMnO<sub>3</sub> perovskite from first principles calculations. *Solid State Communications*, 168, 6–10.
- [27] Sajawal, A., Ishfaq, M., Murtaza, G., Habib, I., Muhammad, N., & Sharif, S. (2018). Half-metallic ferromagnetism in PrMnO<sub>3</sub> orthorhombic stable phase: An experimental and theoretical investigation. *Materials Research Express*, 5, 116103.
- [28] Igbari, F., Wang, Z. K., & Liao, L. S. (2019). Progress of lead-free halide double perovskites. *Advanced Energy Materials*, 9, 1803150.
- [29] Green, M. A., Hishikawa, Y., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., & Ho-Baillie, A. W. (2018). Solar cell efficiency tables (version 52). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26, 427–436.

# **Chapitre I**

## **Aperçu sur les structures pérovskites simples et doubles**

## I.1 Introduction

**L**es pérovskites sont une catégorie de solides cristallins inorganiques possédant une large gamme de propriétés physiques. Le mot « pérovskite » est associé au minéral naturel  $\text{CaTiO}_3$  (titanate de calcium), en l'honneur de Lev Aleksevich von Perovski [1].



**Figure I.1:** Structure cristalline de la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$

Le nom "pérovskite" a été généralisé pour désigner l'ensemble des oxydes cristallins répondant à la formule chimique  $\text{ABO}_3$ . Ces composés ternaires ont la forme structurale générique  $\text{ABX}_3$ .

Ce chapitre est consacré à l'exploration étendue de la structure pérovskite qui possède des propriétés remarquables riches et diversifiées. Nous commencerons par donner un aperçu général sur les structures pérovskites, sur leur historique, sur leur classification en simples et en doubles pérovskites, sur les conditions nécessaires de leur stabilité, sur le magnétisme dans ces matériaux et enfin nous explorerons leurs applications technologiques en spintronique et dans le domaine de l'énergie photovoltaïque à travers leur incorporation dans les cellules solaires.

## I.2 Présentation des pérovskites

Les pérovskites ont une formule générale de type  $ABX_3$  cristallisant dans une structure cubique à faces centrées: les cations A font partie des terres rares ou des alcalino-terreux, se trouvent aux sommets du cube (0,0,0) et sont liés à 12 anions formant un octaèdre; les cations B se situent au centre du cube ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) qui est souvent un métal de transition ou un métal noble, entourés par 6 anions dans une géométrie octaédrique. Quant aux anions (atomes d'oxygène ou halogène), ils se trouvent aux centres des faces du cube X en  $X_1 (1/2, 1/2, 0)$ ,  $X_2 (1/2, 0, 1/2)$ , et  $X_3 (0, 1/2, 1/2)$  et chacun d'eux est entouré de 2 cations B et de 4 cations A [2]. Ces éléments forment une structure compacte avec un taux de compacité égal à 74 %.

## I.3 Les types de structures pérovskites

Les pérovskites se divisent en deux grandes catégories selon les positions occupées par les atomes A et B :

- Les pérovskites simples admettent la formule  $ABX_3$ .
- Les doubles pérovskites admettent les formules suivantes:  $AA'B_2X_6$ ,  $AA'BB'X_6$  et  $A_2BB'X_6$ .

### I.3.1 Pérovskites simples

Les pérovskites simples ont un seul type d'atome sur les sites A et B.

### I.3.2 Doubles pérovskites

Les doubles pérovskites ont une structure similaire aux pérovskites simples, mais leur formule chimique diffère, prenant les formes  $A_2BB'X_6$ ,  $AA'B_2X_6$  ou  $AA'BB'X_6$ . En conséquence, leur maille unitaire est deux fois plus grande, et l'un des sites A ou B est occupé par deux types d'atomes. La nouvelle structure est faite en combinant deux matériaux de type pérovskite: ( $A_2BB'X_6 : ABX_3$  et  $AB'X_3$ ), ( $AA'B_2X_6 : ABX_3$  et  $A'BX_3$ ) et ( $AA'BB'X_6 : ABX_3$  et  $A'B'X_3$ ).

## I.4 Pérovskites et critères de leur stabilité

### I.4.1 Facteur de tolérance de Goldschmidt

#### I.4.1.1 Pérovskites simples

Le facteur de tolérance permet d'évaluer la stabilité géométrique des composés de type pérovskite  $ABX_3$  ainsi que la distorsion de leurs réseaux cristallins, sa formule est la suivante :

$$t_G = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad \text{I.1}$$

Où :  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$  sont les rayons ioniques constitutifs.

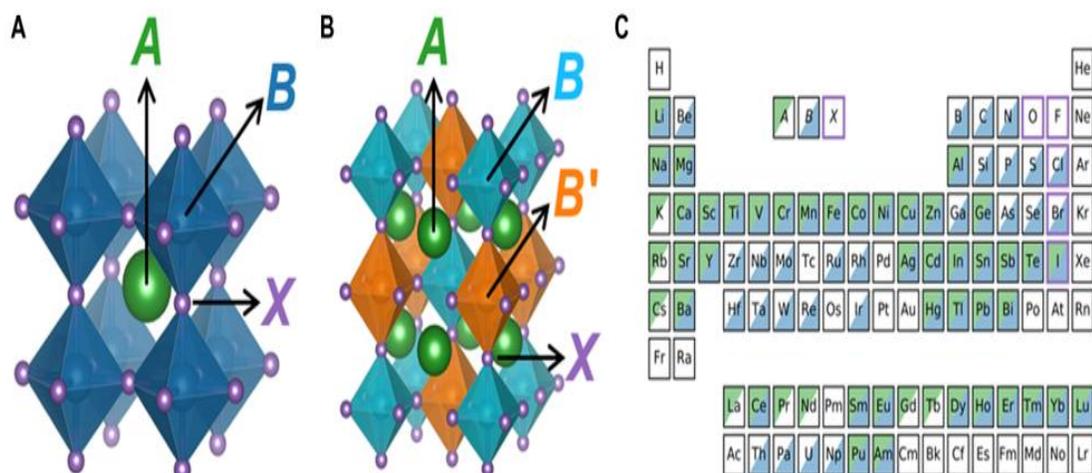
La structure pérovskite idéale démontre une symétrie cubique parfaite lorsque le facteur de tolérance  $t_G$  est proche de 1, avec un groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  [3]. Si  $t_G$  s'éloigne de 1, des distorsions géométriques surviennent dans le réseau cristallin entraînant une réduction de la symétrie vers des groupes d'espace moins élevés. Autrement dit, un facteur  $t_G$  différent de 1 déforme le réseau par rapport à sa structure cubique idéale.

#### I.4.1.2 Doubles pérovskites

La relation (I.1) est applicable aux deux types de pérovskites, simples ou doubles. La formule de  $t_G$  ci-dessous résulte du remplacement de la liaison B-X par la moyenne des longueurs des liaisons  $\langle B-X, B'-X \rangle$ .

$$t_G = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} \left( \frac{r_B + r_{B'}}{2} + r_X \right)} \quad \text{I.2}$$

Le facteur ( $t_G$ ) donne l'écart par rapport à un empilement compact idéal des atomes se trouvant dans des positions correspondant à une structure pérovskite. Sa valeur renseigne sur la stabilité de cette structure. La valeur  $t_G$  d'une structure stable se trouve généralement entre 0.81 et 1.0 [4].



**Figure I.2:** Pérovskites (A)  $ABX_3$  et (B)  $A_2BB'X_6$  : structures et compositions.

## I.4.2 Ionicité des liaisons

### I.4.2.1 Pérovskites simples

La nature ionique moyenne de la structure  $ABX_3$  est évaluée à partir des écarts d'électronégativité déterminés selon l'échelle de Pauling [5]:

$$x = \frac{X_{A-X} + X_{B-X}}{2} \quad \text{I.3}$$

Où :  $X_{A-X}$ ,  $X_{B-X}$  sont les différences d'électronégativité respectives prises entre les cations A et B et l'anion X. Le comportement ionique améliore la stabilité des structures pérovskites, tandis que les pérovskites à liaisons covalentes sont moins stables que celles à liaisons ioniques [6].

### I.4.2.2 Doubles pérovskites

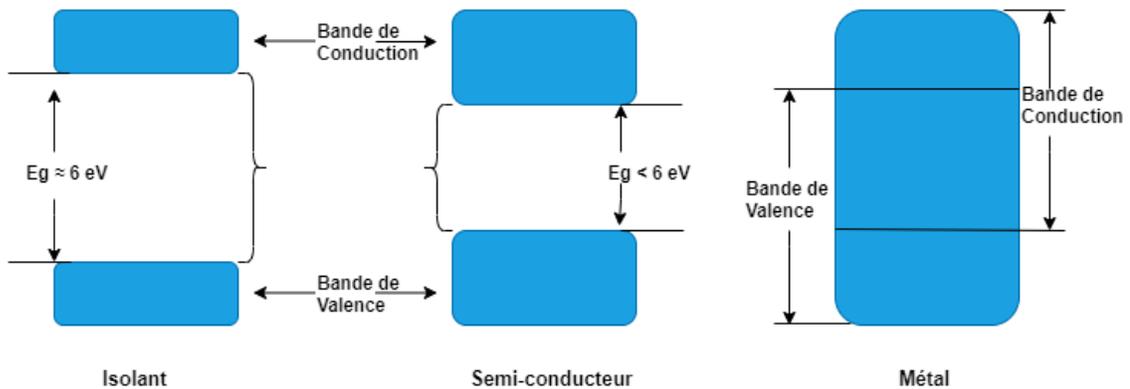
Pour les doubles pérovskites, l'équation I.3 prend une autre forme, elle est la suivante:

$$x = \frac{X_{A-x} + X_{B-X} + X_{B'-X}}{3} \quad \text{I.4}$$

Où  $X_{A-x}$ ,  $X_{B-X}$ ,  $X_{B'-X}$  représentent les différences d'électronégativité respectives entre les cations A et B, B' et l'anion X.

## I.5 Classifications des pérovskites

Les propriétés électroniques des pérovskites varient selon leurs bandes d'énergie, et peuvent être classées en trois catégories: isolants, conducteurs (métaux) et semi-conducteurs (Figure I.3).



**Figure I.3:** Bandes d'énergie d'un isolant, un semi-conducteurs et un conducteur.

### I.5.1 Les conducteurs

Les conducteurs tels que le cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au) ont une grande capacité à conduire le courant électrique; ces éléments possèdent un seul électron de valence, faiblement lié au noyau (délocalisé), devenant facilement libre en se mouvant avec une forte mobilité sous l'effet d'un champ électrique appliqué.

## **I.5.2 Les isolants**

Dans un isolant, les électrons de valence sont fortement liés aux noyaux atomiques et ne peuvent se délocaliser facilement. Il y a donc très peu d'électrons libres capables de se mouvoir au sein d'un matériau isolant pour générer un courant électrique.

Ces matériaux, à large gap énergétique, empêchent le passage des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Quand l'énergie d'excitation dépasse le gap, des transitions électroniques auront lieu entre les bandes BV et BC.

## **I.5.3 Les semi-conducteurs**

Les semi-conducteurs sont caractérisés par une résistivité intermédiaire située entre celles des conducteurs et celles des isolants, les valeurs correspondantes se situent entre  $10^3$  et  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ . La conduction dans ce type de matériaux est assurée par les électrons et les trous de charge opposée à celle des électrons [7].

### **I.5.3.1 Types de semi-conducteurs**

#### **I.5.3.1.1 Semi-conducteurs intrinsèques**

Un semi-conducteur intrinsèque [8] est un matériau dépourvu d'impuretés. A température nulle, il se comporte comme un isolant et à des températures plus élevées permettant de franchir la bande interdite, les électrons absorbent de l'énergie et passent de la BV vers la BC laissant derrière eux des trous. Les concentrations des électrons et des trous sont respectivement désignées par « n » et « p ». Tous les électrons existant dans la BC proviennent de la BV, ce qui permet d'avoir une égalité entre leurs concentrations, soit :  $n=p$ .

#### **I.5.3.1.2 Semi-conducteurs extrinsèques**

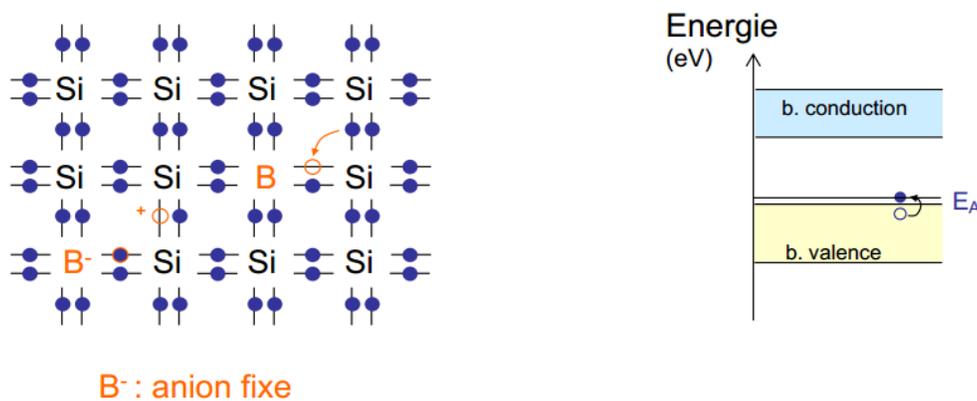
Un semi-conducteur extrinsèque résulte de l'introduction d'impuretés dans un semi-conducteur intrinsèque. Cette opération, appelée dopage, permet de contrôler et d'améliorer ses propriétés électriques.

Le dopage d'un matériau est généralement opéré de façon à ajuster les concentrations d'électrons et des trous par l'introduction d'une quantité ciblée de l'impureté; par conséquent, on obtient un semi-conducteur de type p ou n, selon la concentration dominante des charges.

## \*Semi-conducteurs de type P :

Les semi-conducteurs de type p sont créés en dopant un semi-conducteur intrinsèque avec des éléments accepteurs car ils possèdent trois électrons de valence ou moins. Leur incorporation dans un matériau leur permet d'accepter des électrons afin de compléter leurs liaisons covalentes manquantes et génère des trous dans la structure cristalline des semi-conducteurs de type p, où les trous sont les porteurs de charge majoritaires et les électrons, minoritaires. Comme exemple, le bore (atome appartenant à la colonne III du tableau périodique) possède une couche externe contenant 3 électrons (Figure I.4), lorsqu' il est incorporé dans le réseau cristallin du silicium (Si), il va se retrouver avec 7 électrons sur sa couche externe. Quand le matériau dopé reçoit une énergie thermique suffisante, un électron de valence quittera son orbite pour venir compléter la configuration électronique de l'atome de bore engendrant un trou (lacune) dans la BV du cristal.

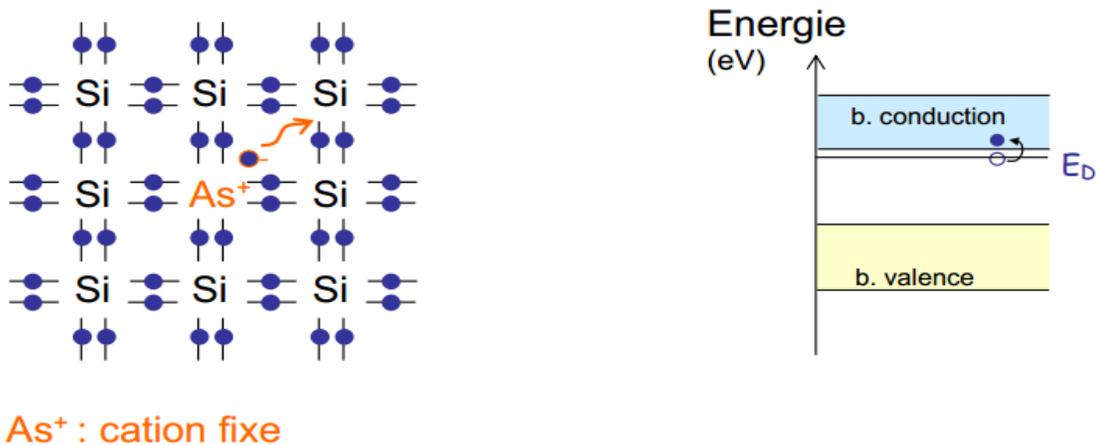
Étant donné que le noyau de l'atome de bore ne possède pas suffisamment de protons pour compenser cette nouvelle configuration électronique, l'atome subit une ionisation négative. En conséquence, il se conduit comme un dopant, et comme il a donné un trou à la BV, il est donc dit atome accepteur, car il accepte un électron supplémentaire



**Figure I.4:** Atome de bore (B) dans le réseau de silicium

## \*\*Semi-conducteurs de type N :

Les semi-conducteurs de type n sont dopés avec des donneurs ayant cinq électrons de valence, dont quatre forment des liaisons covalentes avec le semi-conducteur intrinsèque et le cinquième électron reste libre. Dans ce type de semi-conducteurs, les électrons sont majoritaires et les trous sont minoritaires. A titre d'exemple, l'atome d'arsenic (As) de la colonne V du tableau périodique a une couche externe qui renferme cinq électrons de valence, comme illustré sur la Figure I.5. Lorsque l'énergie thermique est suffisante, un des électrons peut quitter son orbite et passe ainsi dans la bande de conduction. Le noyau de (As) conserve sa charge positive due à ses protons, mais n'est alors plus entièrement compensé par ses électrons. L'acquisition de (As) d'une ionisation positive le rend dopant et devient, par conséquent, un donneur car il fournit au cristal un électron.



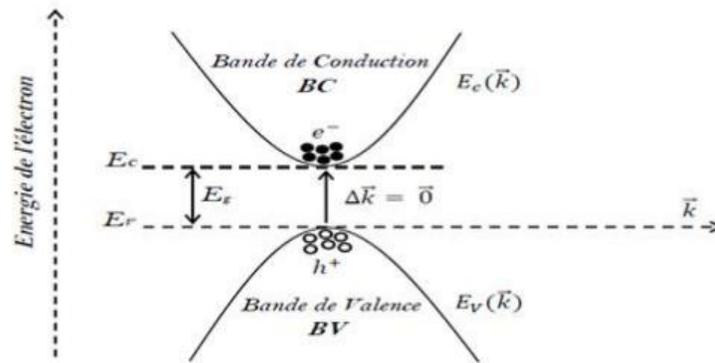
**Figure I.5:** Atome d'arsenic (As) dans le réseau de silicium

### I.5.3.2 Structure de bandes d'un semi-conducteur

La structure de bandes d'un semi-conducteur est déterminée à partir d'une relation qui lie l'énergie d'un porteur de charge à son vecteur d'onde  $k$  [9,10]. Elle est formée par les bandes BV et BC qui sont séparées par un gap énergétique (bande interdite) défini comme étant l'énergie minimale nécessaire pour éjecter un électron entre ces deux bandes.

### a) Semi-conducteur à gap direct

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le maximum de la BV et le minimum de la BC sont au même point dans la zone de Brillouin et le saut d'un électron entre ces deux bandes se fait par conservation du vecteur d'onde. Les semi-conducteurs à gap direct sont particulièrement adaptés aux dispositifs optiques en raison de leurs transitions électroniques directes (Figure. I.6).

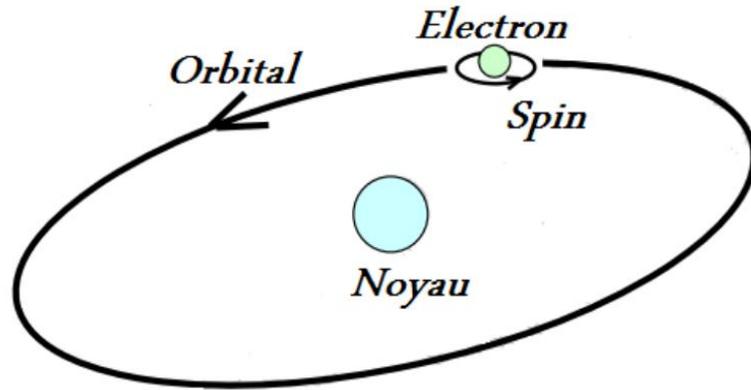


**Figure I.6:** Semi-conducteur à gap direct

### b) Semi-conducteur à Gap indirect

Dans les semi-conducteurs caractérisés par un gap indirect, le minimum de la bande BC est décalé d'un vecteur d'onde  $k$  par rapport au maximum de la BV dans la zone de Brillouin. Quand un électron franchit le gap, la transition électronique est faite sans conservation du vecteur d'onde (Figure. I.7)





**Figure I.8:** L'orbite d'un électron en rotation autour du noyau et autour de lui-même.

### I.6.2 Types de magnétisme

- **Matériaux à magnétisme non ordonnés (non coopératif) :** cette catégorie inclut les diamagnétiques et les paramagnétiques qui représentent le comportement magnétique de la plupart des éléments du tableau périodique à température ambiante [12.13]. Ces matériaux ne présentent pas d'ordre magnétique spontané (Figure I.9).

1																	2
H															He		
		<span style="display: inline-block; width: 15px; height: 10px; background-color: cyan; border: 1px solid black;"></span> Ferromagnetic <span style="display: inline-block; width: 15px; height: 10px; background-color: purple; border: 1px solid black;"></span> Antiferromagnetic <span style="display: inline-block; width: 15px; height: 10px; background-color: white; border: 1px solid black;"></span> Paramagnetic <span style="display: inline-block; width: 15px; height: 10px; background-color: lightgreen; border: 1px solid black;"></span> Diamagnetic															
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89															
Fr	Ra	Ac															
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	

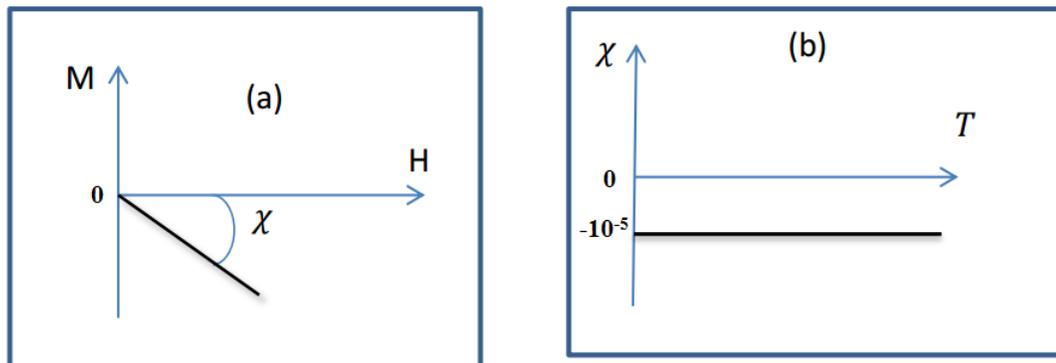
**Figure I.9:** Tableau périodique des éléments indiquant selon la couleur leur type de comportement magnétique à température ambiante.

- **Magnétisme ordonné dans les matériaux (coopératif) :** ce groupe est formé de matériaux ayant un ordre magnétique. Parmi les éléments purs à température ambiante, seul l'antiferromagnétisme est observé. Cette catégorie comprend aussi le ferromagnétisme, qui n'apparaît pas dans les éléments purs mais qui existe dans certains composés tels que les ferrites. Le ferrimagnétisme, une sous-catégorie, se manifeste dans les oxydes mixtes.

### I.6.2.1 Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont composés d'atomes dépourvus de magnétisme intrinsèque. Lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique externe ( $H$ ), ces matériaux génèrent une aimantation ( $M$ ) de faible intensité, orientée dans la direction opposée au champ appliqué (Figure.I.10 (a)). Ce comportement unique se traduit par une susceptibilité magnétique négative, généralement de l'ordre de  $10^{-5}$  Figure.I.10 (b) [14], qui reste relativement constante malgré les variations de température ou d'intensité du champ magnétique.

L'origine de ce phénomène résulte de la réaction des électrons orbitaux à un champ magnétique appliqué, générant des courants induits opposés, conformément à la loi de Lenz. Le diamagnétisme est particulièrement intéressant pour le cas des atomes ou des ions caractérisés par des couches électroniques entièrement remplies [15].



**Figure I.10:** (a) Variations de l'aimantation sous un champ magnétique et (b) variations thermiques de la susceptibilité magnétique.

### I.6.2.2 Paramagnétisme

L'état paramagnétique est caractérisé par une distribution aléatoire des moments magnétiques des atomes à cause de l'agitation thermique. Au-delà d'une température critique, l'énergie thermique est supérieure à l'énergie des interactions magnétiques et empêche tout ordre spontané. Sans champ externe, l'aimantation globale est nulle. Le paramagnétisme résulte souvent des moments magnétiques atomiques permanents qui interagissent peu entre eux (Figure.I.11 (a)). Un champ appliqué induit une faible aimantation parallèle, dont l'intensité diminue avec la température croissante. La réponse magnétique devient plus linéaire à haute température (Figure.I.11 (b)). La susceptibilité initiale, positive et élevée près du zéro absolu, diminue à mesure que la température augmente atteignant généralement des valeurs comprises entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$  à l'ambiante [16]. Selon la loi de Curie, l'inverse de la susceptibilité magnétique varie linéairement avec la température (Figure I.11 (c)).

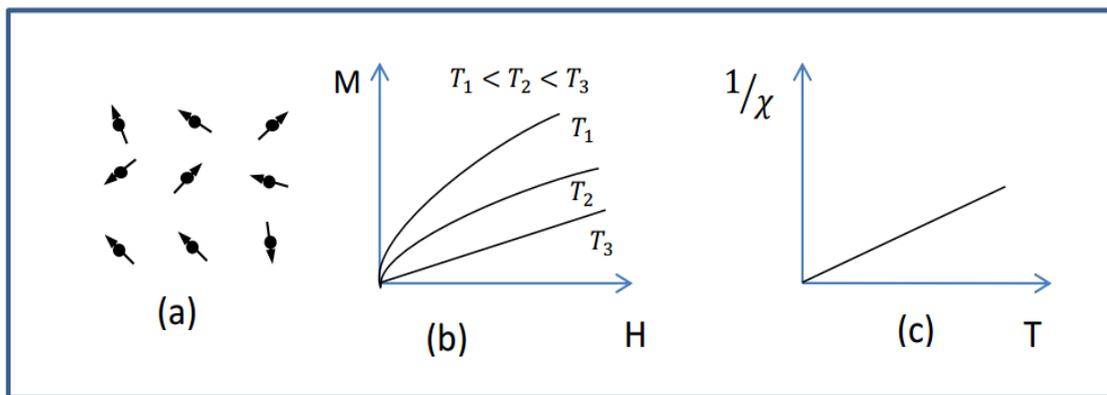
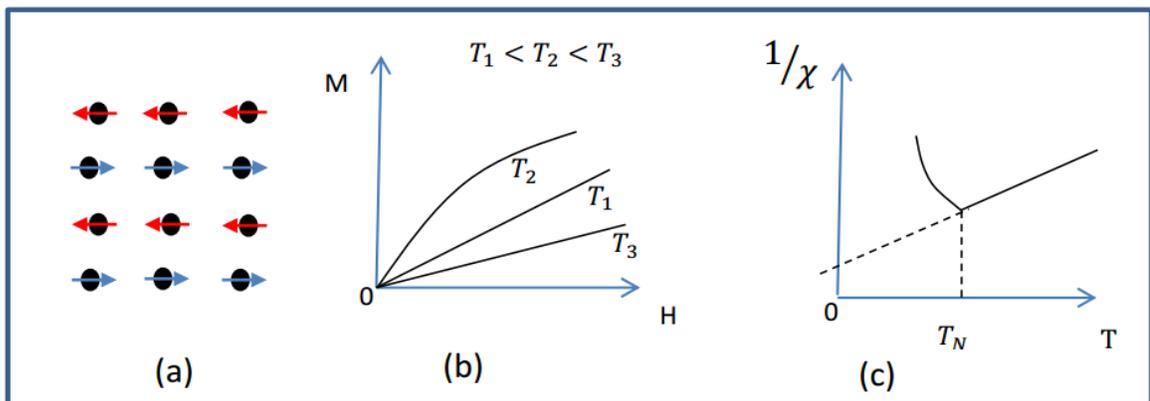


Figure I.11: Paramagnétisme des atomes isolés.

### I.6.2.3 L'antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme se caractérise par un phénomène d'interaction coopérative entre les spins voisins, similaire au ferromagnétisme, mais avec une différence cruciale où les moments magnétiques adjacents s'alignent de manière antiparallèle. Un matériau antiferromagnétique présente une magnétisation globale pratiquement nulle (au moins à zéro kelvin) [17].

L'antiferromagnétisme est caractérisé par une évolution thermique spécifique de l'inverse de la susceptibilité magnétique, présentant un minimum à la température de Néel ( $T_N$ ). Ce phénomène résulte de l'arrangement antiparallèle des moments magnétiques en dessous de  $T_N$ , formant deux sous-réseaux avec des aimantations égales et opposées, ce qui conduit à une aimantation totale nulle en l'absence de champ magnétique externe (Figure I.12(a)). En dessous de  $T_N$ , la diminution de l'agitation thermique renforce l'ordre antiferromagnétique, réduisant ainsi la susceptibilité et aux températures nettement supérieures à  $T_N$ , l'agitation thermique domine, et le comportement magnétique devient similaire à celui d'un matériau paramagnétique ( Figure I.12 (b et c)) [17].



**Figure I.12:** Antiferromagnétisme (a) Configuration des spins dans le réseau, (b) variation de l'aimantation en réponse au champ magnétique appliqué, (c) évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température.

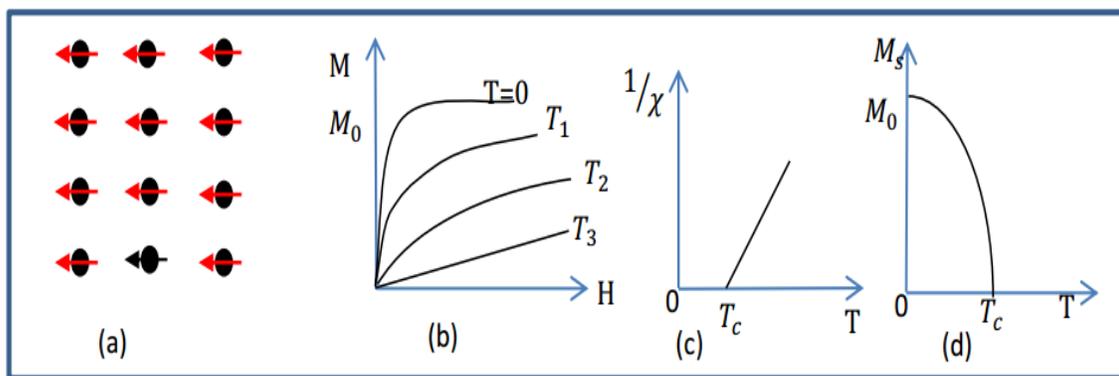
#### I.6.2.4 Ferromagnétisme

A cause de leur structure atomique, les matériaux ferromagnétiques ont la capacité de se transformer en aimants permanents, ils conservent leur aimantation jusqu'à une température spécifique, appelée température de Curie, désignée par  $T_C$ .

Le ferromagnétisme se caractérise par une susceptibilité magnétique supérieure à l'unité, ce qui le classe comme une sous-catégorie du paramagnétisme, où les interactions entre les moments magnétiques leur confèrent une distribution aléatoire (Figure I.13 a). À des températures élevées, l'agitation thermique perturbe l'alignement des moments magnétiques, et au-delà de  $T_C$ , ces matériaux adoptent un comportement magnétique

similaire à celui des matériaux paramagnétiques (Figure I.13 c). En dessous de ( $T_c$ ), quand le champ magnétique est inexistant, une aimantation spontanée  $M$  est observée due aux interactions magnétiques, elle atteint une valeur maximale quand la température s'annule. Ce phénomène est provoqué par un alignement parallèle des moments individuels (Figures I.13 b, I.13 c, et I.13 d) et s'explique à travers la structure magnétique interne du matériau, qui est divisée en zones, appelées domaines de Weiss dont chacun est constitué d'un grand nombre d'atomes et possède sa propre aimantation spontanée. Cependant, l'orientation des moments magnétiques de ces domaines peut varier de telle sorte que leurs effets se compensent mutuellement donnant un moment magnétique total du matériau non nul, la formation de ces domaines magnétiques est un mécanisme naturel qui permet au matériau de minimiser son énergie magnétostatique.

La structure en domaines des matériaux ferromagnétiques tel que le fer (Fe), explique leur capacité à exister dans un état désaimanté, malgré leur capacité à acquérir une aimantation sous l'influence d'un champ magnétique externe.



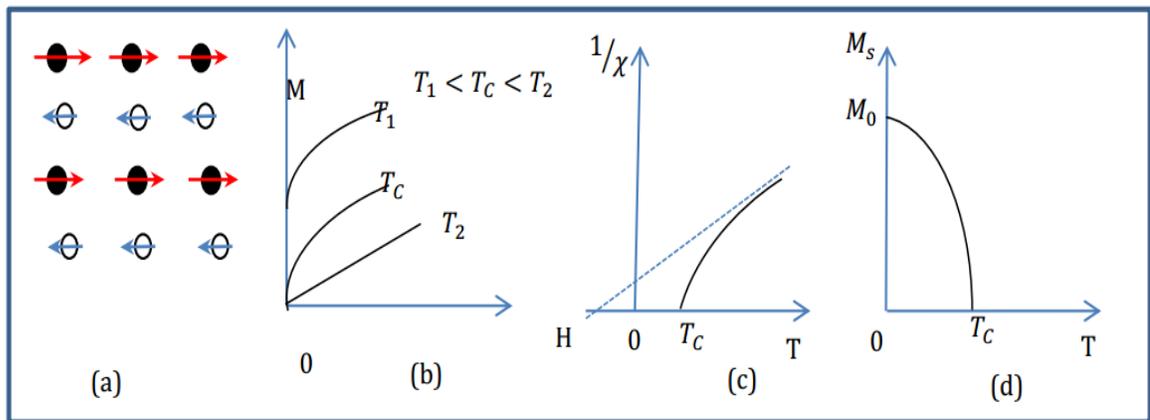
**Figure I.13:** Ferromagnétisme : (a) Configuration des moments magnétiques de spins ; (b) Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique ( $T_j < T_c < T_2 < T_3$ ); (c) Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température ; (d) Variation de l'aimantation spontanée en fonction de la température.

### I.6.2.5 Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme, dont le nom provient des ferrites, est un cas particulier de l'antiferromagnétisme qui est caractérisé par une structure magnétique formées de deux sous-

réseaux distincts présentant des aimantations d'intensités différentes (Figure 1.14 a). En dessous de  $T_C$ , le ferrimagnétisme a une ressemblance avec le ferromagnétisme. Dans cet intervalle de températures ( $T < T_C$ ), l'aimantation des matériaux ferrimagnétiques présente une forte similarité avec celle des matériaux ferromagnétiques (Figures. 1.14 b et 1.14 d). Cette ressemblance s'explique par le fait que, malgré l'opposition des moments magnétiques entre les sous-réseaux, il subsiste une aimantation non nulle.

L'exemple de cette catégorie de matériaux ayant cette caractéristique est l'hexa-ferrite de baryum ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), largement utilisé dans diverses applications technologiques en raison de ses propriétés magnétiques uniques.



**Figure I.14:** Ferrimagnétisme : (a) Réseau de moments magnétiques de spins ; (b) evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique ; (c) Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique ( $1/x$ ) en fonction de la température ; (d) Evolution de l'aimantation spontanée en fonction de la température

## I.7 Interactions d'échanges

Selon Heisenberg [18], l'interaction d'échange résulte de l'effet combiné de l'interaction coulombienne et du principe d'exclusion de Pauli, qui empêche deux électrons d'occuper simultanément le même état quantique. Cette interaction à caractère électronique pure, décrit le couplage entre les spins des électrons. Elle est représentée mathématiquement par un Hamiltonien, connu sous le nom d'Hamiltonien de spin.

$$H_{Hei} = -J \sum_{i \neq j} S_i S_j \quad \text{I.5}$$

$S_i$  et  $S_j$  sont les moments de spins des électrons des atomes  $i$  et  $j$ . L'Hamiltonien d'Heisenberg décrit le comportement des spins dans les matériaux magnétiques, son comportement dépend du signe de la constante de couplage  $J$  : Si  $J < 0$ , alors l'alignement parallèle des spins est favorisé donnant un couplage ferromagnétique et Si  $J > 0$ , alors l'alignement antiparallèle des spins est préféré favorisant un couplage antiferromagnétique.

On distingue deux types principaux d'interactions d'échange, qui dépendent de la distance entre les moments magnétiques :

1. L'échange direct: c'est une interaction à courte portée entre moments magnétiques voisins.
2. L'échange indirect: concerne des interactions à plus longue portée, souvent réalisées par des électrons intermédiaires.

### **I.7.1 L'échange direct**

Les interactions d'échange direct résultent du chevauchement des orbitales magnétiques de deux atomes adjacents, elle se produisent particulièrement dans les métaux de transition 3d, comme ceux de la série du fer, occupant des orbitales étroites et partiellement remplies [19].

### **I.7.2 L'échange indirect**

L'interaction d'échange indirect est un mécanisme de couplage entre moments magnétiques, elle s'effectue sur des distances relativement grandes. Elle est due aux électrons de conduction et elle est importante entre les moments magnétiques localisés des orbitales 4f des terres rares. Cette interaction est connu sous le nom « Interaction RKKY [20] » et elle est due aux chercheurs: Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida. Sa principale caractéristique réside dans le fait que la constante d'échange  $J$  (décrivant l'interaction) prend des valeurs positives et négatives selon la nature de l'ion intermédiaire.

### I.7.3 Le super-échange

Le super-échange est une interaction magnétique indirecte, observée dans les composés ioniques. Il joue un rôle important dans les propriétés magnétiques de ces composés, où les ions magnétiques sont séparés par des ions non magnétiques tels que  $O_2^-$ ,  $S_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ , ou  $F^-$ . Cette configuration spatiale particulière empêche le recouvrement direct des orbitales 3d des ions magnétiques voisins.

Malgré l'absence de contact direct, une interaction magnétique peut se produire grâce à un chevauchement significatif qui se produit entre les orbitales 3d des ions magnétiques et les orbitales p des ions non magnétiques intermédiaires, permettant une interaction indirecte entre les moments magnétiques. Ce phénomène de super-échange peut conduire à divers types d'ordres magnétiques, tels que le ferromagnétisme ou l'antiferromagnétisme, selon les ions impliqués, leur configuration électronique et la géométrie de leur réseau cristallin.

### I.7.3 Double échange

Pour interpréter le ferromagnétisme dans certains oxydes telles que les manganites, Clarence Zener [21] a proposé en 1951 un modèle, appelé "double échange". Ces composés, de structure pérovskite ont la formule générale  $AB_{1-x}MnO_{3-\alpha}$ , tel que  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\alpha}$ , [22]. Le modèle décrit les interactions entre les ions manganèse de valences différentes ( $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$ ) qui sont trop éloignés pour interagir directement. Dans cette situation, les ions oxygène servent d'intermédiaires pour le transfert d'électrons.

## I.7 Les pérovskites et leurs applications

### I.7.1 Demi-métaux, applications en spintronique

#### I.7.1.1 Définition d'un demi-métal

Groot et al [23] ont introduit le concept de la demi-métallicité ferromagnétique observée dans certains matériaux. Ce type de matériaux présentent une polarisation de spin complète (100%) au niveau de Fermi. Ils se comportent comme des métaux dans un canal et comme des semi-conducteurs dans l'autre canal, comme cela a été observé dans les composés demi Heusler tel que NiMnSb [24].

Les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques désignés souvent par le symbole HFMs se révèlent particulièrement prometteurs pour le développement de dispositifs spintroniques innovants [25], l'amélioration des jonctions tunnel magnétiques, la conception de disques durs magnétiques de haute performance, l'optimisation des dispositifs d'injection de spin, ainsi que la création de mémoires magnétiques efficaces non volatiles [26].

Le caractère demi-métallique a été mis en évidence théoriquement et expérimentalement dans de nombreux autres composés, tels que :

- ✓ Les alliages de Heusler (par exemple, les demi-Heusler CoCrZ (Z=S et Se) [27], les Heusler complets Zr<sub>2</sub>PdZ (Z= Al, Ga et In) [28], et les Heusler quaternaires CoFeCrZ (Z= Al, Si, Ga, Ge, P, As et Sb) [29.30]).
- ✓ Les composés d'oxyde, comme CrO<sub>2</sub>[31-33], TiO<sub>2</sub> et VO<sub>2</sub> [34], dans leur structure rutile, ont été prédits comme étant des ferromagnétiques demi-métalliques.
- ✓ Ali [35] et Park [36] ont également découvert que certains composés ternaires, spécifiquement les spinelles (minéraux avec la formule générale AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), tels que Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [37], sont des demi-métaux.
- ✓ Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), tels que le ZnO dopé au Cu [38], le CdZ dopé au Cr (Z = S, Se et Te) [39], et le GaN dopé au Mn [40].
- ✓ Les pérovskites, comme le BaCrO<sub>3</sub>, le BaCr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> [41], sont aussi des semi-métaux ferromagnétiques avec un moment magnétique total entier.

### **I.7.1.2 Demi-métaux en électronique de spin, intérêt.**

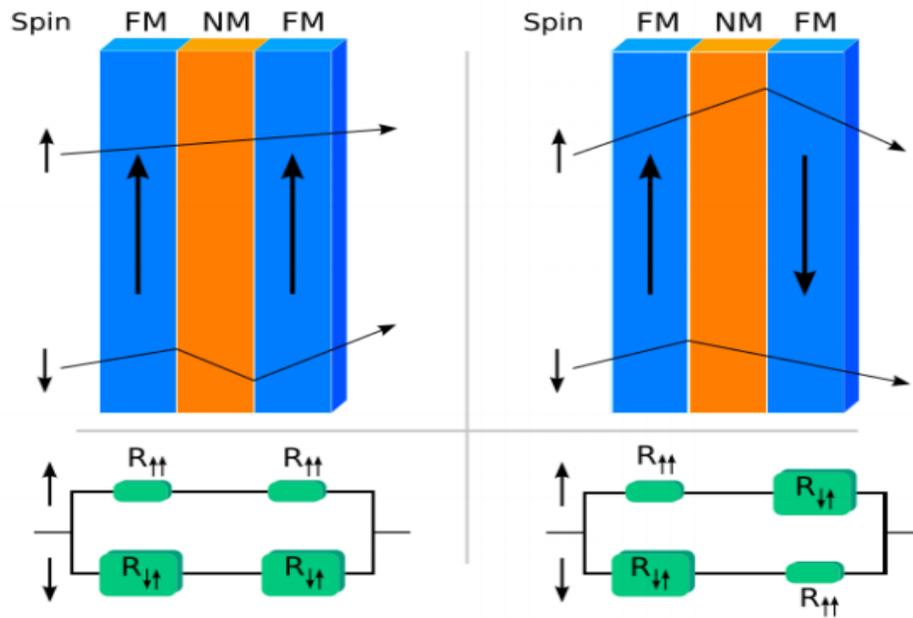
La spintronique exploite les propriétés quantiques du spin électronique pour créer de nouveaux phénomènes physiques. Cette branche émergente de l'électronique connaît actuellement un grand essor, elle s'étend à divers domaines et conduit à la création de dispositifs avant-gardistes.

La spintronique facilite le stockage et le traitement de l'information, et la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) a conduit à des applications majeures surtout dans les disques durs d'ordinateurs. Par la suite, la mise en évidence de la magnétorésistance dans les jonctions tunnels magnétiques (MRT) a favorisé l'émergence de mémoires magnétiques novatrices et de composants logiques inédits.

Les avantages de la spintronique sont multiples et significatifs concernant surtout l'efficacité énergétique traduite par une réduction importante de la consommation électrique. De plus, cette technologie devrait permettre l'intégration de fonctionnalités inédites dans les dispositifs électroniques, tout en augmentant considérablement leur vitesse de traitement

### **I.7.1.3 Magnétorésistance Géante**

La magnétorésistance géante (GMR) a été découverte dans des structures monocristallines [42]. Ce phénomène quantique fascinant se manifeste dans des structures nanométriques complexes, composées d'une alternance minutieuse de couches ferromagnétiques (telles que le fer ou le nickel) et de couches non magnétiques. Ces assemblages, connus sous le nom de multicouches, présentent des propriétés électriques remarquables lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique externe où une modification remarquable de leur résistance électrique est notée. Ce phénomène est expliqué par un réalignement des moments magnétiques au sein des couches ferromagnétiques sous l'effet du champ magnétique externe. Ce changement magnétique entraîne une diminution abrupte de la résistance électrique de la structure dans son ensemble (Figure I.15)



**Figure I.15:** Principe de la magnétorésistance géante (GMR) : en inversant l'aimantation d'une couche à l'aide d'un champ magnétique externe, on influence le trajet des électrons de spin « up » et « down », modifiant ainsi la résistance du composant multicouche.

En d'autres termes, la GMR permet de concevoir des dispositifs dont la résistance électrique varie de manière significative en réponse à l'intensité du champ magnétique environnant. Cette propriété unique ouvre la voie à de nombreuses applications technologiques.

La GMR a enrichi notre compréhension fondamentale des phénomènes quantiques à l'échelle nanométrique et a également catalysé le développement de la spintronique, un domaine prometteur à l'intersection de l'électronique et du magnétisme.

#### I.7.1.4 Magnétorésistance tunnel (TMR)

L'évolution des dispositifs à magnétorésistance géante (GMR) vers une densité d'intégration plus élevée se heurte à un défi de taille. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de réduire les dimensions des composants par nano-structuration tout en

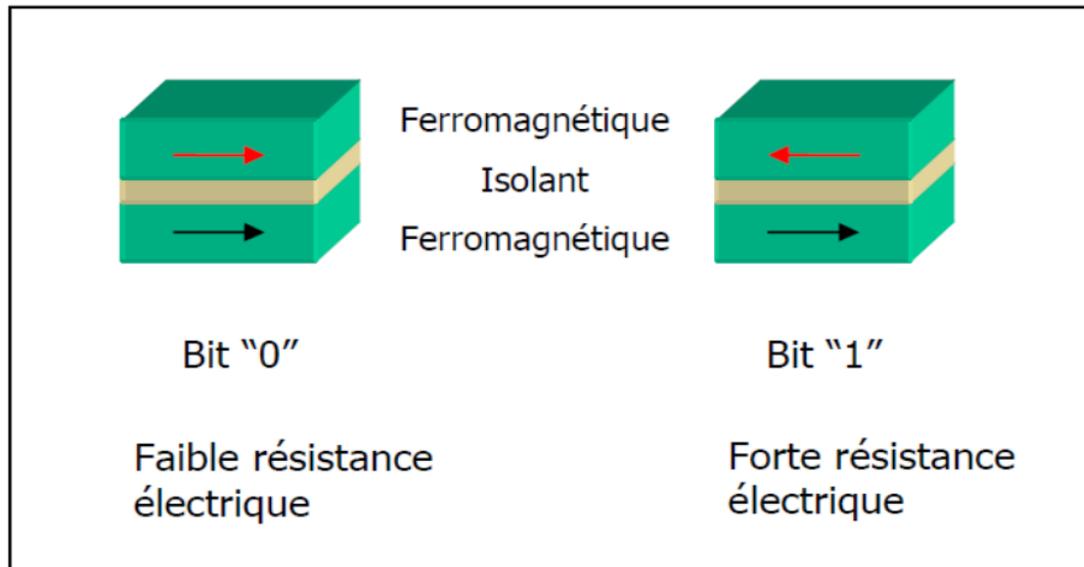
augmentant leur résistance électrique. Cependant, la présence d'une couche métallique entre les couches ferromagnétiques limite intrinsèquement cette résistance.

Une solution ingénieuse à ce problème consiste à remplacer la couche métallique par une fine couche isolante ou semi-conductrice non magnétique. Cette disposition conduit à la formation d'une jonction tunnel magnétique (MTJ), où le transport électronique se réalise par effet tunnel quantique à travers la barrière isolante, ce dernier est appelé magnétorésistance tunnel (TMR).

La TMR est due à la variation de la résistance électrique de la jonction qui change selon l'orientation des aimantations des couches ferromagnétiques adjacentes. Ce phénomène a ensuite été élargie par l'intégration du spin, d'où l'appellation tunnel polarisé en spin [43].

Une jonction tunnel magnétique est formée de deux couches ferromagnétiques entre lesquelles on met une couche isolante ou semi-conductrice (Figure. I.16). La résistance de la jonction est fortement liée à l'alignement magnétique des couches ferromagnétiques : quand les aimantations des couches sont parallèles, on a une résistance faible, et quand elles sont alignées antiparallèlement, elle devient élevée.

Cette avancée technologique ouvre la voie à une nouvelle génération de dispositifs spintroniques, combinant une densité d'intégration accrue avec des performances électriques améliorées.



**Figure I.16:** Jonction tunnel magnétique : états parallèle et antiparallèle.

## I.7.2 Cellules solaires et pérovskites:

### I.7.2.1 Cellules solaires et pérovskites

Face à la raréfaction des ressources énergétiques traditionnelles, le monde se penche beaucoup plus sur des alternatives durables. Parmi celles-ci, l'énergie solaire, en particulier, se distingue comme une source d'énergie renouvelable et écologique, elle est fournie au réseau à des coûts compétitifs par rapport aux combustibles fossiles [44]. Son potentiel pour atténuer l'impact sur l'environnement est considérable. Les cellules photovoltaïques en silicium ont connu des avancées spectaculaires ces dernières décennies, leur fonctionnement repose sur l'énergie solaire et la conversion de cette dernière en énergie électrique. Les progrès réalisés sont doubles : d'une part, une réduction significative des coûts de production, rendant cette technologie plus accessible [45] ; d'autre part, elle montre une amélioration remarquable de l'efficacité de conversion énergétique. Cette évolution technologique rapide positionne l'énergie solaire comme un pilier central de la transition énergétique mondiale. Elle offre une perspective encourageante pour un avenir énergétique plus propre et plus durable, capable de répondre aux besoins croissants de l'humanité tout en préservant l'équilibre écologique de notre planète.

La première utilisation d'une pérovskite hybride comme matériau absorbant dans une cellule solaire a eu lieu en 2009, avec un rendement de 3,9 %. En 2016, le rendement a atteint un taux de 22 % approximant les rendements record des cellules solaires à base de silicium. Une progression aussi spectaculaire dans le domaine des matériaux est tout à fait inédite [46]. Les avancées réalisées dans le secteur du photovoltaïque, en particulier les améliorations remarquables de la qualité cristalline des couches actives, ont eu un impact significatif dans le domaine de l'émission de la lumière. Dès 2014, il est devenu évident que ce matériau (Pérovskite hybride) présente des propriétés d'émission particulièrement prometteuses pour développer des sources de lumière telles que les diodes électroluminescentes et les lasers. Ce domaine connaît actuellement une croissance soutenue.

### **I.7.2.2 Les cellules solaires à base de pérovskite, principe de fonctionnement**

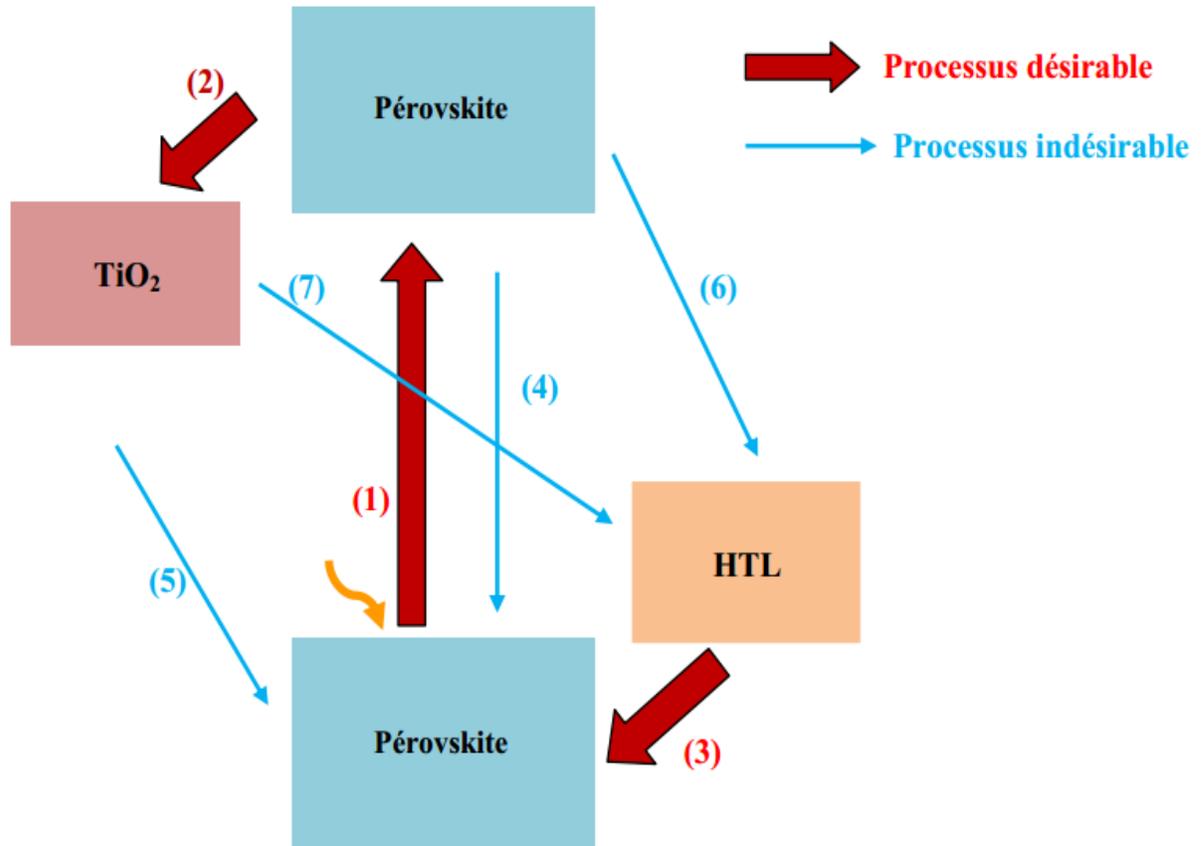
Une cellule solaire incluant une pérovskite absorbe des photons via la couche d'absorbeur de pérovskite. Cette dernière, caractérisé par une faible énergie de liaison à l'exciton, génère dès l'absorption des photons et en quelques picosecondes des porteurs de charges libres qui sont ensuite dirigés vers les interfaces de contact. Pendant ce transfert (Figure I.17), le processus désiré (flèche rouge) se déroule en trois étapes :

- Excitation photo-induite dans l'absorbeur de pérovskite (1).
- Transfert des électrons vers la couche  $\text{TiO}_2$  (2).
- Acheminement des trous vers la couche de transport de trous (HTL), ou transfert équivalent des électrons de l'HTL vers la pérovskite (3).

De nombreux processus indésirables (flèche verte) peuvent également se produire, comme :

- La recombinaison des porteurs de charge générés par la lumière (4).
- Le transfert de charge inverse aux interfaces entre l'HTL et le  $\text{TiO}_2$  avec la pérovskite (5, 6).
- Le contact HTL- $\text{TiO}_2$  (7).

Enfin, après avoir surmonté les barrières d'extraction au niveau des interfaces, les porteurs de charge restants sont transférés à travers des interfaces de contact sélectives et extraits par les électrodes respectives [47-49].



**Figure I.17:** Transfert d'électrons et phénomènes de recombinaison dans les cellules solaires contenant des pérovskites.

### I.7.2.3 Cellules solaires à base de pérovskites, performances.

De nos jours, les meilleures cellules simples possèdent un rendement de 26,1% [50], tandis que les cellules tandem pérovskite/silicium sont à 31,25% [51]. Ces performances rivalisent avec les technologies photovoltaïques établies.

La stabilité, longtemps un point faible, a connu des améliorations notables. Certaines cellules maintiennent plus de 90% de leur efficacité initiale après 1000 heures écoulées de fonctionnement sous conditions réelles [52]. Des progrès significatifs ont également été réalisés dans le développement de pérovskites sans plomb, qui marquent des rendements supérieurs à 18% [53].

Les cellules flexibles en pérovskites montrent des rendements dépassant 20% [54], ouvrant la voie à de nouvelles applications.

## **I.7 Conclusion**

Ce chapitre porte sur les pérovskites simples et doubles. Il traite leurs structures cristallines, leur stabilité, leurs classifications ainsi que les théories du magnétisme tels que le diamagnétisme, le paramagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme. Il évoque les effets positifs des pérovskites surtout en spintronique.

## Références Bibliographiques

[1] Souza, E. C. C. d., & Muccillo, R. (2010). Properties and applications of perovskite proton conductors. *Materials Research*, 13, 385-394.

[2] Haid, S. (2019). Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des matériaux doubles pérovskites. Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.

[3] Abdelkader, K. (2018). Étude ab-initio des propriétés physiques des doubles pérovskites  $Ba_2BNbO_6$  (B : Lanthanide). Thèse de doctorat, Université Djilali Liabes.

[4] Islam, M. N., & Podder, J. (2022). Semiconductor to metallic transition in double halide perovskites  $Cs_2AgBiCl_6$  through induced pressure: A DFT simulation for optoelectronic and photovoltaic applications. *Heliyon*, 8(8).

[5] Pauling, L. (1931). The nature of the chemical bond. *Journal of the American Chemical Society*, 53, 1367-1400.

[6] Lamrani Naoura, M. (2011). Synthèse et caractérisation des matériaux diélectriques à structure pérovskite complexe de type  $Ca_{1-x}A_xTi_{1-x}B_yO_3$  (A=Sr, B=Zr...). Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.

[7] Smyth, D. M. (1985). Defects and order in perovskite-related oxides. *Annual Review of Materials Science*, 15(1), 329-357.

[8] Benstaali, W. (2020). Étude des pérovskites optoélectroniques et magnétiques des composés  $ZnX$ . Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.

[9] Fais, J. (2001, mai). *Introduction à la physique des semi-conducteurs*. Support de cours, Université de Neuchâtel.

[10] Kiréev, P. S., & Medvedev, S. V. (1975). *La physique des semi-conducteurs* (2<sup>e</sup> éd., 728 p.)

- [11] Gerl, M., & Issi, J.-P. (1997). *Physique des matériaux* (Vol. 8, 701 p.) Traité des matériaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [12] Harris, I. R., & Williams, A. J. (2000). *Material Science and Engineering, Vol. II, Magnetic Materials. IR Harris and AJ Williams School of Metallurgy and Materials-University of Birmingham–Birmingham-UK.*
- [13] Souidi, A. (2017). Étude des propriétés spintroniques du double pérovskite type  $ABCO_6$ . Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.
- [14] Buschow, K. H. J., & Boer, F. R. (2003). *Physics of magnetism and magnetic materials* (Vol. 7). Springer.
- [15] Gerl, M., & Issi, J.-P. (1997). *Physique des matériaux* (Vol. 8). PPUR presses polytechniques.
- [16] Kittel, C., Poumellec, M., Mégy, R., & Dupas, C. (1983). *Physique de l'état solide* (Vol. 7). Dunod France.
- [17] Smart, L., & Moore, E. A. (1997). *Introduction à la chimie du solide*. Masson.
- [18] Lévy, L.-P. (2012). *Magnétisme et supraconductivité*. EDP Sciences.
- [19] Kittel, C., & McEuen, P. (2018). *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons.
- [20] Ruderman, M. A., & Kittel, C. (1954). Interaction of nuclear spins in metals. *Physical Review*, 96, 99.
- [21] Zener, C. (1951). Interaction between the d and f electrons in metals. *Physical Review*, 81, 440.

- [22] Jonker, G. H., & Van Santen, J. H. (1950). Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, 16(3), 337–345
- [23] de Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. (1983). New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. *Physical Review Letters*, 50(25), 2024–2027
- [24] Favre-Nicolin, E. (2003). *Étude du transport dépendant du spin dans des nanostructures à base de manganite* (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).
- [25] Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., von Molnár, S., Roukes, M. L., Chtchelkanova, A. Y., & Treger, D. M. (2001). Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science*, 294(5546), 1488-1495.
- [26] Terkhi, S., Bentata, R., Bendahma, F., Lantri, T., Bentata, S., Aziz, Z., & Abbar, B. (2021). Half-metallic ferromagnetic behavior of cubic lanthanide-based perovskite-type oxide  $\text{NdCrO}_3$ : First-principles calculations. *Indian Journal of Physics*, 95, 833-839.
- [27] Huang, H.-M., Zhang, C.-K., He, Z.-D., Zhang, J., Yang, J.-T., & Luo, S.-J. (2018). Electronic and mechanical properties of half-metallic half-Heusler compounds  $\text{CoCrZ}$  ( $Z = \text{S, Se, and Te}$ ). *Chinese Physics B*, 27, 017103.
- [28] Khelifaoui, F., Boudali, A., Bentayeb, A., El Hachemi Omari, L., & Si Abderrahmane, Y. (2018). Investigations of structural, elastic, electronic, magnetic, and transport properties of the Heusler compounds  $\text{Zr}_2\text{PdZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga, and In}$ ): FPLAPW method. *Acta Physica Polonica A*, 133(1), 157–163.
- [29] Bahnes, A., Boukortt, A., Abbassa, H., Aimouch, D., Hayn, R., & Zaoui, A. (2018). Half-metallic ferromagnetic behavior of a new quaternary Heusler alloy  $\text{CoFeCrZ}$  ( $Z = \text{P, As, and Sb}$ ): Ab-initio study. *Journal of Alloys and Compounds*, 731, 1208-1213.
- [30] Gao, G., Hu, L., Yao, K., Luo, B., & Liu, N. (2013). Large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys  $\text{CoFeCrZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge}$ ): A first-principles study. *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 539-543.

- [31] Schwarz, K. (1986). CrO<sub>2</sub> predicted as a half-metallic ferromagnet. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 16, L211.
- [32] Hwang, H., & Cheong, S.-W. (1997). Enhanced intergrain tunneling magnetoresistance in half-metallic CrO<sub>2</sub> films. *Science*, 278, 1607-1609.
- [33] Mazin, I. I., Singh, D. J., & Draxl, C. (1999). Transport, optical, and electronic properties of the half-metal CrO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 59, 411.
- [34] Pardo, V., & Pickett, W. E. (2009). Half-metallic semi-Dirac-point generated by quantum confinement in TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> nanostructures. *Physical Review Letters*, 102(166803).
- [35] Ali, S., Rashid, M., Hassan, M., Noor, N., Mahmood, Q., Laref, A., & Haq, B. U. (2018). Ab-initio study of electronic, magnetic and thermoelectric behaviors of LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> using modified Becke-Johnson (mBJ) potential. *Physica B: Condensed Matter*, 537(329-335).
- [36] Park, M. S., Kwon, S., Youn, S., & Min, B. (1999). Half-metallic electronic structures of giant magnetoresistive spinels: Fe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (x= 0.0, 0.5, 1.0). *Physical Review B*, 59(10018).
- [37] Santos-Carballal, D., Ngoepe, P. E., & De Leeuw, N. H. (2018). Ab initio investigation of the thermodynamics of cation distribution and of the electronic and magnetic structures in the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. *Physical Review B*, 97(085126).
- [38] Ye, L.-H., Freeman, A. J., & Delley, B. (2006). Half-metallic ferromagnetism in Cu-doped ZnO: density functional calculations. *Physical Review B*, 73(033203).
- [39] Saini, H. S., Singh, M., Reshak, A. H., & Kashyap, M. K. (2013). Variation of half metallicity and magnetism of Cd<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Z (Z= S, Se and Te) DMS compounds on reducing dilute limit. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 331(1-6).
- [40] Sasaki, T., Sonoda, S., Yamamoto, Y., Suga, K.-i., Shimizu, S., Kindo, K., & Hori, H. (2002). Magnetic and transport characteristics on high Curie temperature ferromagnet of Mn-doped GaN. *Journal of Applied Physics*, 91(7911-7913).

- [41] Zhu, Z., & Yan, X. (2009). Half-metallic properties of perovskite BaCrO<sub>3</sub> and BaCr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> superlattice: LSDA+ U calculations. *Journal of Applied Physics*, 106(023713).
- [42] Fert, A. (2008). Nobel Lecture: Origin, development, and future of spintronics. *Reviews of Modern Physics*, 80, 1517-1530.
- [43] Julliere, M. (1975). Tunneling between ferromagnetic films. *Physics letters A*, 54(3), 225-226.
- [44] Cunningham, N. (2018, avril 4). Energy costs: Renewables close in on fossil fuels, challenging on price. USA Today.
- [45] Song, X., et al. (2014). A Review on Development Prospect of CZTS Based Thin Film Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*, 2014, 613173.
- [46] Service, R. F. (2013). Turning up the light. *Science*, 342, 794-797.
- [47] Minemoto, T., & Murata, M. (2014). Device modeling of perovskite solar cells based on structural similarity with thin film inorganic semiconductor solar cells. *Journal of Applied Physics*, 116(5), 054505.
- [48] Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8(7), 506.
- [49] Wang, Q., et al. (2019). Enhancement in lifespan of halide perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 12, 865-886.
- [50] Tong, J., Song, Z., Kim, D. H., Chen, X., Chen, B., Yu, Y., ... & Yan, Y. (2024). Carrier lifetimes exceeding 1.5  $\mu$ s in polycrystalline halide perovskites. *Light: Science & Applications*, 13, 128. <https://doi.org/10.1038/s41377-024-01461-x>
- [51] Chin, X. Y., Turkay, D., Steele, J. A., Tabean, S., Eswara, S., Mensi, M., ... & Ballif, C. (2023). Interface passivation for 31.25%-efficient perovskite/silicon tandem solar cells. *Science*, 381(6653), 59-63. [10.1126/science.adg0091](https://doi.org/10.1126/science.adg0091)

[52] Dally, P. (2016). *Cellules solaires à base de matériaux pérovskites : De la caractérisation des matériaux à l'amélioration des rendements et de la stabilité*. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes.

[53] Kheswa, B. V., & Majola, S. N. T. (2024). Simulation of novel CsSnBr<sub>3</sub> perovskite solar cells achieving efficiency of 31.62%. *Physica Scripta*, 100(1), 015017

[54] Shin S. S. et al. (2017). Colloidally prepared La-doped BaSnO<sub>3</sub> electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells. *Science* 356 (6334) 167-171.

**Chapitre II**  
**Méthodes de Premier Principe**  
**Théorie de la Fonctionnelle de la Densité**  
**(DFT)**

## II.1 Introduction

**A**ctuellement, les moyens informatiques sont considérablement utilisés dans l'analyse du comportement de la matière à l'échelle atomique. Les méthodes appelées « ab-initio », ayant comme fondement la mécanique quantique, ont révolutionné la modélisation et la simulation des matériaux; elles permettent l'accès aux propriétés microscopiques, telles que la structure atomique, le gap énergétique d'un semi-conducteur, les grandeurs optiques, et donnent des résultats proches des mesures expérimentales. Aujourd'hui, les simulations quantiques, grâce à des méthodes telle que la méthode des ondes planes linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW), permettent d'étudier des systèmes complexes avec des résultats satisfaisants.

Ce chapitre explore les méthodes ab-initio et présente les techniques et approximations essentielles aux simulations des propriétés de nos matériaux. Nous examinerons comment les approches adoptées permettent d'accéder aux propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et optiques des matériaux, en tenant compte des interactions complexes entre leurs constituants microscopiques.

## II.2 L'équation de Schrödinger

La prédiction des propriétés physiques d'un système repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger ci-dessous (II.1), et ceci pour déterminer son énergie totale (E).

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

Où :

**E**: Energie totale du système.

**$\Psi$** : Fonction d'onde.

**H**: Hamiltonien.

Pour résoudre l'équation II.1 , il est essentiel de connaître l'Hamiltonien (H), défini par l'équation II.2. Cet Hamiltonien est composé de cinq termes : deux sont associés aux énergies cinétiques des électrons ( $T_e$ ) et des noyaux ( $T_n$ ) et trois associés aux énergies d'interaction coulombienne : noyau-électron ( $V_{n-e}$ ), électron-électron ( $V_{e-e}$ ) et noyau-noyau ( $V_{n-n}$ ) [1].

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad \text{II.2}$$

L'équation (I.1) peut être résolue seulement pour le cas des systèmes hydrogénéoïdes. Les calculs deviennent complexes avec l'augmentation du nombre d'électrons N du système à étudier, ce qui rend nécessaire l'utilisation de méthodes approximatives pour faciliter leur résolution. Nous allons évoquer dans ce qui suit ces dites méthodes.

### II.3 L'approximation de Born Oppenheimer:(EN 1926)

Dans cette approche, les noyaux de masses plus grandes que celles des électrons sont supposés se déplacer avec une vitesse faible relativement à celles des électrons ; dans ces conditions, on peut supposer que les noyaux sont immobiles par rapport aux électrons d'où on a  $T_n = 0$  et  $V_{n-n} = \text{constante}$ . Dans ces conditions, l'hamiltonien prend une nouvelle forme donnée par l'équation II.3 [2]:

$$H_e = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad \text{II.3}$$

Alors, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit sous la forme :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad \text{II.4}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer, simplifie le nombre de variables nécessaires, mais reste insuffisante pour résoudre l'équation II.4 en raison de la complexité des interactions électron-électron, elle est ajoutée à celle de Hartree pour surmonter le problème.

## II.4 L'approximation de Hartree 1928

Dans cette approche [3], un électron est considéré se déplaçant dans un potentiel effectif créé par les autres électrons, appelé potentiel de Hartree. Les orbitales moléculaires décrites dans cette méthode sont le résultat du produit des fonctions d'onde mono-électroniques. Dans de telles conditions, l'équation (II.1) d'un système à N électrons devient une équation à un seul électron :

$$\varphi_e = \prod_{i=1}^n \phi_i = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \phi_3 \dots \phi_n \quad \text{II.5}$$

Et l'hamiltonien  $H_e$  devient la somme des hamiltoniens électroniques  $H_i$ :

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \quad \text{II.6}$$

Dans ce modèle, la fonction d'onde décrite par l'équation (II.5) est considérée incomplète car elle ne respecte pas l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli, en raison de son caractère non-antisymétrique [4].

## II.5 L'approximation d'Hartree-Fock

En 1930, Fock [5] a réécrit la relation de Hartree en intégrant le principe d'exclusion de Pauli et a exprimé la fonction d'onde mono-électronique sous la forme d'un déterminant de Slater [6], soit :

$$\varphi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1 & \phi_2 & \phi_n \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1 & \phi_2 & \phi_n \end{vmatrix} \quad \text{II.7}$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ : Constante de normalisation

$\phi_e$  : Fonction d'onde monoélectronique

Cette méthode est plus efficace que celle de Born-Oppenheimer, mais elle néglige la corrélation électronique du système. Pour des systèmes plus complexes comme les cristaux, différentes approches ont été développées pour contourner les limitations de la méthode de Hartree-Fock tout en prenant en considération les corrélations entre électrons. La (DFT) [7-10] est une méthode efficace pour le traitement des systèmes à N corps, elle donne des solutions physiques très correctes et peut se substituer aux méthodes que nous avons évoquées et qui ont échoué à solutionner le problème.

## II.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est une méthode conçue pour l'étude de la structure électronique de la matière, elle décrit un système à travers sa densité électronique plutôt que sa fonction d'onde. Cette approche permet de traiter des systèmes complexes contenant des dizaines d'atomes. Les modèles de Thomas-Fermi [11-12] et Thomas-Fermi-Dirac [13] ont servi de base à la DFT, mais ils manquent de précisions car ils négligent les interactions entre électrons et les effets d'échange-corrélation. La DFT moderne, largement utilisée en physique et en chimie, repose sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn [14] et les équations de Kohn-Sham [15], cette nouvelle approche a mis fin aux souffrances rencontrées lors de la résolution de l'équation de Schrodinger avec les méthodes anciennes.

### II.6.1 Les deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn

#### a. Théorème 1

Ce théorème stipule que, dans un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$  peut être calculé de manière unique, à une constante près, en fonction de la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(r)$  et que l'énergie totale du gaz d'électrons est une fonctionnelle unique de  $\rho(r)$ , soit :

$$E = E[\rho] \quad \text{II.8}$$

#### b. Théorème 2

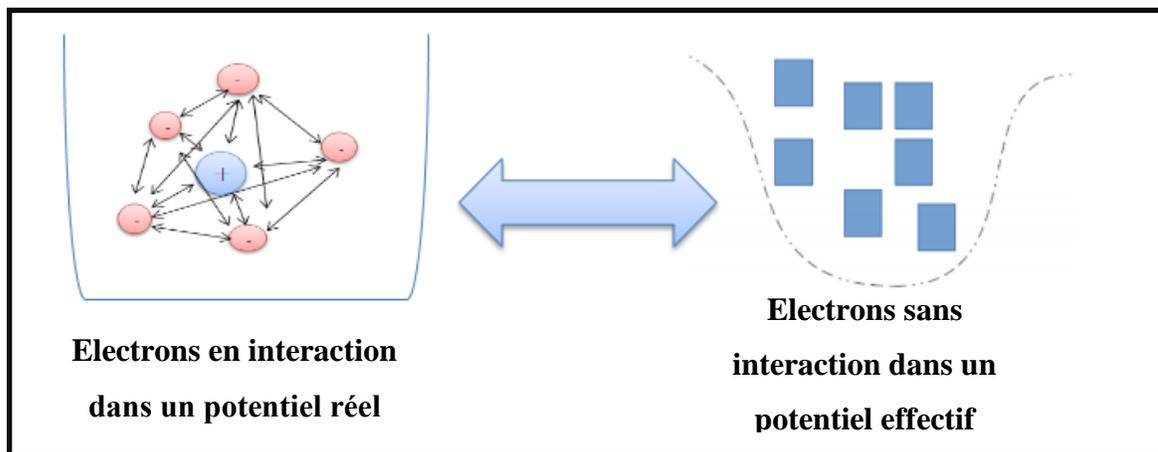
«Ce théorème énonce que  $E[\rho]$  pour un système à plusieurs particules présente un minimum correspondant à l'état fondamental et à la densité de particules qui lui est associée ».

Avec  $E_{\min}[\rho]$ : Energie minimale d'un système quantique dépendante de  $\rho$

Les deux théorèmes prennent en compte uniquement la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  pour résoudre l'équation de Schrödinger.

### II.6.2 Approche de Kohn et Sham

Pour obtenir la densité électronique de l'état fondamental, Kohn et Sham (1964) ont combiné leurs travaux [15] avec ceux de Hohenberg et Kohn. Ils ont introduit une approche où un système réel de  $N$  électrons en interaction dans un potentiel externe  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  est remplacé par un système fictif, dans lequel les électrons n'interagissent pas (figure II.1) mais partagent la même densité électronique  $\rho$ . Ce modèle conduit à la résolution de  $N$  équations de Schrödinger mono-électroniques.



**Figure II.1:** Electrons en interaction dans un potentiel réel + électrons sans interactions dans un potentiel effectif.

$E(\rho)$  à la forme suivante :

$$E(\rho) = E_{xc}(\rho) + E_H(\rho) + T_s(\rho) + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r}) d^3r \quad \text{II.10}$$

$T_s(\rho)$ ,  $E(\rho)$ ,  $E_{xc}(\rho)$  sont respectivement l'énergie cinétique, le terme de Hartree et l'énergie d'échange et de corrélation du système à N électrons.

Trois équations sont données par Kohn et Sham :

1) Equation effective de la particule :

$$\left\{ -\frac{1}{2} + v_{ext}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad \text{II.11}$$

$\phi_i$ : Fonction d'onde monoélectronique des orbitales KS

$\varepsilon_i$ : Energie monoélectronique des orbitales KS

2) Le potentiel effectif

Son expression est la suivante :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad \text{II.12}$$

$V_{xc}(\mathbf{r})$  : Potentiel d'échange-corrélation.

3) La densité électronique

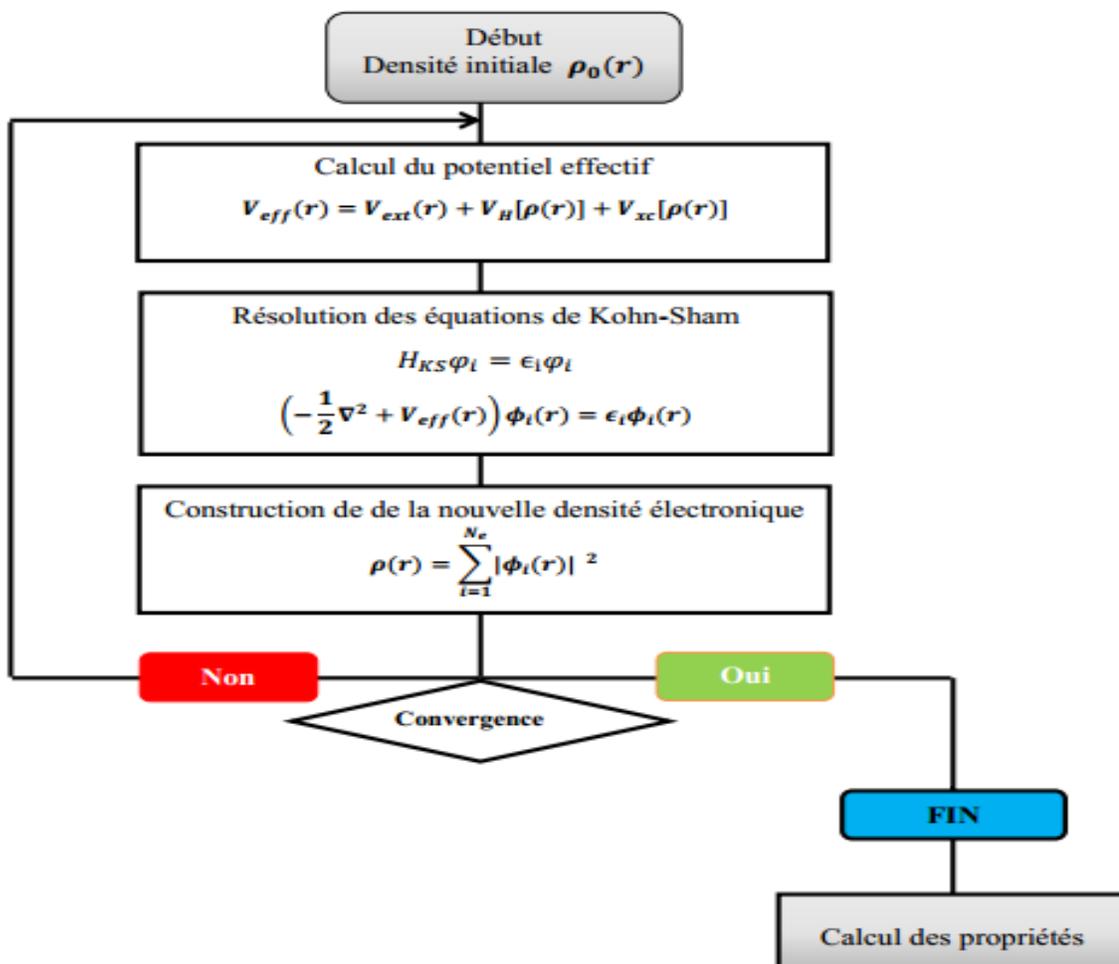
Elle s'écrit comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^1 |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{II.13}$$

Le potentiel d'échange  $E_{xc}[\rho]$  et de corrélation  $V_{xc}[\rho]$  restent inconnus mais leur connaissance est nécessaire pour la résolution, de manière itérative, des équations de Kohn et Sham qui commence par une densité électronique initiale notée ( $\rho_i^{in}$ ), qui permet le calcul du potentiel ( $V_{eff}(\mathbf{r})$ ), puis une nouvelle densité notée ( $\rho_i^{out}$ ) est calculée. Si ( $\rho_i^{out}$ ) est différente de ( $\rho_i^{in}$ ), les deux densités  $\rho_i^{in}$  et  $\rho_i^{out}$  sont combinées pour obtenir une nouvelle valeur de la densité, soit ( $\rho_{i+1}^{in}$ ):

$$(\rho_{i+1}^{in}) = \alpha \rho_i^{out} + (1 - \alpha) (\rho_i^{in}) \quad \text{II.14}$$

(i) est la 1<sup>ière</sup> itération et ( $\alpha$ ) est un paramètre de mixage. Cette opération est répétée autant de fois que nécessaire jusqu'à la convergence des calculs. Les différentes étapes de calculs sont schématisées dans la figure II.2.



**Figure II.2:** Cycle auto-cohérente appliqué dans la résolution des équations de Kohn Sham.

Cette méthode donne des résultats précis au problème à N électrons en interaction, mais le terme  $V_{xc}$  reste toujours inconnu car il ne possède pas une formule analytique pour le calculer [16]. Par conséquent, il est impossible d'estimer la fonctionnelle d'échange et de corrélation  $E_{xc}$ , ce qui exige l'utilisation d'autres approximations.

### II.6.3 Potentiel d'échange-corrélation

Le schéma de Kohn-Sham décrit précédemment est correct; cependant, pour résoudre le problème multi-corps, le calcul de  $E_{xc}$  à travers des approximations est nécessaire.

## II.7 Les fonctionnelles d'échange et de corrélation

### II.7.1 L'approximation de la Densité locale (LDA)

Kohn et Sham [15] ont proposé l'approximation LDA, où tous les termes d'échange-corrélation dépendent uniquement de la densité locale  $\rho(\mathbf{r})$ . Dans cette approximation, le système est considéré comme localement homogène, et l'énergie d'échange-corrélation prend une forme spécifique.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad \text{II.15}$$

Où  $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité  $\rho(\mathbf{r})$ .

Le potentiel d'échange et de corrélation s'écrit comme suit:

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \text{II.16}$$

Pour les systèmes magnétiques, on adopte l'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation), où la densité du système est exprimée en fonction de l'orientation des spins (spin up et spin down)  $\rho^\uparrow$  et  $\rho^\downarrow$ . Cela pose des défis car la méthode **LSDA** sous-estime considérablement les paramètres de maille et les bandes interdites des semi-conducteurs.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad \text{II.17}$$

### II.7.2 L'approximation du Gradient généralisé (GGA)

Les approximations LDA et LSDA supposent une répartition uniforme et homogène de la densité électronique, ce qui ne correspond pas toujours à la réalité des systèmes étudiés. En revanche, la GGA (approximation du gradient généralisé) [13] prend en compte des

termes locaux avec des termes  $\rho(\mathbf{r})$  dépendant du gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , améliorant ainsi les paramètres de maille et les énergies de cohésion.

L'expression de l'énergie d'échange-corrélation fournie par la GGA est la suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad \text{II.18}$$

Avec :

$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$ : La fonctionnelle d'échange-corrélation dépendant de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  et de son gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ .

### II.7.3 Le potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Le potentiel d'échange BJ, proposé par Becke et Johnson [16], a été combiné à celui fourni par la LDA pour obtenir la nouvelle approche BJ-LDA. Cette dernière, utilisée par Tran et Blaha (2007) sur un nombre de matériaux, a malheureusement donné des résultats non satisfaisants concernant l'énergie de la bande interdite qui était sous-estimée.

Tran et Blaha, partant de l'approche BJ-LDA, ont modifié le potentiel d'échange BJ qui devient mBJ (modified Becke Johnson) [17]. Cette nouvelle approche, désignée par mBJ-LDA, a donné une nette amélioration des énergies du gap.

La forme du potentiel mBJ-LDA est la suivante [18] :

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad \text{II.19}$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$  est le potentiel de Becker-Roussel (BR) [19], utilisé pour modéliser le potentiel coulombien créé par les trous d'échange.  $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  et  $t_{\sigma}(\mathbf{r})$  sont respectivement la densité électronique dépendante du spin et la densité d'énergie cinétique.  $C$  est un paramètre dont l'expression est la suivante:

$$C = \alpha + \left( \beta \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} d^3 \mathbf{r} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables des résultats expérimentaux, leurs valeurs sont les suivantes:  $\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ .  $V_{\text{cell}}$  est le volume de la cellule unitaire.

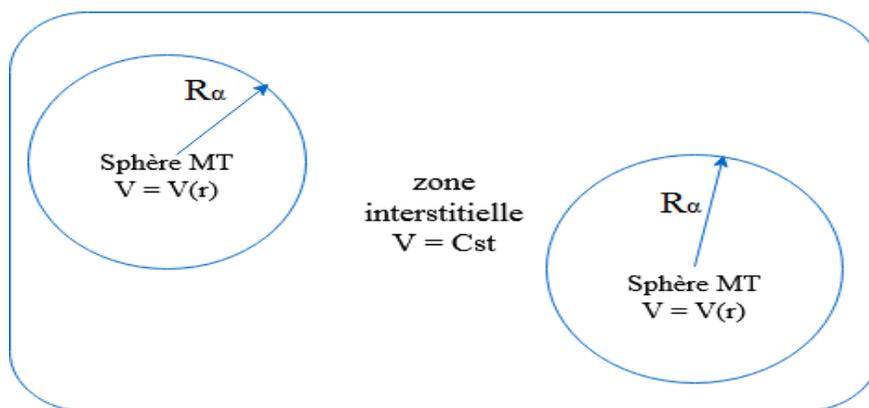
## II.8 La méthode des ondes planes linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW)

### II .8.1 La méthode des ondes planes (APW)

En se basant sur les observations de Slater [20], la méthode APW a été mise au point pour décrire le potentiel cristallin. Au voisinage des noyaux atomiques, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome et ont une symétrie sphérique. En revanche, entre les atomes, ces fonctions deviennent plus régulières et lisses. Selon les notes de Slater, une cellule unitaire est scindée en deux régions distinctes (figure II.3) :

**Région 1 :** Une région contenant des sphères de rayon  $R_\alpha$  qui ne chevauchent pas , appelées sphères "Muffin-Tin" à l'intérieur desquelles le potentiel et les fonctions d'onde sont identiques à ceux d'un atome isolé, avec une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères atomiques.

**Région 2 :** Une zone interstitielle, en dehors des sphères MT (Muffin-Tin), où le potentiel est considéré comme constant.



**Figure II.3:** Schéma illustrant la partition de l'espace selon la méthode APW. L'espace est formé de deux régions: région des sphères MT ( $r < R_\alpha$ ) où le potentiel varie en fonction de r et la région interstitielle ( $r > R_\alpha$ ) où le potentiel est constant.

Ceci conduit à des fonctions d'onde adaptées à différentes bases selon la région examinée :

- A l'intérieur des sphères MT, on a des fonctions d'ondes radiales multipliées par des harmoniques sphériques.
- Dans la région interstitielle, on a des ondes planes.

Par conséquent, la fonction d'onde  $\varphi(\mathbf{r})$  est la suivante :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{\mathbf{G}}+\vec{\mathbf{K}})\vec{\mathbf{r}}} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(\vec{\mathbf{r}}) Y_{l,m}(\vec{\mathbf{r}}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.21}$$

Où : =

$\Omega$  : Volume de la cellule.

$C_{\mathbf{G}}$  ,  $A_{l,m}$  : Coefficients du développement en harmoniques sphériques

$Y_{l,m}$  : Harmoniques sphériques.

$\vec{\mathbf{G}}$  : Vecteur du réseau réciproque dans la première zone du Brillouin.

$\vec{\mathbf{K}}$  : Vecteur d'onde.

$U_l(r)$  est une solution radiale de l'équation de Schrödinger, elle s'écrit comme suit :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} v(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{II.22}$$

Où :

$v(\mathbf{r})$  est le potentiel sphérique à l'intérieur de la sphère MT et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation.

La continuité de la fonction  $\phi(\mathbf{r})$  à la surface de la sphère MT, exige que les coefficients  $A_{lm}$  soient dérivés des coefficients  $C_G$  des ondes planes des régions interstitielles. Ces coefficients admettent l'équation **II-30** ci-dessous :

$$A_{lm} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \frac{\pi i^l}{U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{G}| R_\alpha) Y_{l,m}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad \text{II.23}$$

$U_l(R_\alpha)$  (équation II.30) s'annule à la surface de la sphère MT, ceci pose un sérieux problème à la méthode APW et conduit forcément à la séparation des fonctions radiales et planes. La solution à ce problème est décrite dans le paragraphe ci-dessous par la méthode LAPW.

### II.8.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base se trouvant à l'intérieur de la sphère MT s'obtiennent par des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(\mathbf{r}, E_l)$   $Y_{lm}(\mathbf{r})$  et de leurs dérivés  $U_l^*(\mathbf{r}, E_l)$   $Y_{lm}(\mathbf{r})$ , elles sont définies à partir du formalisme de la méthode APW, et elles doivent respecter la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l^*(\mathbf{r}, E_l) = r U_l(\mathbf{r}, E_l) \quad \text{II.24}$$

Avec :

$$U_l^*(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial U_l(\mathbf{r}, E_l)}{\partial E} \right|_{E_l} \quad \text{II.25}$$

Hors du contexte relativiste, les fonctions radiales  $U_l$  et  $U_l^*$  garantissent la continuité à la surface de la sphère Muffin-Tin, se raccordant parfaitement avec les ondes planes à l'extérieur des sphères, et constituent la base de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{\mathbf{G}}+\vec{\mathbf{K}})\vec{\mathbf{r}}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^*(r)) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II.26}$$

Où :

$A_{lm}$ : Coefficients de la fonction  $U_l$ .

$B_{lm}$ : Coefficients de la fonction  $U_l^*$ .

Les Coefficients  $B_{lm}$  et  $A_{lm}$  ont la même nature.

\*Les fonctions radiales sont développées au voisinage de  $E_l$  comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l'(E, r) + \mathbf{O}((E - E_l)^2) \quad \text{II.27}$$

Où :  $\mathbf{O}((E - E_l)^2)$  est l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW est moins précise que la méthode APW. Les erreurs respectives faites sur les fonctions d'onde et sur les bandes d'énergie sont de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et  $(E - E_l)^4$ .

Les différences qui existent entre les méthodes LAPW et APW sont résumées dans le tableau II-1 ci-dessous :

**Tableau II.1:** Différences entre les méthodes LAPW et APW.

LAPW	APW
Elle détermine les énergies des bandes au point $k$ par une seule diagonalisation	Elle requiert une diagonalisation pour chaque bande.
Le temps de calcul est considérablement réduit, car elle obtient les énergies des bandes pour un point donné $k$ en une seule diagonalisation.	Ce n'est pas le cas pour la méthode APW
La convergence est plus rapide	La convergence est lente.
Elle résout le problème d'asymptote par l'intégration de la dérivée des fonctions radiales par rapport à l'énergie, tout en garantissant la continuité des ondes planes avec les fonctions radiales.	Ce n'est pas le cas avec la méthode APW.

NB : La méthode FP-LAPW donne des énergies précises au voisinage de  $E_i$ .

### II.8.3 Le principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW [21], les formes du potentiel et de la densité de charge ne sont pas simplifiées, d'où l'appellation « Potentiel total ». Cette méthode assure la continuité du potentiel  $V(\mathbf{r})$  à la surface de la sphère de Muffin-Tin (MT) qui se traduit par les équations ci-dessous:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.28}$$

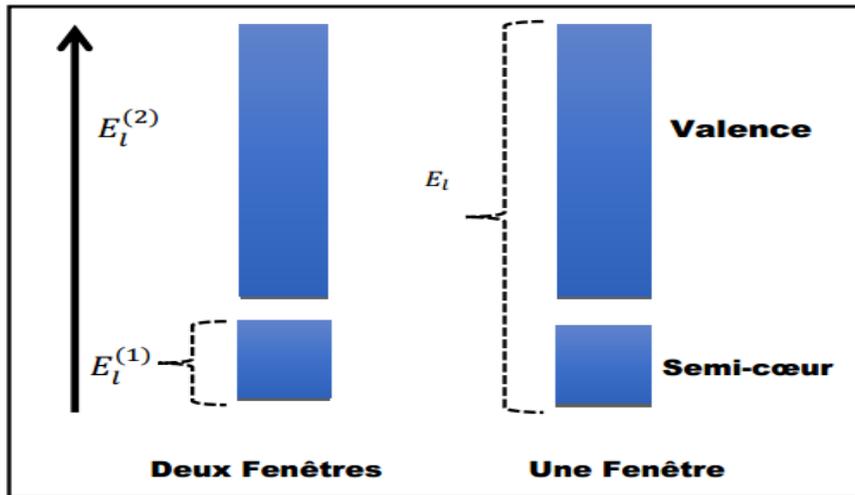
La densité de charge est donnée par le système d'équations ci-dessous:

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.29}$$

La méthode FP-LAPW rencontre un problème dans le traitement des états intermédiaires (semi-cœur) dont les énergies se situent entre celles des états de valence et de cœur, nécessitant l'utilisation de deux approches: les fenêtres d'énergie multiple et le développement en orbitales locales.

#### a. Fenêtres d'énergie multiple

La méthode la plus souvent utilisée dans le traitement des états de semi-cœur est basée sur la division du spectre énergétique en plusieurs fenêtres où, à chaque fenêtre, on associe une énergie spécifique  $E_l$ . Elle permet de séparer les états de valence et de semi-cœur, par deux calculs distincts avec la méthode LAPW pour chaque fenêtre, tout en utilisant le même potentiel. Cette procédure est illustrée dans la figure II.4.



**Figure II .4:** Illustration des fenêtres pour un état semi-cœur

### b. Développement en orbitales locales (Méthode LAPW+LO)

Une méthode plus efficace a été proposée par Singh [22] qui propose d'introduire des orbitales locales (désignées par « LO »). Ces orbitales sont obtenues via des combinaisons linéaires de deux fonctions radiales associées à deux énergies distinctes et de la dérivée par rapport à l'une de ces fonctions. Cette méthode qui utilise une nouvelle base de fonctions de base, assure avec un minimum d'erreur le calcul des bandes de conduction et de valence.

## II.9 Code WIEN2k

Wien2k est un code mis en œuvre en 1990 par Blaha, Schwartz et Luitz de l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne, il est rédigé dans le langage Fortran et utilise comme système d'exploitation l'UNIX, ses principales bases sont la DFT et la méthode FP-LAPW, il est constitué de programmes indépendants les uns des autres et coordonnés par un script C-SHEL.

Un calcul effectué par le code Wien2k passe par trois étapes :

### II. 9. 1 Initialisation

Au début de l'opération, des fichiers d'entrée sont générés. Le fichier "case.struct" (Signification : nom de matériau. Struct) est le plus important parmi ces fichiers car il contient les données de la structure tels que le groupe d'espace, le type de réseau, le paramètre de maille, les positions des atomes dans la cellule ainsi que leur nombre et leur type.

Pour démarrer un calcul, on appui sur la commande `init_lapw`, le lancement successif de programmes est donc entamé. Les programmes inclus dans le code Wien2k sont les suivants [24]:

**\*NN** : Ce programme assure le calcul des distances entre les atomes les plus proches voisins, il établit les rayons des sphères Muffin-Tin et vérifie l'absence de chevauchement entre elles.

**\*LSTART** : Le calcul des densités atomiques est fait par ce programme qui prend en compte aussi le traitement des différentes orbitales dans le calcul de la structure de bande, en considérant les états du cœur et des états de valence, avec ou sans orbitales locales. En outre, il fournit « case.in0 », « case.in1 », « case.in2 », « case.inc » et « case.inm ».

**\*SYMMETRY** : Ce programme a comme taches:

- Vérifie les opérations de symétrie spatiale

- Identifie le groupe ponctuel de chaque site atomique individuel

- Détermine les matrices de rotation locale et consigne les opérations du groupe spatial dans le fichier « case.struct\_st » ainsi que les nombres quantiques (l, m) des harmoniques sphériques dans le fichier « case.in2\_st ».

**\*KGEN** : Ce programme crée une K- mesh dans la première zone de Brillouin qui est ensuite enregistrée dans le fichier « case.klist ».

**\*DSTART** : Ce programme est chargé de créer une densité initiale pour le cycle SCF par la combinaison des densités atomiques fournies par le programme LSTART.

## **II. 9. 2 Cycle auto-cohérent (SCF)**

L'opération d'initialisation est suivie par un cycle auto-cohérent (SCF), celui-ci est lancé et répété autant de fois jusqu'à ce que le critère de convergence soit satisfait. Ce processus, qui peut être déclenché avec la commande « run\_lapw » pour les systèmes non polarisés ou « runsp\_lapw » pour les systèmes à spin polarisé, suit les étapes suivantes :

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

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

**\*LAPW2** : Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres

**\*LCORE** : Calcule les états du cœur et les densités.

**\*MIXER** : Calcule la valeur moyenne de la densité à partir des densités d'entrée et de sortie pour obtenir une nouvelle valeur de la densité.

### **II.9.3. Calcul des propriétés**

Les propriétés physiques sont calculées à l'aide des programmes suivants :

#### **OPTIMISE :**

- Calcule l'énergie totale en fonction du volume.

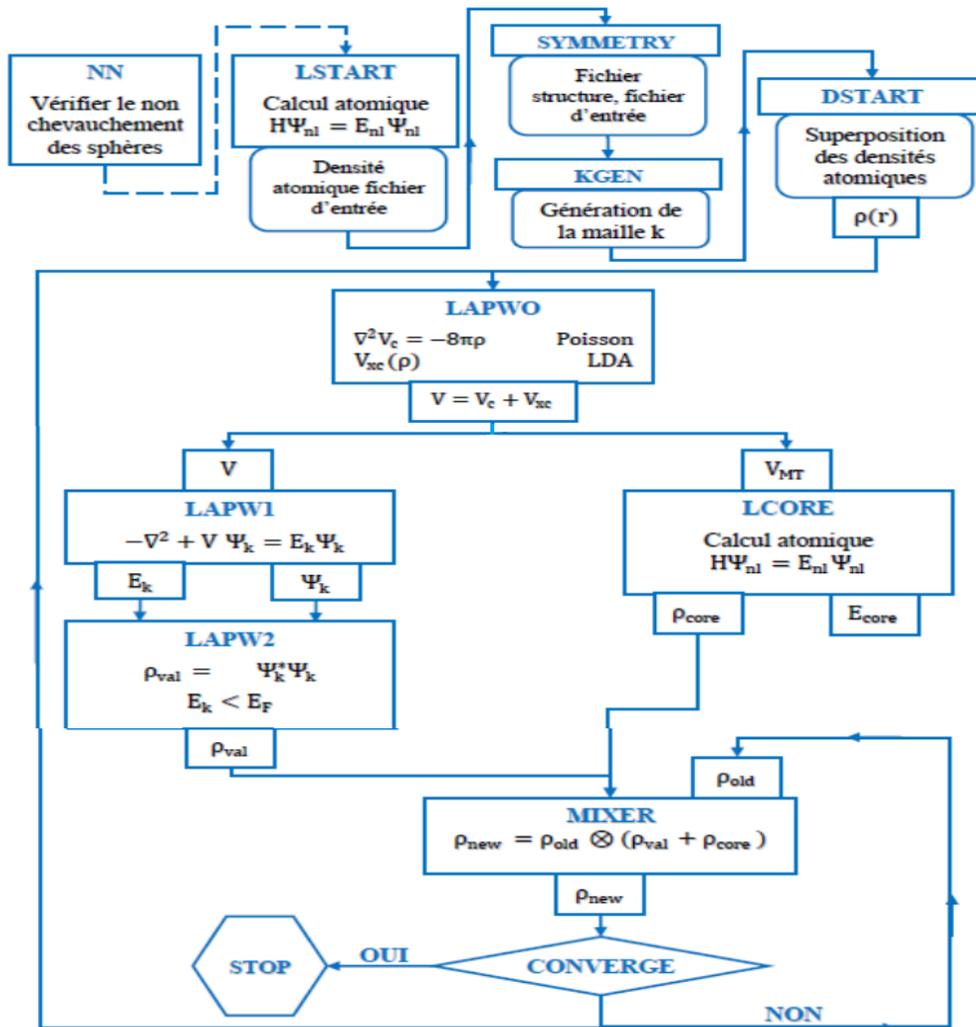
- Calcule le paramètre de réseau et le module de compressibilité.

**LAPW5** : Génère la densité de charge.

**TETRA** : Calcul les densités d'états totale et partielle.

**SPAGHETTI** : Calcule la structure de bandes d'énergie.

**OPTIC** : Calcule les propriétés optiques.

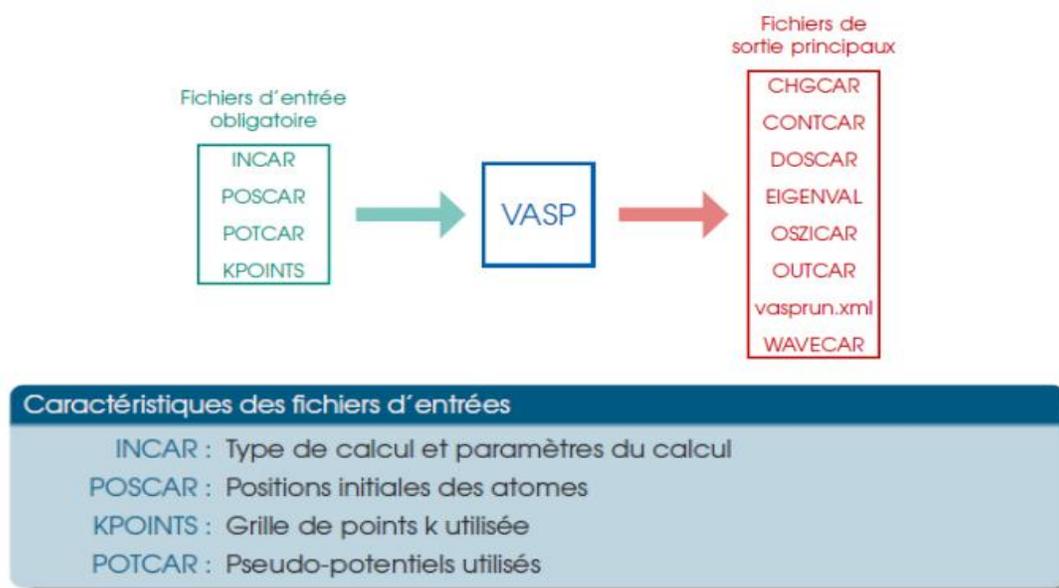


**Figure II.5:** Différentes étapes d'exécution des programmes de calculs dans le code Wien2k.

## II.10 Le code de calcul VASP

VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) est un code qui a été développé par Kresse, Furthmüller et Hafner [24,25]. Il possède d'excellentes caractéristiques dans la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes contenant un grand nombre d'atomes. Se basant sur des pseudo-potentiels tels que PAW [26], le code VASP offre une résolution rapide et précise. La relaxation de la structure se fait par un processus auto-cohérent (SCF) avec l'algorithme RMM-DIIS (Residual minimization scheme, direct inversion in the iterative subspace) [27,28], jusqu'à ce que les variations d'énergie entre les cycles SCF soient inférieures à  $10^{-6}$  eV. Les forces sur les atomes sont calculées, les atomes sont alors relaxés et le processus est répété jusqu'à l'obtention d'une configuration d'énergie minimale. Pour effectuer une relaxation, il faut préparer quatre fichiers de départ (Kpoints, POSCAR, POTCAR, INCAR) et lancer le calcul avec un fichier run.pbs.

La figure II-6 représente les fichiers d'entrée et de sortie du programme VASP



**Figure II.6:** Les fichiers d'entrée et de sortie du programme VASP

## **II.11 BoltzTraP1**

BoltzTraP1 [29] est un code numérique qui calcule les propriétés thermoélectriques, comme les conductivités électrique et thermique et le facteur de mérite, en utilisant des résultats de méthodes de premières-principes telles que FP-LAPW. Il applique la théorie de Boltzmann avec un temps de relaxation constant pour déterminer la vitesse du groupe des électrons et le tenseur de masse inverse

Les résultats fournis par ce programme sont ensuite utilisées dans les équations de Boltzmann semi-classiques pour calculer les propriétés de transport électronique.

## **II.12 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les outils de calcul nécessaires à notre recherche avec les méthodes basées sur la DFT. Un aperçu sur les différentes approches telles que LDA, GGA et mBJ, utilisées pour traiter le potentiel d'échange-corrélation, a été donné. La structure ainsi que le mode de fonctionnement du code Wien2k ont été brièvement présentés. Les différentes étapes de calculs des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques des matériaux via le code Wien2k ont également été présentées. Les codes de calculs BoltzTraP1, conçu pour le calcul des propriétés thermoélectriques, et VASP, conçu pour l'évaluation de la stabilité mécanique ont aussi été présentés.

## Références Bibliographiques

- [1] Schrödinger, E. (1926). *Annalen der Physik*, Vierte Folge. Band 80, 437–490.
- [2] Born, M., et al. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 87(12), 457.
- [3] Hartree, D. R. (1928). *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89-110.
- [4] Pauli, W. (1940). The connection between spin and statistics. *Physical Review*, 58(8), 716.
- [5] Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1), 126-148.
- [6] Slater, J. C. (1930). Atomic shielding constants. *Physical review*, 36(1), 57.
- [7] Chermette, H. (1998). Density functional theory: a powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry. *Coordination chemistry reviews*, 178, 699-721.
- [8] Jensen, F. (2017). *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons.
- [9] Koch, W., & Holthausen, M. C. (2001). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. John Wiley & Sons.
- [10] Paulsen, H., & Trautwein, A. X. (2004). Spin Crossover in Transition Metal Compounds III. *Topics in Current Chemistry*, 235, 197-219
- [11] Thomas, L. (1927). *Proceedings of the Royal Society of London*, 114(768), 561–576.
- [12] Fermi, E. (1927). Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607), 5.
- [13] Dirac, P. A. M. (1930). Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom. In *Proc. Cambridge Philos. Soc* (Vol. 26, pp. 376-385)
- [14] Hohenberg, and Kohn. W. (1964). *Physical Review*, 136(3B), B864.
- [15] Kohn, W., and Sham, L.J. (1965). *Physical Review*, 140, A1133.

- [16] Sham, L. J., & Schlüter, M. (1983). Density-functional theory of the energy gap. *Physical review letters*, 51(20), 1888.
- [17] Becke, A. D., & Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange. *The Journal of chemical physics*, 124(22).
- [18] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.
- [19] Tran, F. (2018). WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties
- [20] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060.
- [21] Hamann, D. R. (1979). Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 42(10), 662.
- [22] Singh, D. (1991). Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Physical Review B*, 43(8), 6388.
- [23] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 60(1).
- [24] Kresse, G., & Hafner, J. (1994). Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(40), 8245.
- [25] Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16), 11169.
- [26] Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b*, 59(3), 1758.
- [27] Wood, D. M., & Zunger, A. (1985). A new method for diagonalising large matrices. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 18(9), 1343.

[28] Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*, 6(1), 15-50.

[29] Madsen, G. K., & Singh, D. J. (2006). BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175(1), 67-71.

## **Chapitre III**

**Investigation des propriétés structurales,  
dynamiques, électroniques, magnétiques,  
optiques et thermoélectriques du composé  
pérovskite  $\text{RbSnO}_3$  via la DFT**

### III.1 Introduction

**A** l'heure actuelle, la recherche sur les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques (HMF) s'intensifie à cause de leurs diverses applications, notamment en spintronique dont le principe repose sur l'exploitation du spin des électrons pour le stockage d'informations [1].

Les avancées dans ce domaine ont considérablement encouragé la recherche sur les demi-métaux. Découverts au début des années 1980 [2], ces matériaux sont connus par leurs structures électroniques uniques, ils possèdent deux canaux contenant les électrons polarisés en spin: un canal favorisant une conduction parfaite, tandis que l'autre affiche une rupture entre les bandes d'énergie du matériau connu sous le nom de bande interdite ou encore le gap énergétique. Divers matériaux demi-métalliques tels que les DMS (semi-conducteurs magnétiques dilués) [3-7], les alliages de Heusler [2, 8] et les pérovskites [9-13] ont fait l'objet d'innombrables études théoriques et expérimentales.

L'intérêt tant accordé aux pérovskites nous a stimulés à orienter notre recherche dans ce sens, et nous avons choisi la pérovskite  $\text{RbSnO}_3$  de formule  $\text{ABO}_3$  (où A et B représentent les cations métalliques du composé et O représente l'anion). Ce type de matériaux existent souvent en tant que demi-métaux ferromagnétiques. Certaines pérovskites peuvent exhiber des propriétés ferromagnétiques demi-métalliques même en l'absence d'éléments de transition dans l'octaèdre d'oxygène, le magnétisme qui apparaît dans ces pérovskites est souvent induit par l'oxygène [14–18].

Une étude sur la résistance à la compression du  $\text{RbSnO}_3$ [19] a montré des valeurs importantes de la contrainte maximale admissible de valeurs égales à 3.660 GPa, 3.653 GPa et 3.386 GPa dans les directions respectives X, Y et Z. La valeur mesurée du module de Young, dans la direction X est de 0.681 GPa . En outre, les performances du composé  $\text{RbSnO}_3$  dans les structures microscopiques de cellules solaires ont été évaluées et ont montré un rendement de 14.21 % et un facteur de remplissage de 65.77 %. Ces résultats révèlent le potentiel des pérovskites à halogénure mixte en matière d'applications dans les cellules solaires

RbSnO<sub>3</sub> a récemment été étudié dans la phase non magnétique [20] à l'aide du code VASP. L'étude a révélé que ce composé est un semi-conducteur de faible bande interdite de valeur égale à 0.54 eV. Cependant, notre recherche a été centrée sur la phase ferromagnétique, considérée comme la plus stable pour ce matériau. Les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques ont été examinées avec le code WIEN2k, tandis que les propriétés thermoélectriques ont été calculées avec le code BoltzTrap1. L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été utilisée pour optimiser la structure et vérifier la stabilité mécanique et l'approche TB-mBJ (modifiée de Becke-Johnson) a été appliquée pour calculer les structures de bandes d'énergie ainsi que les propriétés thermoélectriques et optiques.

### III.2 Détails de calculs

Les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du composé RbSnO<sub>3</sub> [21] ont été calculées via l'approche (FP-LAPW).

Dans une première étape et pour effectuer les calculs, certains paramètres sont nécessaires à définir.

L'oxyde de pérovskite RbSnO<sub>3</sub>, a une structure cubique parfaite avec le groupe d'espace Pm $\bar{3}$ m (221) [22]. Les positions respectives des atomes Rb, Sn et O dans cette structure, telles que représentées sur la figure III.1 (a), sont les suivantes :

Rb: 1a (0. 0. 0), Sn: 1b (1/2. 1/2. 1/2), et O: 3c (1/2. 1/2. 0), (1/2. 0. 1/2), et (0. 1/2. 1/2).

Les valeurs des rayons Muffin-tin préalablement proposés des trois éléments constituant la pérovskites sont les suivantes:  $R_{Rb} = 1.85$  a.u,  $R_{Sn} = 2.00$  a.u,  $R_O = 1.26$  a.u, elles sont choisies de façon à éviter tout chevauchement entre les sphères.

Les ondes planes sont limitées par  $R_{MT}K_{max} = 8$ . A l'intérieur des sphères , le potentiel et la densité de charge sont exprimés en fonction d'harmoniques sphériques jusqu'à un moment angulaire maximum  $l_{max} = 10$  dans l'espace interstitiel. L'intégration dans la zone de Brillouin a nécessité l'utilisation d'un échantillonnage de 1000 points K, ce nombre suffit pour garantir la convergence de l'énergie totale. La valeur maximale du vecteur d'onde

K est  $G_{max} = 14$ . L'énergie de coupure décrivant l'écart entre l'énergie des états de valence et ceux du cœur est égale à -7 Ry. La convergence des calculs est obtenue avec une précision inférieure à  $10^{-4}$  Ry.

Pour évaluer la stabilité dynamique du composé, nous avons utilisé une grande supercellule (3x3x3). Les propriétés de transport du composé  $\text{RbSnO}_3$  sont calculées à l'aide du code BoltzTrap1 [23], avec une mesh de k de  $52 \times 52 \times 52$  dans la cellule primitive.

### III.3 Les propriétés structurales

Les propriétés structurales d'un matériau donnent accès à son paramètre de maille (a), à son module de compressibilité B et sa dérivée B' et renseignent aussi sur sa stabilité.

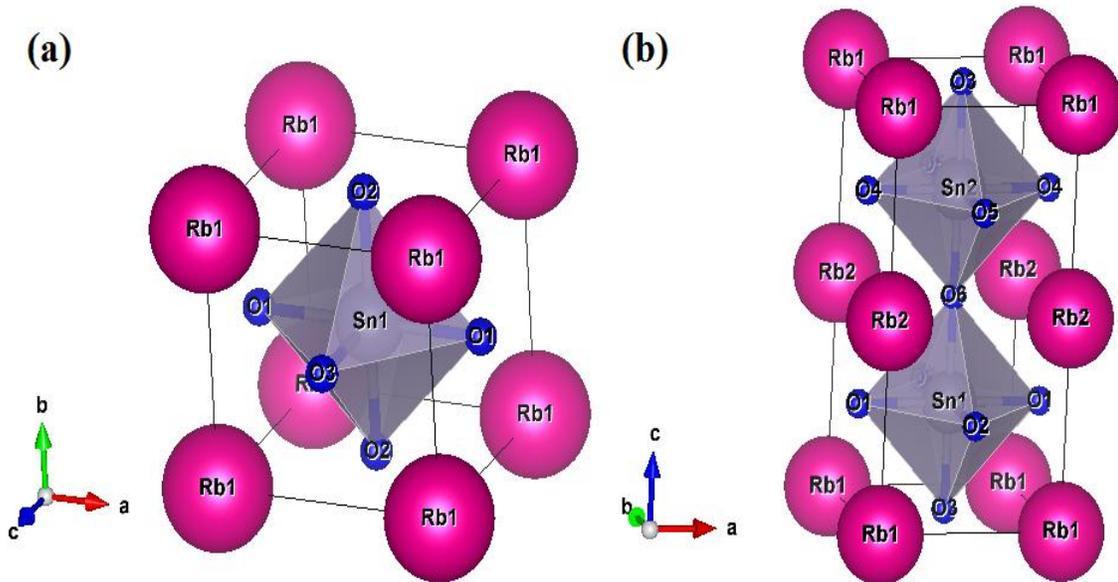
$\text{RbSnO}_3$  est une pérovskite de type  $\text{ABO}_3$ . Les travaux antérieurs publiés sur ce composé n'évoquent pas sa synthèse expérimentale.

Le facteur de tolérance ( $t_G$ ) d'une pérovskite est donné par l'équation suivante :

$$t_G = \frac{(r_{\text{Rb}} + r_{\text{O}})}{\sqrt{2}(r_{\text{Sn}} + r_{\text{O}})} \quad \text{III.1}$$

Les valeurs respectives des rayons ioniques de Rb, Sn et O sont les suivantes :  $r_{\text{Rb}}$  (1.72 Å),  $r_{\text{Sn}}$  (0.69 Å) et  $r_{\text{O}}$  (1.35 Å) [24].

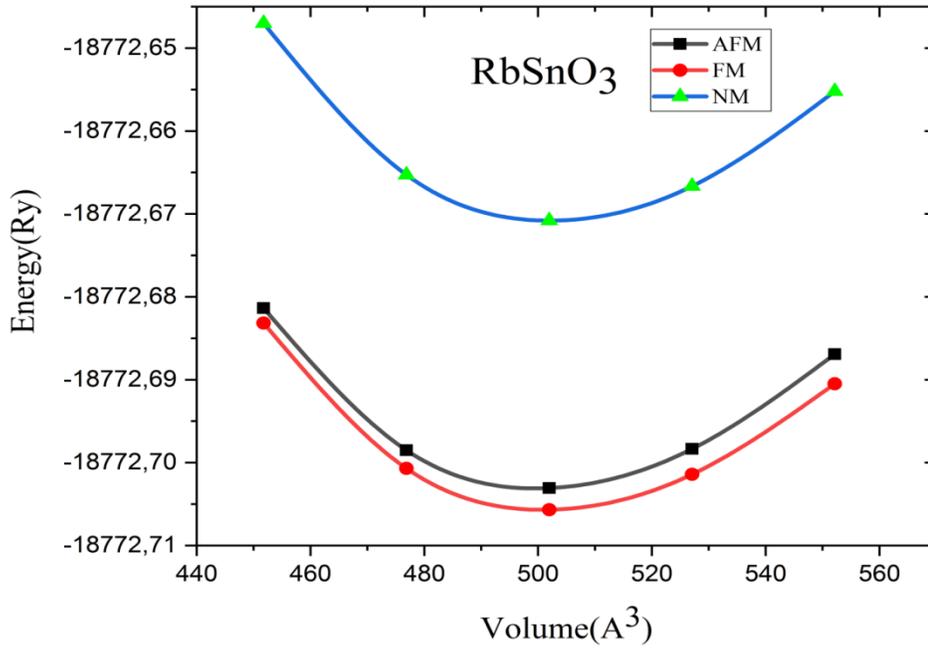
Les composés dont les valeurs de  $t_G$  sont comprises entre 0.7 et 1.1 sont généralement stables dans la phase cubique concernant les pérovskites  $\text{ABO}_3$ [25]. Le composé  $\text{RbSnO}_3$  présente une valeur de  $t_G$  égale à 1,06 indiquant sa stabilité dans la structure cubique sans changement de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  (221) (voir la Figure III.1(a)).



**Figure III.1:** Structure cristalline et supercellule  $1 \times 1 \times 2$  de  $\text{RbSnO}_3$  dans la structure cubique.

La détermination de la phase magnétique la plus stable de  $\text{RbSnO}_3$ , passe par le calcul des courbes exprimant son énergie totale en fonction du volume de sa cellule élémentaire. Les calculs sont faits dans trois phases : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM) (voir Figure III.2). Ces courbes sont calculées en utilisant l'approximation PBE-GGA. Dans la phase AFM, les calculs sont effectués en considérant une supercellule ( $1 \times 1 \times 2$ ), comportant deux cellules unitaires cubiques le long de l'axe c (voir Figure III.1(b)).

Les résultats indiquent que  $\text{RbSnO}_3$  est stable dans la phase (FM) étant donné que son énergie minimale sur la courbe est plus petite que celles correspondant aux deux autres phases (AFM) et (NM).



**Figure III.2:** Courbes énergie-volume de RbSnO<sub>3</sub>, calculées dans les phases (FM), (AFM) et (NM) via l'approche PBE-GGA

L'équation de Birch-Murnaghan [26] (équation III.2) est utilisée pour ajuster les courbes d'énergie totale du composé étudié.

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} \left( \frac{B_0}{14703.6} \right) V_0 \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad \text{III.2}$$

Où :

$E_0$  : Energie de l'état fondamental.

$V_0$  : Volume à l'état fondamental

Un matériau ferromagnétique perd son aimantation lorsqu'il atteint une température, appelée température de Curie, désignée par  $T_C$  décrite par le physicien français Pierre Curie en 1895.  $T_C$  sépare les deux états, paramagnétique désordonnée et ferromagnétique ordonné.

Dans le modèle classique de Heisenberg, la formule de  $T_C$  est la suivante:  $T_C = \Delta E / 3k_B$ . où  $\Delta E$  est la différence d'énergie entre les états ferromagnétique (FM) et

antiferromagnétique (AFM) ( $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ ) et  $K_B$  est la constante de Boltzmann. Pour  $RbSnO_3$ , on a  $\Delta E = 0.005008$  Ry, correspondant à  $T_C = 527$  K.

Les paramètres structuraux  $a$ ,  $B$ ,  $B'$  et  $E_0$  du composé  $RbSnO_3$  dans la phase (FM) sont obtenus par ajustement de l'équation de Murnaghan  $E = F(V)$ , leurs valeurs sont présentées dans le Tableau III.1.

**Tableau III.1:** Valeurs des paramètres ( $a$ ), ( $B$ ), ( $B'$ ) et ( $E_0$ ) du composé  $RbSnO_3$ .

Matériau	Phase	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	$E_0$ (Ry)
<b>RbSnO<sub>3</sub></b>	FM	4.2047	107.1496	5.2575	-18772.705658

Jusqu'à présent, aucune information sur la stabilité magnétique de  $RbSnO_3$  n'a été donnée pour permettre la validation de notre résultat.

Pour renforcer notre étude sur la stabilité de notre composé, déjà faite via les propriétés structurales, nous avons calculé l'énergie de formation  $E_{form}$ . Cette grandeur renseigne sur l'équilibre et sur la synthèse du composé.

Les valeurs de  $E_{form}$  du composé  $RbSnO_3$  sont obtenues de l'Éq. (III. 3) et se trouvent dans le Tableau III.2.

$$E_{form} (RbSnO_3) = [E(RbSnO_3) - E(Rb) - E(Sn) - 3E(O)] \quad \text{III.3}$$

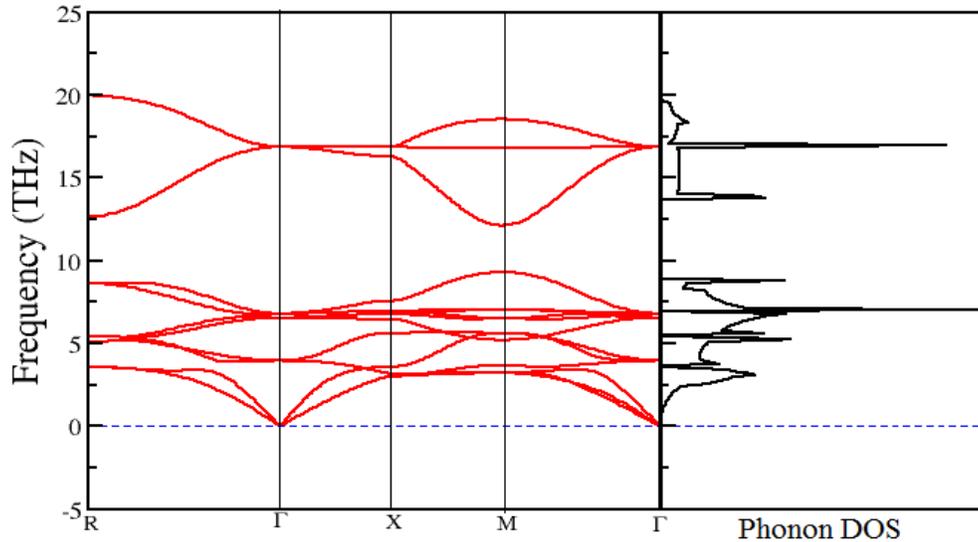
$E(RbSnO_3)$  désigne l'énergie totale du composé;  $E(Rb)$ ,  $E(Sn)$  et  $E(O)$  sont respectivement les énergies des atomes Rb, Sn et O. Le signe (-) de  $E_{form}$  dans la phase FM confirme que le composé  $RbSnO_3$  est stable et que sa synthèse est réalisable.

**Tableau III.2:** Valeur de  $E_{form}$  de  $\text{RbSnO}_3$ , avec les énergies de Rb, Sn et O. Les énergies sont exprimées en (Ry).

$E_{form}(\text{RbSnO}_3)$	$E(\text{RbSnO}_3)$	$E(\text{Rb})$	$E(\text{Sn})$	$E(\text{O})$
<b>-1.378284</b>	-18772.705658	-5962.915619	-12358.061088	-150.116889

### III.4 Les propriétés des phonons

Pour évaluer la stabilité dynamique, nous avons employé le code VASP qui calcule les courbes de dispersion des phonons. Pour effectuer le calcul, nous avons choisi une supercellule 3x3x3, dérivée de la cellule unitaire conventionnelle, comprenant un total de 135 atomes. L'analyse a été réalisée à l'aide du logiciel PHONOPY [27], combiné avec la méthode des déplacements finis (FDM) qui consiste à perturber légèrement les positions des atomes dans la supercellule et à mesurer les variations de l'énergie qui en résultent afin d'accéder aux constantes de force à partir desquelles on calcule les modes de vibrations des phonons. Les courbes de dispersion du composé  $\text{RbSnO}_3$  suivant les directions (R- $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ ) ne contiennent pas des modes imaginaires, toutes les fréquences observées sont positives indiquant ainsi la stabilité dynamique du composé (Figure III.3).



**Figure III.3:** Courbes de dispersion des phonons et de densité d'états du composé  $\text{RbSnO}_3$

### III.5 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques d'un matériau sont essentielles à connaître, car elles offrent des informations précieuses sur son comportement mécanique et dynamique, ainsi que sur son anisotropie et sa rigidité.

Un monocristal de structure cubique possède trois constantes élastiques indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .

Les constantes élastiques sont obtenues des courbes énergie-déformation.  $C_{11}$  est lié à la résistance du composé, suite à l'application d'une contrainte selon les directions [100] [28]; par contre,  $C_{44}$  est la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée aux plans (100) dans la direction [010]. La combinaison de  $C_{12}$  avec d'autres paramètres élastique donne accès à des informations complémentaires sur le comportement élastique des systèmes cubiques. Ainsi, trois équations sont nécessaires pour avoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .

Equation 1: sert au calcul du module de compressibilité B.

$$B = (1/3)(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{III.4}$$

Equation 2:

C'est un tenseur de contraintes tétragonal à volume constant, il permet le calcul de  $C_{11}$ -  $C_{12}$  :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta)^2} - 1 \end{pmatrix} \quad \text{III.5}$$

$\delta$  : Contrainte appliquée.

L'énergie totale est la suivante:

$$E = E(0) + 3(C_{11} - C_{12})v_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad \text{III.6}$$

$E(0)$  et  $v_0$  sont respectivement l'énergie et le volume du cristal quand la contrainte est supprimée.

Equation 3:

C'est un tenseur de contraintes rhomboédriques à volume constant, il permet de calculer  $C_{44}$ , son expression est la suivante :

$$\varepsilon = \frac{\delta}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{III.7}$$

Cela modifie l'énergie totale comme suit :

$$E = E(0) - \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})v_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad \text{III.8}$$

L'analyse des propriétés élastiques de la pérovskite cubique ferromagnétique  $\text{RbSnO}_3$  est faite à l'aide de la méthode IRelast, intégrée dans le logiciel WIEN2k. Vu que le composé étudié est de symétrie cubique, la description complète du comportement élastique du matériau nécessite seulement la connaissance des trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  à partir desquelles on peut connaître la stabilité du matériau via les critères de Born [29,23] qui s'expriment comme suit:

$$(C_{11} > 0), (C_{12} > 0), C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, \text{ and } C_{44} > 0.$$

Le Tableau III.3 présente les valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  du composé  $\text{RbSnO}_3$ . Ces constantes étant toutes positives et satisfaisant les critères de stabilité de Born, on peut en conclure que  $\text{RbSnO}_3$  est mécaniquement stable.

Notant que  $C_{11}$  est supérieure à  $C_{44}$  pour  $\text{RbSnO}_3$ , cela indique que ce composé possède une résistance à la déformation par cisaillement plus faible qu'à la résistance à la compression unidirectionnelle.

La recherche bibliographique sur d'éventuelles études mécaniques expérimentales et théoriques concernant le composé  $\text{RbSnO}_3$  dans sa phase ferromagnétique n'a pas donné de résultats. De tels résultats auraient pu nous aider afin de situer les nôtres.

**Tableau III.3:** Valeurs des constantes élastiques de la pérovskite  $\text{RbSnO}_3$  calculées via IRelast.

	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)
<b>Constantes élastiques</b>	201.365	58.452	51.177

Le facteur d'anisotropie A, le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson  $\nu$  et le rapport de Pugh B/G, sont obtenus via les équations ci-dessous [30–32] :

L'anisotropie élastique (A) est un paramètre important à connaître, il indique la possibilité d'introduire des microfissures dans un matériau. La valeur de (A) d'un matériau

isotrope est égal à l'unité ( $A=1$ ), quand elle est différente de 1, on dit qu'il est anisotrope. La déviation par rapport à la valeur mesure le degré d'anisotropie élastique du matériau. Quand  $A$  est plus petit que l'unité, le matériau présente une rigidité selon la direction  $\langle 100 \rangle$  et quand il est plus grand que l'unité, on dit alors qu'il est plus rigide dans la direction diagonale  $\langle 111 \rangle$  [33].

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad \text{III.9}$$

$B$  et  $G$  sont donnés par les équations III.10 et III.11. :

$$B = (1/3)(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{III.10}$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad \text{III.11}$$

Module de cisaillement de Voigt ( $G_V$ ) ;

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

Module de cisaillement de Reuss ( $G_R$ ) ;

$$G_R = \frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{5} \quad \text{III.13}$$

$E$  est le rapport entre la contrainte et la déformation, il renseigne sur la rigidité d'un matériau, il est donné par l'équation III.14.

$$E = \frac{9GB}{(3B + G)} \quad \text{III.14}$$

(v) renseigne sur la fragilité et la ductilité des matériaux."

$$v = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad \text{III.15}$$

Les valeurs calculées de ces paramètres sont données dans le tableau III.4 ci-dessous.

**Tableau III.4:** Valeurs de A, B, G, E,  $\nu$  et B/G de la pérovskite RbSnO<sub>3</sub>.

	<b>A(GPa)</b>	<b>B(GPa)</b>	<b>G(GPa)</b>	<b>E(GPa)</b>	<b><math>\nu</math> (GPa)</b>	<b>B/G</b>
<b>Modulus (GPa)</b>	0.716	106.090	48.274	170.717	0.302	2.20

Une lecture des valeurs du tableau III.4 indique clairement l'anisotropie de RbSnO<sub>3</sub> ( $A < 1$ ) et sa forte rigidité selon la direction  $\langle 100 \rangle$ .

La valeur calculée de B est presque la même que celle trouvée via les propriétés structurales en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan, l'écart entre les deux valeurs est de 1,06 correspondant à une erreur relative d'environ 1 %.

Le composé RbSnO<sub>3</sub> a un module de Young de 170.717 GPa, cette valeur indique sa rigidité.

B/G évalue la fragilité ou la ductilité d'un matériau [34, 35], quand il est inférieur à 1.75 cela indique sa fragilité, et quand il est supérieur à 1.75 on dit qu'il est ductile. Pour notre composé, on a  $B/G=2.20$ , indiquant sa ductilité.

( $\nu$ ) renseigne sur la nature des forces de liaison. Dans les composés covalents sa valeur vaut 0.1; elle vaut 0.25 et 0.33 pour les matériaux ioniques et métalliques respectivement [36]. Pour RbSnO<sub>3</sub>, la valeur de  $\nu$  vaut 0.302, elle est située dans l'intervalle 0.25 à 0.33, elle indique que le composé possède à la fois des propriétés métalliques et ioniques. La Figure III.4(a) montre l'isotropie du module de compressibilité B de RbSnO<sub>3</sub> dans sa structure cubique. B est représenté dans un espace tridimensionnel, et son isotropie est manifestée par sa forme sphérique. En revanche, les paramètres G et E montrent une déviation par rapport à la géométrie sphérique, indiquant leur anisotropie (Figures III. 4(b) et III.4(c)).

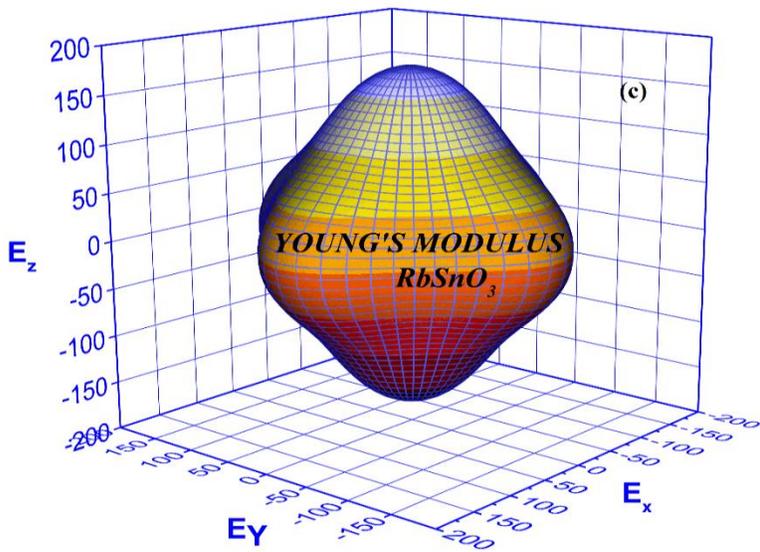
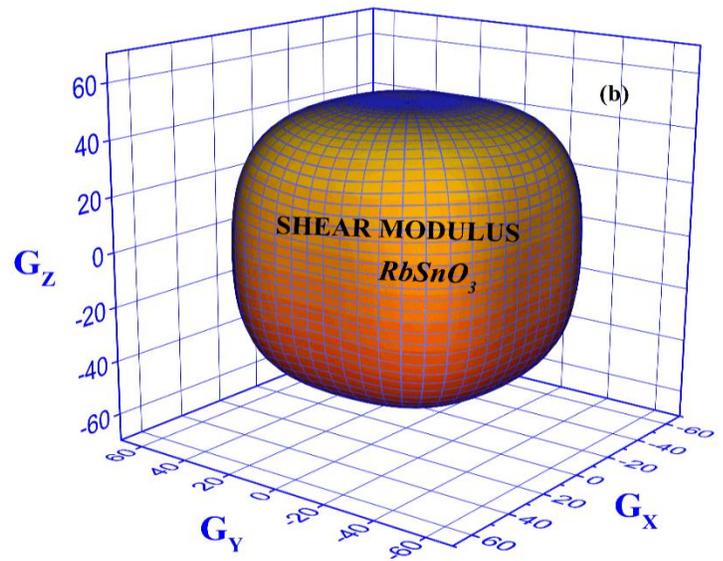
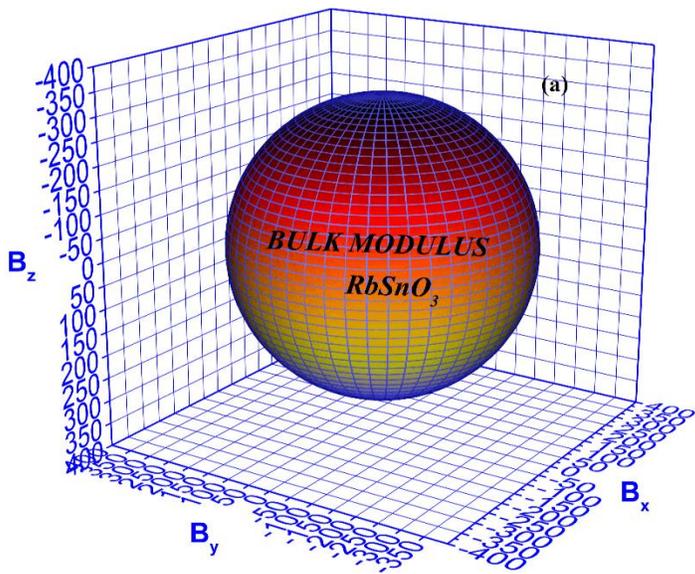


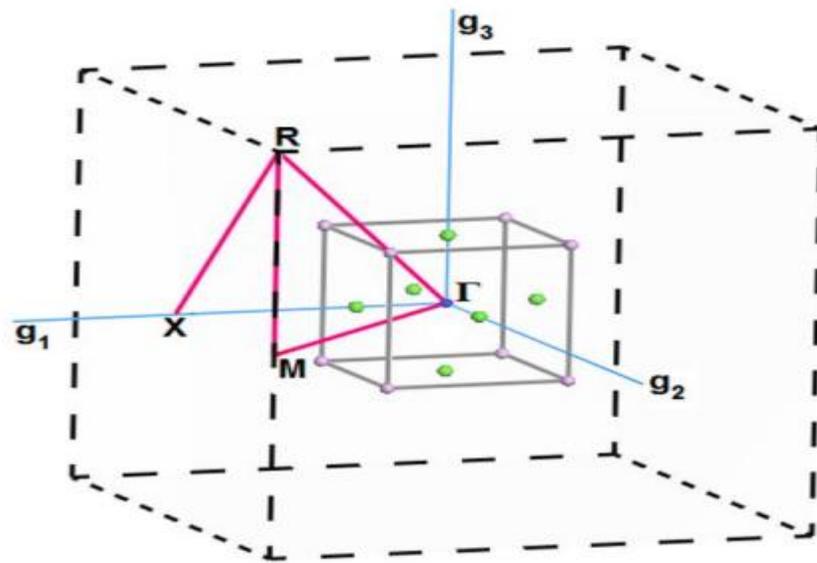
Figure III.4: Représentation 3D des modules B, G, et E de  $RbSnO_3$

### III.6 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques sont analysées à partir des bandes d'énergie et des courbes de densité d'états (DOS) qui définissent l'état d'un solide: conducteur, semi-conducteur, semi-métallique ou isolant.

#### III.6.1 Structure de bandes d'énergie

Les bandes d'énergie sont obtenues des courbes d'énergie des électrons en fonction du vecteur d'onde  $k$  dans la zone de Brillouin (ZB).

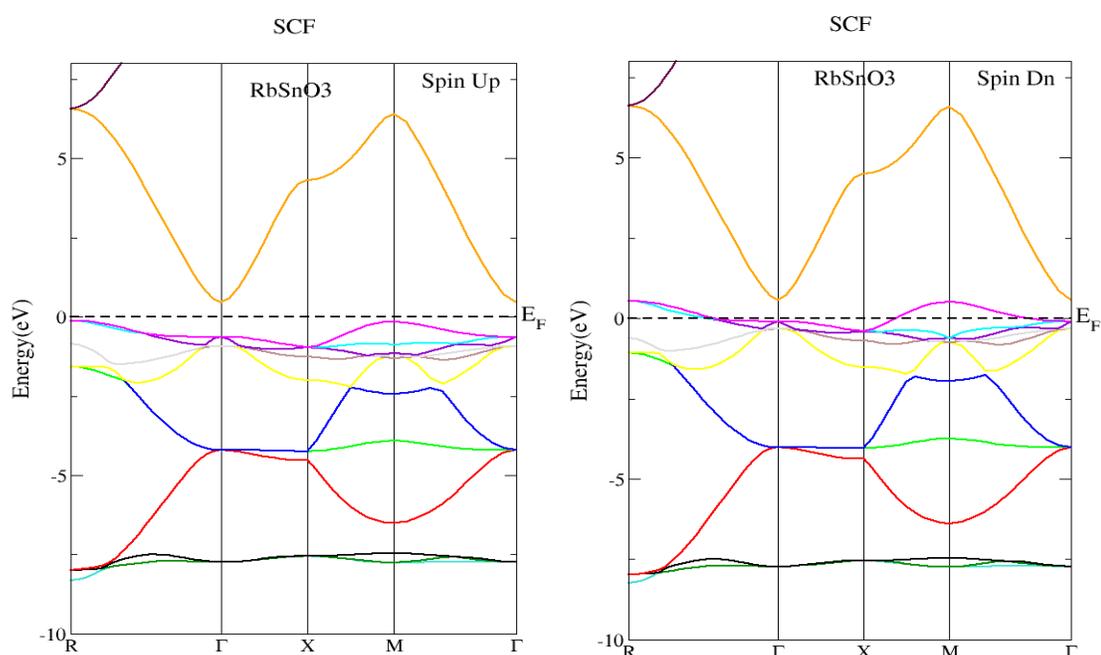


**Figure III.5:** Schéma illustrant la (ZB) d'un réseau cubique simple de groupe d'espace ( $Pm\bar{3}m$ ) ( $g_1$ ,  $g_2$  et  $g_3$  désignent les vecteurs du réseau réciproque).

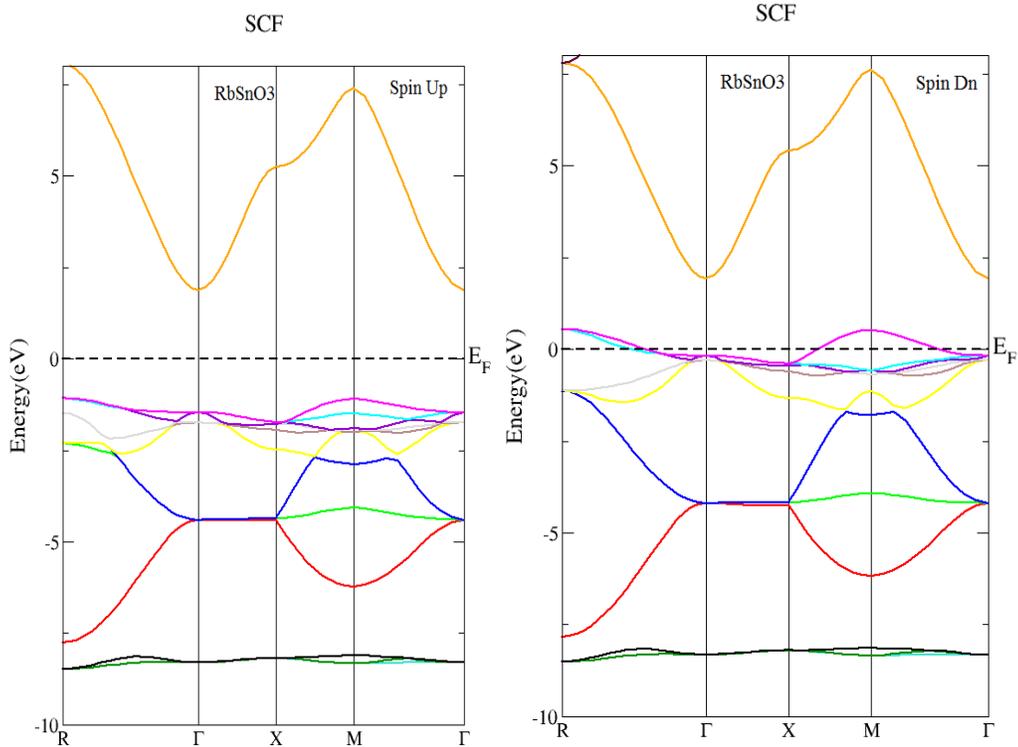
La représentation de ZB se limite aux directions de hautes symétries et correspond au volume de la maille de Wigner-Seitz.

Cette structure contient les bandes BC, BV et Eg (Eg est la largeur de la bande interdite qui sépare les bandes BC et BV et un rôle crucial sur les propriétés des solides).

Les bandes d'énergie en spin polarisé de  $\text{RbSnO}_3$  sont calculées entre -10 eV et 8 eV (Figures III.6 et III.7) par les approximations PBE-GGA et TB-mBJ en utilisant les paramètres de maille optimisés. L'utilisation de l'approche TB-mBJ repose sur le fait que de nombreux chercheurs ont montré que l'introduction du potentiel semi-local d'échange et de corrélation de Becke-Johnson (mBJ), ainsi que sa version modifiée par Tran et Blaha (TB-mBJ), donne des résultats meilleurs du gap énergétique par rapport à la GGA, qui le sous-estime considérablement de 50 % [37, 38].



**Figure III.6:** Bandes d'énergie en spin polarisé de  $\text{RbSnO}_3$ , calculées via l'approche PBE-GGA.



**Figure III.7:** Bandes d'énergie en spin polarisé de RbSnO<sub>3</sub>, calculées par la méthode TB-mBJ.

Les résultats réalisés via les deux approches (figures III.6 et III.7) affichent un comportement identique de RbSnO<sub>3</sub>. Dans le canal des spin-up, le composé est un semi-conducteur avec un gap indirect dans la direction M- $\Gamma$ . Dans le canal des spin-down, RbSnO<sub>3</sub> est un métal à cause de l'existence d'états électroniques au niveau de Fermi ( $E_F$ ). Par conséquent, RbSnO<sub>3</sub> est un demi-métal ferromagnétique caractérisé par une polarisation de (100 %) au niveau de Fermi( $E_F$ ).

Il est à signaler que l'approche mBJ a provoqué un élargissement de la bande interdite où la valeur est passée de 0.59 eV (PBE-GGA) à 2.71 eV (TB-mBJ). Dans le canal des spins minoritaires (spins down), on observe un franchissement du niveau de Fermi par des bandes d'énergie signalant le comportement métallique du composé.

Le Tableau III.5 résume les valeurs de la bande interdite ( $E_g$ ) et du gap demi-métallique ( $E_{HM}$ ) du composé RbSnO<sub>3</sub> prédites par les approches PBE-GGA et TB-mBJ.

Rappelons que ( $E_{HM}$ ) est défini comme étant la valeur la plus petite des deux valeurs,  $|E_F - E_{VMB}|$  et  $|E_F - E_{CMB}|$  [39], où  $E_{VMB}$  et  $E_{CMB}$  sont les énergies respectives désignant le haut de la (BV) et le bas de la (BC), soit :

$$E_{HM_{gap}} = \min (|E_F - E_{VMB}|, |E_F - E_{CMB}|) \quad \text{III.16}$$

Etant donné que le maximum de la BV est plus proche de  $E_F$  que le minimum de la BC, on a donc  $E_{HM} = |E_F - E_{VMB}|$

Les résultats du Tableau III.5 montrent une amélioration de la bande interdite qui se déplace de l'infrarouge vers le visible et ceci est dû à l'application de l'approche TB-mBJ.

**Tableau III.5:** Valeurs des énergies  $E_g$  et  $E_{HM}$  du composé  $RbSnO_3$ , calculées à l'aide des approches PBE-GGA et PBE-mBJ.

RbSnO <sub>3</sub> Perovskite	Gap (eV)			$E_{HM}$ (eV)
	Spin Up		Spin Dn	
PBE-GGA	M - $\Gamma$	0.59	Métallique	0.14
TB-Mbj	M - $\Gamma$	2.71	Métallique	1.09

### III.6.2 Densité des états

Pour bien comprendre les propriétés électroniques, il est essentiel d'analyser les courbes de densité d'états électroniques (DOS), ces courbes donnent la distribution des électrons dans les bandes d'énergie d'un composé.

Les courbes des densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) de  $RbSnO_3$ , enregistrées dans l'intervalle allant de -10 eV à 15 eV (Figures III.8 et III.9), ont été calculées en utilisant les méthodes PBE-GGA et TB mBJ.

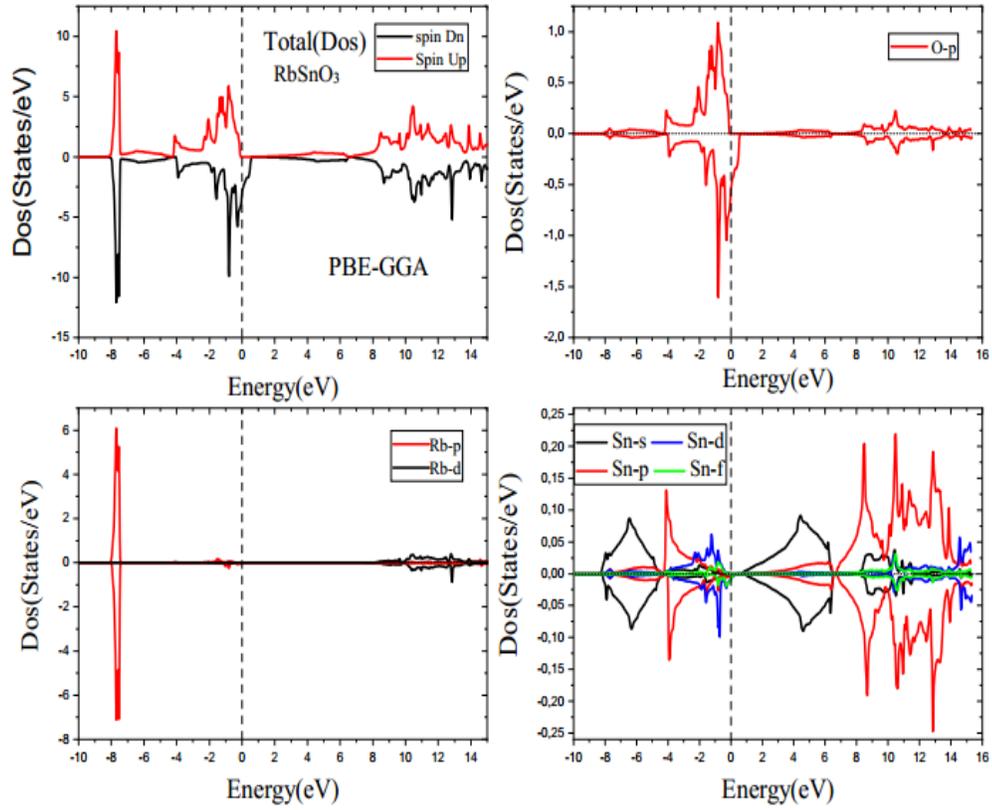
Les courbes (TDOS) montrent bien le caractère demi-métallique de  $RbSnO_3$ , ce résultat est le même que celui rencontré sur les courbes de bandes d'énergie.

Dans le canal spin-down (Figures III.8 et III. 9), on note une importante hybridation entre les états O-p et d-Sn de faible densité à proximité de  $E_F$ , elle est à l'origine de la demi-métallicité de  $RbSnO_3$ .

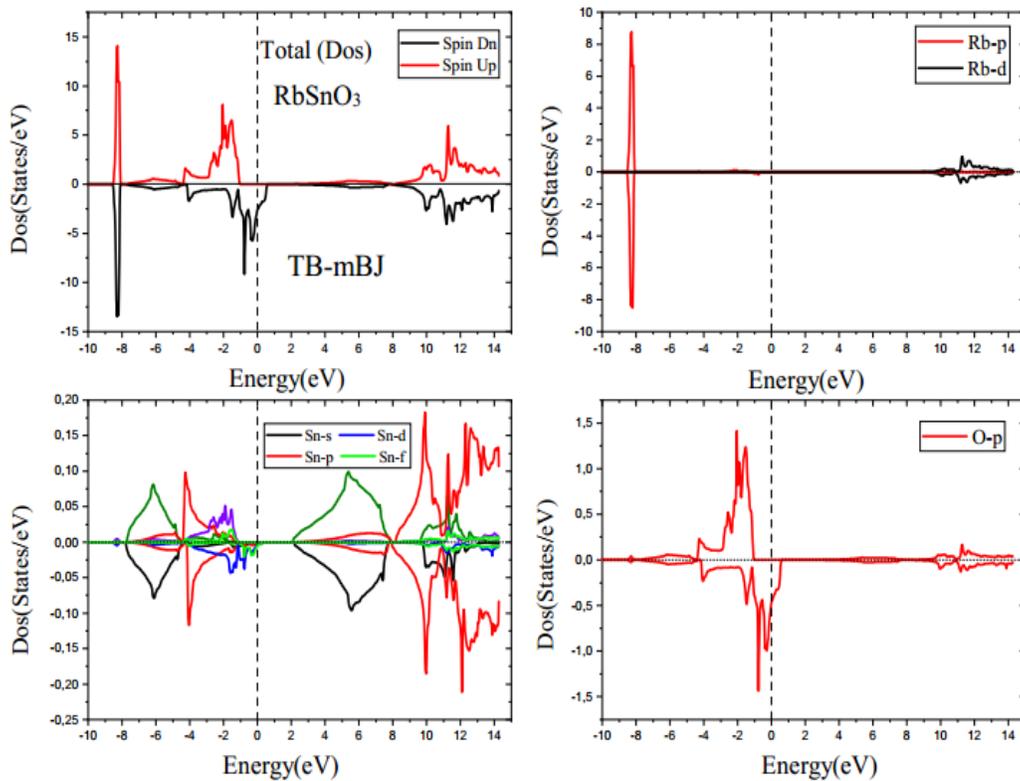
L'asymétrie de la densité des états O-p aux alentours de  $E_F$  dans les canaux de spin-up et spin-down donne un moment magnétique total non nul, ce qui affecte le caractère ferromagnétique au composé.

Le canal des spins-Up est peuplé par différentes espèces électroniques, cette partie peut être scindée en quatre régions qu'on désigne par BV1, BV2, BC1, BC2:

- La 1<sup>ère</sup> région (BV1) est comprise entre -10 eV et -4.34 eV, elle renferme principalement les états Rb-p et une faible contribution des états Sn-s.
- La 2<sup>ème</sup> région (BV2) correspond à l'intervalle énergétique entre -4.34 eV et 0 eV, elle renferme les états O-p et les états Sn-p et Sn-d en quantité modérée.
- La partie (BC1) entre 0 et 6.69 eV, contient en majorité les états Sn-s
- La zone correspondant à l'intervalle 6.69 eV à 15 eV, est en grande partie représentée par les états O-p et les états Sn-d ainsi que par les états Sn-s, en faible quantité.



**Figure III.8:** Courbes des densités d'états électroniques du composé RbSnO<sub>3</sub>, calculées par l'approche PBE-GGA.



**Figure III.9:** Courbes des densités d'états électroniques du composé  $\text{RbSnO}_3$ , estimées par l'approximation TB-mBJ.

### III.7 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des solides résultent des courants électriques à l'échelle microscopique. Deux types de mouvements sont à l'origine de cette propriété: le mouvement orbital qui décrit la rotation des électrons autour du noyau et le mouvement de spin, qui décrit la rotation des électrons sur eux-mêmes. Il est toujours essentiel d'avoir une idée claire sur les moments magnétiques dans un composé, à savoir le moment total et les moments partiels sur les sites atomiques, comme il est aussi important d'avoir une idée sur la répartition de la densité de spin sur le site de chaque élément constituant le composé.

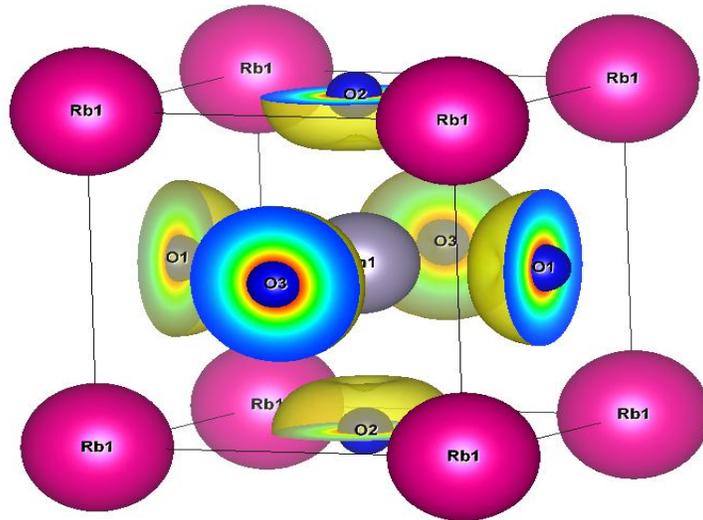
Les valeurs du moment magnétique total de  $\text{RbSnO}_3$ , des atomes Rb, Sn et O et de l'espace interstitiel, calculées par les approches PBE- GGA et TB-mBJ, sont présentées dans le tableau III.6

Le moment magnétique total de  $\text{RbSnO}_3$  vaut  $1 \mu\text{B}$ , il confirme sa nature demi-métallique et provient majoritairement des états p-O et de l'espace interstitiel, en plus de faibles contributions dues aux atomes Rb et Sn.

**Tableau III.6:** Moments magnétiques de :  $\text{RbSnO}_3$ , Rb, Sn, O et de l'espace interstitiel, estimés par les approximations PBE- GGA et TB-mBJ.

Matériau	Approximation	$M_{int}(\mu\text{B})$	$M_{Rb}(\mu\text{B})$	$M_{Sn}(\mu\text{B})$	$M_O(\mu\text{B})$	$M_{tot}(\mu\text{B})$
<b>RbSnO<sub>3</sub></b>	PBE-GGA	0.31249	-0.00092	-0.01274	0.23376	1.00012
	TB-mBJ	0.09051	-0.00013	-0.02726	0.31231	1.00006

La densité de spin (Figure III.10), donne des informations sur les propriétés magnétiques et montre principalement la densité de spin sur les sites atomiques constituant le matériau pérovskite. L'analyse de cette figure révèle que les iso-surfaces bleues, indicatives d'une densité de spin positive, attribue le comportement ferromagnétique aux atomes d'oxygène, la densité de spin autour de Rb et Sn est absente. Cet aspect observé sur les figures est un indicateur de transfert de charge des atomes Rb et Sn vers l'atome O, vu son importante électronégativité



**Figure III.10:** Densité de spin dans le composé RbSnO<sub>3</sub>

## III.8 Propriétés optiques

### III.8.1 Fonction diélectrique

La constante diélectrique décrit les propriétés optiques d'un matériau, elle constitue la réponse de ce dernier lorsqu'il est éclairé par une radiation électromagnétique. L'énergie absorbée par les électrons de valence provoque diverses transitions électroniques de types intrabandes et interbandes.

La fonction diélectrique complexe s'écrit sous la forme suivante ;

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{\varepsilon}_1(\boldsymbol{\omega}) + i\boldsymbol{\varepsilon}_2(\boldsymbol{\omega}) \quad \text{III.17}$$

$\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire de cette grandeur.  $\varepsilon_2$  informe sur l'absorption du milieu où se propage l'onde et elle est liée aux bandes d'énergie du solide et  $\varepsilon_1$  est liée à la polarisation du milieu.

$\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  sont données par les relations de Kramers-Kronig [40], elles s'écrivent comme suit :

$$\begin{cases} \epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \\ \epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \end{cases} \quad \text{III.18}$$

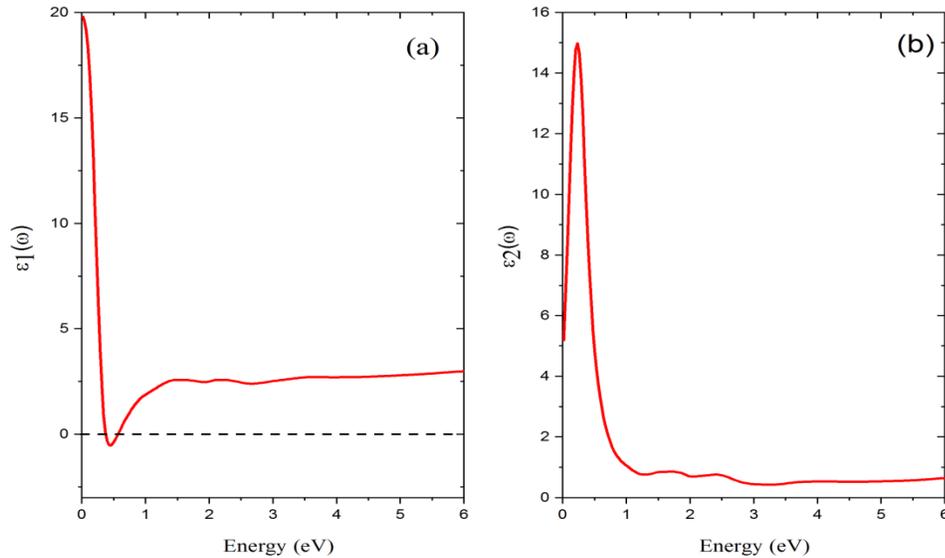
Où:

$\omega$  : Fréquence de l'onde électromagnétique ,

P : Partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Les propriétés optiques de RbSnO<sub>3</sub> sont calculées via l'approximation TB-mBJ dans la gamme d'énergie allant de 0 à 6 eV.

$\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  du composé demi-métallique RbSnO<sub>3</sub> sont représentées sur la Figure III.11.



**Figure III.11:**  $\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  du composé RbSnO<sub>3</sub>, représentées entre 0 et 6 eV.

L'aspect général de  $\varepsilon_2(\omega)$  répond au modèle de Lorentz généralisé. Le pic centré autour de 0.5 eV est un pic de Lorentz et met en jeu les transitions électroniques entre les états O-p dans la BV et les états Sn-f dans la BC (Figure III.11 (b)).

Aux basses énergies ( $E < 1$  eV),  $\varepsilon_1$  croît quand l'énergie de l'onde diminue et arrive aux plus grandes valeurs en s'approchant du zéro des énergies ; cependant, cette amplitude diminue à haute énergie.  $\varepsilon_1$  est négatif sur une très étroite gamme d'énergie, entre 0.36 eV et 0.58 eV, indiquant le comportement métallique du composé et son pouvoir à réfléchir la lumière incidente. Sur l'intervalle 1 à 6 eV,  $\varepsilon_1$  est positif. La valeur statique de  $\varepsilon_1$  du composé RbSnO<sub>3</sub> est déterminée à énergie nulle ( $\omega=0$ ) et vaut  $\varepsilon_1(0) = 20$  (Figure III.11 (a)).

### III.8.2 Indices de réfraction $n(\omega)$ et d'extinction $k(\omega)$

La constante diélectrique complexe  $\varepsilon$  et l'indice de réfraction complexe  $N$  sont liés par le système d'équations ci-dessous :

$$\begin{cases} \varepsilon = N^2 \\ N = n + ik \end{cases} \quad \text{III.19}$$

$\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  s'écrivent en fonction de  $n$  et  $k$  comme suit :

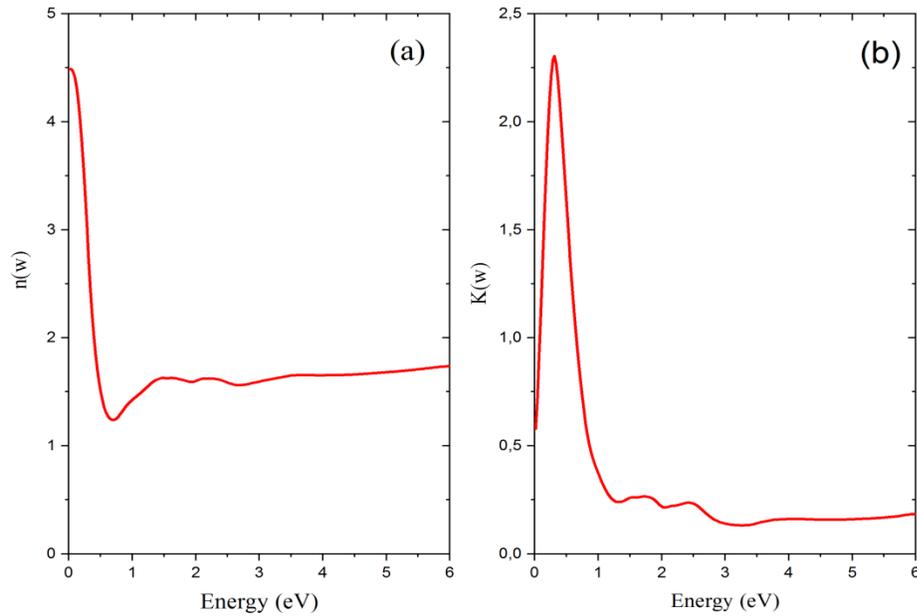
$$\begin{cases} \varepsilon_1 = n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 = 2nk \end{cases} \quad \text{III.20}$$

Inversement,  $n$  et  $k$  s'écrivent en fonction de  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  comme suit :

$$\begin{cases} n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \\ k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_2(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad \text{III.21}$$

$n(\omega)$  est lié à la vitesse à laquelle un rayonnement monochromatique se propage à travers une substance et le coefficient d'extinction mesure sa capacité à atténuer les ondes électromagnétiques.

La figure III.12 contient les courbes (a)  $n(\omega)$  et (b)  $k(\omega)$  du composé  $\text{RbSnO}_3$ . Les calculs sont effectués via l'approximation TB-mBJ dans l'intervalle entre 0 et 6 eV.



**Figure III.12:** Indices de réfraction (a) et d'extinction (b) du composé  $\text{RbSnO}_3$ , calculés entre 0 et 6 eV.

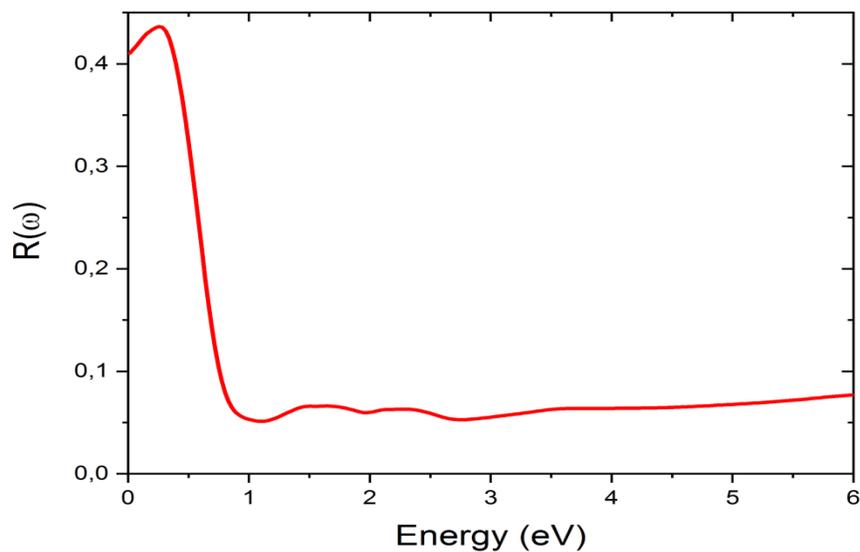
Entre 0 et 1 eV, la valeur de  $n(\omega)$  est très importante. Sur le reste de l'intervalle exploré, entre 1 eV et 6 eV, les valeurs de  $n$  varient entre 1.43 et 1.73, interprétant que le milieu est dispersif. La valeur statique  $n(0)$  de  $\text{RbSnO}_3$  vaut 4.48, elle est nettement supérieure à 1. La courbe de  $K(\omega)$  présente plusieurs pics, le plus intense est situé à 0.31 eV et son profil ressemble à celui de la fonction  $\epsilon_2$ . Une importante absorption est observée dans l'intervalle entre 1.72 eV et 2.62 eV.

### III.8.3 La Réflectivité

La réflectivité d'un solide représente l'énergie réfléchie par son interface, son expression est donnée par l'équation III.22 ci-dessous, appelée aussi formule de Fresnel :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad \text{III.22}$$

La courbe  $R(\omega)$  de  $\text{RbSnO}_3$  est tracée entre 0 et 6 eV (figure III.13). Quand l'énergie est nulle ( $E=0$ ), on a  $R(0) = 41.04\%$  et quand  $E=0.25$  eV, on obtient un maximum égal à  $43,62\%$ . Au-delà de 0,5 eV, la réflectivité diminue fortement et continue à décroître pour atteindre la valeur approximative 0.08 à 6 eV.



**Figure III.13:** Réflectivité du composé  $\text{RbSnO}_3$ , calculée entre 0 et 6 eV

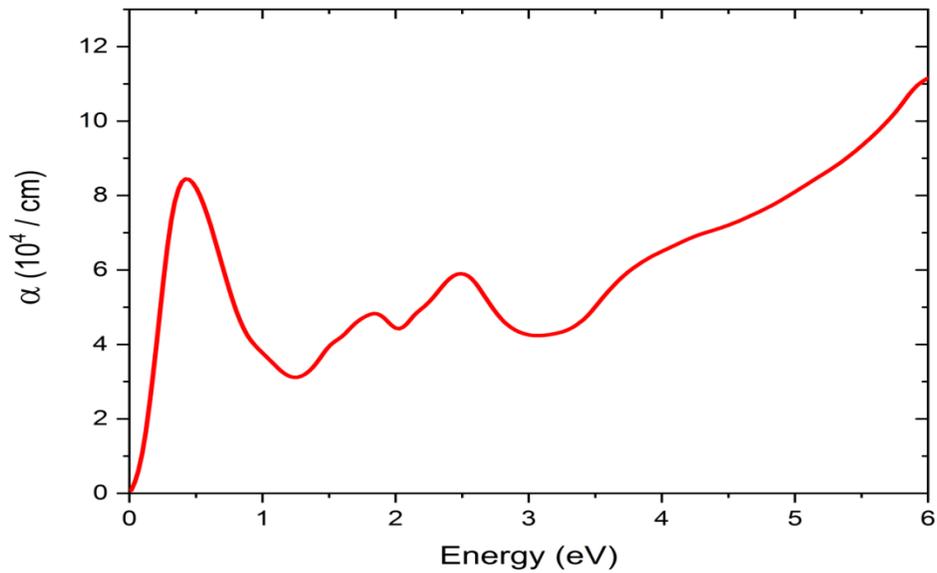
### III.8.4 Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  d'un solide interprète son énergie absorbée lorsqu'il est éclairé par un rayonnement électromagnétique, il est proportionnel à l'indice d'extinction du solide et inversement proportionnel à la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Soit :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad \text{III.23}$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde.

La figure III.14, représente  $\alpha(\omega)$  de  $\text{RbSnO}_3$  entre 0 et 6 eV. Un pic d'absorption est observé dans la région infrarouge de valeur égale à  $4.44 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Deux autres pics apparaissent dans la région visible, avec des maxima de  $4.82 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  et  $5.88 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  aux énergies respectives 1.83 eV et 2.46 eV.  $\alpha(\omega)$  présente une valeur significative dans l'ultraviolet, notamment entre 3 et 6 eV. Autour de 6 eV, la valeur maximale atteint environ  $11.15 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Ces résultats démontrent l'adéquation du matériau pour une utilisation en optoélectronique.



**Figure III.14:** Coefficient d'absorption de RbSnO<sub>3</sub>, calculé entre 0 et 6 eV.

### III.8.5 Conductivité optique ( $\sigma(\omega)$ )

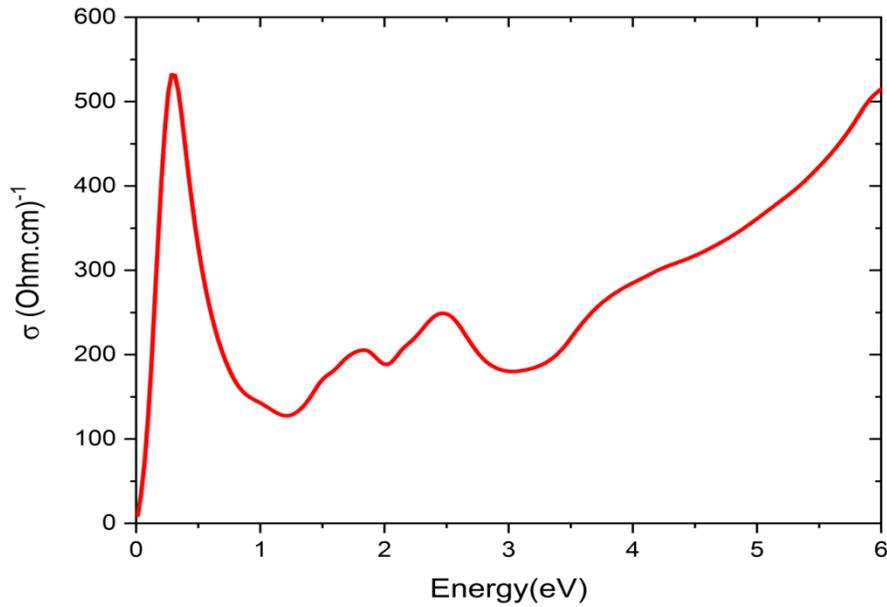
Lorsqu'un matériau absorbe des photons, les électrons passent de la BV vers la BC et suite à ça, des pics apparaissent sur les spectres  $\sigma(\omega)$ .

Cette grandeur physique est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi c \epsilon_2(\omega)}{\lambda} \quad \text{III.24}$$

Où  $c$  ; la vitesse de la lumière

La courbe  $\sigma(\omega)$  contient des pics entre 0 et 6 eV, le plus intense étant situé à 0.31 eV. Dans la région du spectre visible, RbSnO<sub>3</sub> présente des valeurs relativement élevées de la conductivité optique, atteignant 249.062 (ohm.cm)<sup>-1</sup> à 2.46 eV (Figure III.15), le pic le plus intense est situé dans l'infrarouge.



**Figure III.15:** Courbe de conductivité optique du composé  $\text{RbSnO}_3$ , représentée dans l'intervalle compris entre 0 et 6 eV.

### III.9 Propriétés Thermoélectriques

Les matériaux présentant des propriétés thermoélectriques sont d'un grand intérêt en raison de leur capacité à convertir l'énergie thermique en énergie électrique. Dans ce contexte, et en raison du faible gap énergétique du composé  $\text{RbSnO}_3$ , nous avons étudié ses propriétés thermoélectriques conformément à la théorie de transport de Boltzmann. Les calculs sont faits dans un contexte qui suppose un temps de relaxation constant ( $\tau = 10^{-14}$  s) [41]. Le code de calcul utilisé est appelé « BoltzTraP1 ». Nous avons évalué le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ), la conductivité thermique électronique ( $\kappa/\tau$ ) et le facteur de mérite (ZT) de  $\text{RbSnO}_3$ .

Les figures (III.16 - III.19) présentent les grandeurs thermoélectriques (S), ( $\sigma/\tau$ ), ( $\kappa/\tau$ ) et (ZT). Les calculs sont effectués dans les deux canaux de spins, majoritaires (up) et

minoritaires (down) en fonction du potentiel chimique ( $\mu - E_F$ ) dans la plage allant de  $-2$  à  $2$  eV, aux températures 300 K, 600 K, 900 K et 1200 K.

### III.9.1 Coefficient de Seebeck

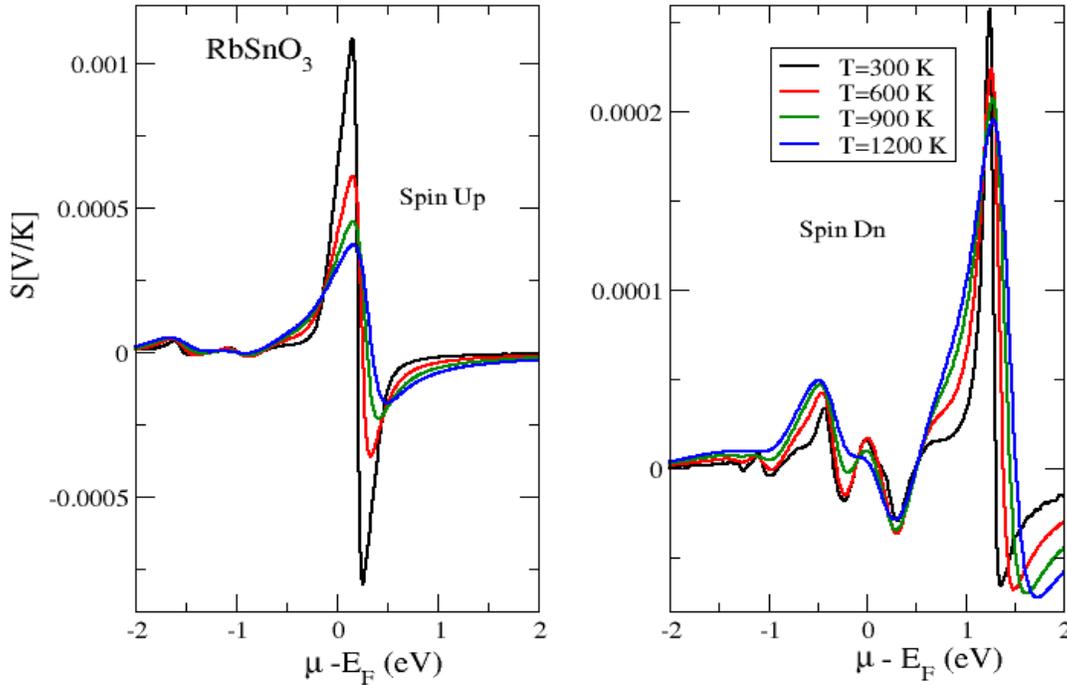
La différence de potentiel  $\Delta V$  relevée à la frontière de deux matériaux soumis à un gradient de température  $\Delta T$  est désignée par l'effet Seebeck  $S_{AB}$ . Cette mesure évalue l'efficacité thermoélectrique d'un matériau.

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad \text{III.25}$$

où  $S_{AB}$  est la différence entre les coefficients Seebeck absolus des matériaux A et B défini par :

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad \text{III.26}$$

La Figure III.16 donne la variation de  $(S)$  de  $\text{RbSnO}_3$  en fonction du potentiel chimique. Les calculs sont faits dans la fourchette  $-2 \text{ eV}$  à  $+2 \text{ eV}$ , à différentes températures ( $300 \text{ K}$ ,  $600 \text{ K}$ ,  $900 \text{ K}$  et  $1200 \text{ K}$ ).



**Figure III.16:** Coefficient  $(S)$  de  $\text{RbSnO}_3$  en fonction du potentiel chimique, calculé aux températures  $T = 300 \text{ K}$ ,  $600 \text{ K}$ ,  $900 \text{ K}$  et  $1200 \text{ K}$ .

Le calcul est réalisé dans le canal de spin majoritaire, où le composé se comporte comme un semi-conducteur, ainsi que dans le canal de spin minoritaire, où il se comporte comme un métal. La variation de cette grandeur physique importante est spectaculaire. Dans le canal des spins majoritaires (spin up), un pic est observé dans la région de type n entre  $0 \text{ eV}$  et  $2 \text{ eV}$ , son intensité et sa position sont sensibles à la température. En effet, un gradient de température affaiblit l'intensité du pic et le déplace vers les grandes valeurs du potentiel chimique. Dans le canal spin down, correspondant au comportement métallique du composé, nous distinguons deux régions : la première, entre  $-2 \text{ eV}$  et  $0 \text{ eV}$ , elle contient un pic au voisinage de l'énergie  $-0.5 \text{ eV}$ , et la deuxième, entre  $0 \text{ eV}$  et  $2 \text{ eV}$ , affiche un pic intense

centré autour de 1.25 eV. Ces deux pics n'ont pas la même sensibilité avec la variation de la température où, en effet, l'intensité du premier (-0,5 eV) augmente et celle du deuxième (1.25 eV) diminue avec la température.

### III.9.2 Conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ )

$\sigma/\tau$  (appelée aussi conductance spécifique), indique le pouvoir de conduction d'un matériau. Cette propriété intrinsèque évalue l'aptitude d'un matériau à faciliter le déplacement libre des charges électriques. Il est donné par l'équation suivante :

$$\sigma = ne\mu \quad \text{III.27}$$

Avec :

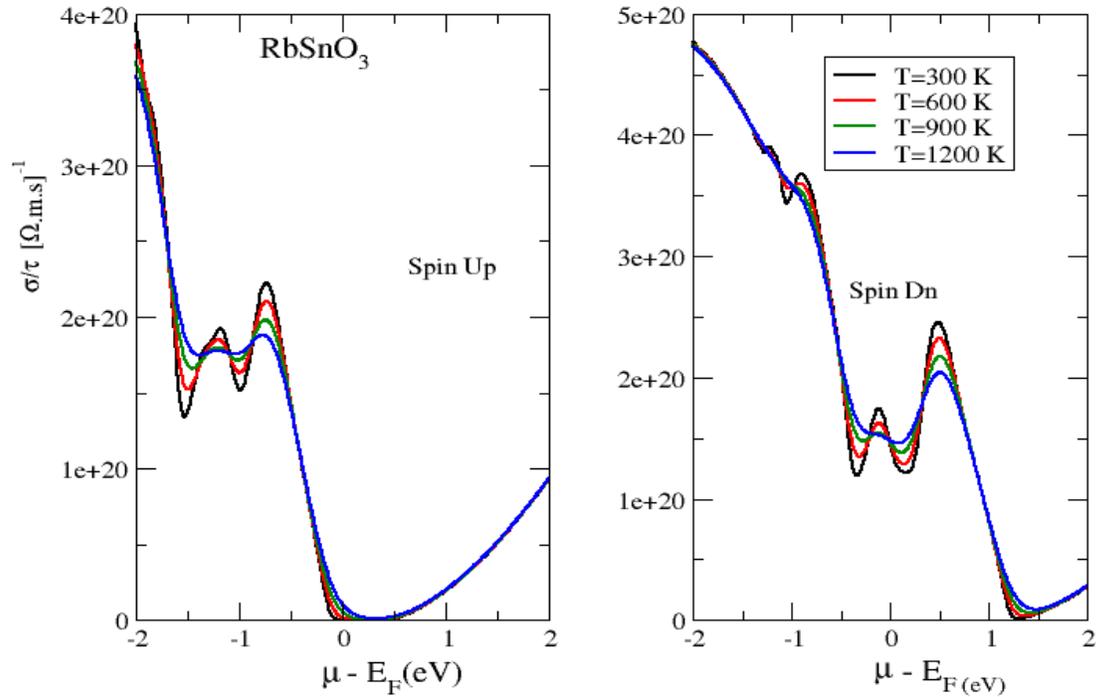
$\mu$  : est la mobilité des porteurs, qui varie en sens inverse de leur masse effective.

$n$  : est la concentration des porteurs libres dans le matériau.

Dans le canal spin-up (Figure.III.17), ( $\sigma/\tau$ ) ne montre aucun pic pour  $\mu < E_F$ . En revanche (pour  $\mu > E_F$ ), deux pics apparaissent aux énergies -1.18 eV et -0.73 eV, avec des valeurs respectives de  $1.92 \times 10^{20}$  et  $2.22 \times 10^{20} / \Omega\text{ms}$

Dans le canal spin-down, les régions n et p montrent des maximas de  $\sigma/\tau$  de valeurs égales à  $4.77 \times 10^{20}$  et  $2.44 \times 10^{20} / \Omega\text{ms}$  à -2 eV et 0.45 eV respectivement, ce canal exhibe

un comportement métallique du composé. Dans le canal des spins-up, on a un comportement semi-conducteur.



**Figure III.17:** Courbes de  $(\sigma/\tau)$  de  $\text{RbSnO}_3$  en fonction du potentiel chimique, calculées à 300 K, 600 K, 900 K et 1200 K.

### III.9.3 Conductivité thermique électronique ( $\kappa/\tau$ )

La conductivité thermique ( $\kappa$ ), indique le pouvoir d'un matériau à transférer la chaleur, elle contient deux parties:  $k_e$  (conductivité électronique) et  $k_l$  (conductivité thermique du réseau):

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_l$$

**III.28**

$\kappa_e$  est déterminée via le package Boltztrap1 à partir de la formule  $\kappa_e = LT\sigma$ , basée sur la loi de Wiedemann-Franz [42], où L représente le nombre de Lorentz. À l'inverse, la conductivité thermique du réseau  $\kappa_l$  s'obtient par la relation de Slack [43].

$$K_l = A \frac{\bar{M}\theta_D V^{\frac{1}{3}}}{\gamma^2 T n^{\frac{2}{3}}} \quad \text{III.29}$$

$\bar{M}$ ,  $\theta_D$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $n$  sont respectivement la masse atomique moyenne, la température de Debye, le volume de la maille, la température et le nombre d'atomes.

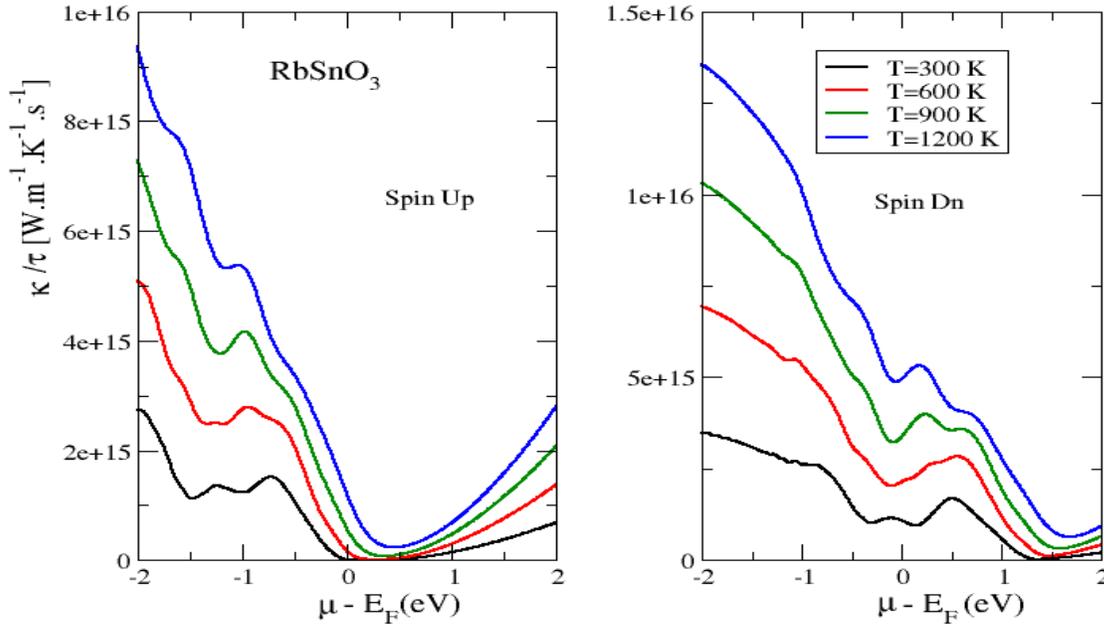
A est une constante dépendant du paramètre de Grüneisen, elle s'écrit comme suit:

$$A = \frac{2.43 \times 10^7}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}} \quad \text{III.30}$$

$\gamma$  est le paramètre de Grüneisen dont l'expression est la suivante [44] :

$$\gamma = \frac{9 - 12 \left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2}{2 + 4 \left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2} \quad \text{III.31}$$

Les courbes de la conductivité thermique électronique ( $\kappa/\tau$ ), illustrées en Figure III.18, montrent que cette propriété est fortement dépendante de la température dans les deux canaux de spin. Toutefois, les courbes  $\kappa/\tau$  baissent en amplitude quand la température s'élève. A  $E_F$ , les valeurs de  $\kappa/\tau$  dans le canal spin-down sont plus grandes que celles du canal des spins-up.



**Figure III.18:** Conductivité thermique électronique ( $\kappa/\tau$ ) en fonction du potentiel chimique du composé  $\text{RbSnO}_3$  à  $T = 300 \text{ K}$ ,  $600 \text{ K}$ ,  $900 \text{ K}$  et  $1200 \text{ K}$ .

### III.9.4 Facteur de mérite (ZT)

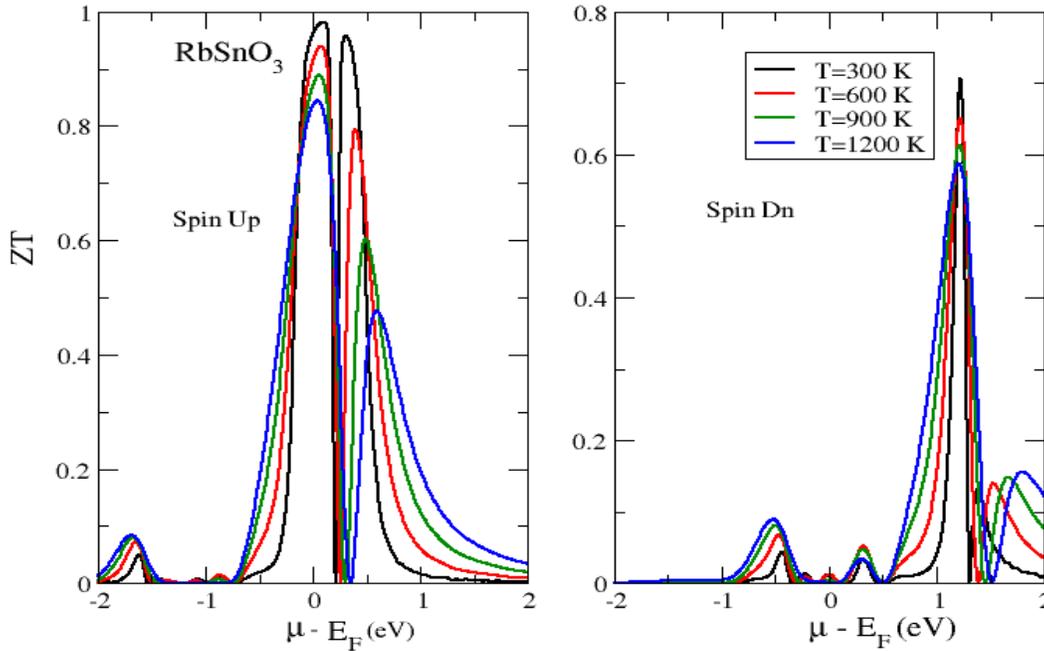
Pour un dispositif thermoélectrique, l'efficacité de chaque matériau peut être évaluée à l'aide du facteur de mérite (ZT), également appelé figure de mérite, sans dimension [45]. Une valeur de ZT égale ou supérieure à 1 indique un dispositif thermoélectrique performant [46, 47].

L'équation de ZT est la suivante :

$$ZT = \frac{\sigma TS^2}{k_e + k_l}$$

Tous les paramètres figurant dans l'expression de  $ZT$  ont été préalablement définis et leurs équations ont également été exprimées..

Le facteur  $ZT$  de  $\text{RbSnO}_3$  est tracé sur la Figure III.19 dans les deux canaux de spins (up et down), il est représenté entre  $-2$  eV et  $+2$  eV. Les valeurs les plus importantes relevées sur la courbe de  $ZT$  sont obtenues à la température ambiante :  $0.98$  pour  $\mu - E_F = 0.11$  eV dans la région de type n (spin up) et  $0.70$  pour  $\mu - E_F = 1.22$  eV dans la région de type n (spin down), ce qui indique la réponse thermoélectrique optimale de  $\text{RbSnO}_3$ .



**Figure III.19:** Courbes de  $ZT$  en fonction du potentiel chimique de  $\text{RbSnO}_3$  aux températures 300 K, 600 K, 900 K et 1200 K.

### III.10 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les propriétés structurales, élastiques, électronique, magnétiques optiques et thermoélectriques du composé  $\text{RbSnO}_3$ . Les calculs sont effectués en utilisant la méthode (FP-LAPW) avec les approches du gradient généralisé proposée par Perdew- BurkeErnzerhof (PBE-GGA) et de Tran-Blaha modifiée par Burke-Johnson (TB-mBJ), ces approches sont implémentées dans le code WIEN2k.

L'analyse des propriétés structurales a montré que  $\text{RbSnO}_3$  est stable dans la phase ferromagnétique. Les valeurs du facteur de tolérance et de l'énergie de formation de ce composé ont indiqué sa stabilité dans la structure cubique de symétrie  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . Les critères de Born, appliqués à  $\text{RbSnO}_3$ , ont confirmé sa stabilité mécanique, et les courbes de dispersion des phonons ont confirmé sa stabilité dynamique.

Les bandes d'énergie calculées en utilisant l'approximation PBE-GGA a mis en évidence la nature demi-métallique de  $\text{RbSnO}_3$ , un comportement métallique dans le canal spins-down et un comportement semi-conducteur avec une bande interdite indirecte dans la direction  $\text{M}\rightarrow\Gamma$  de valeur faible égale à 0.59 eV et ceci dans le canal des spins majoritaires. La faible valeur du gap énergétique obtenue par la méthode PBE-GGA nous a motivé à utiliser l'approximation TB-mBJ pour la corriger, nous avons finalement obtenu une valeur considérablement améliorée égale à 2.71 eV. Le moment magnétique total du composé est de  $1\mu\text{B}$ , il est dû aux états électroniques de type p de l'atome d'oxygène localisés aux alentours du niveau de Fermi.

Les propriétés optiques du composé ont mis en évidence une forte absorption dans la gamme des radiations ultraviolettes et un comportement métallique typique à des énergies très faibles.

L'étude des propriétés thermoélectriques a montré que la valeur  $ZT$  maximale du composé est obtenue à température ambiante dans la zone de type n de valeur égale à 0.98. Le composé  $\text{RbSnO}_3$  a des propriétés qui font de lui un candidat intéressant pour les applications en spintronique, en thermoélectricité et peut également être utilisé dans des dispositifs optiques dans la région de la lumière ultraviolette (UV).

## Références Bibliographiques

- [1] Prinz, G. A. (1998). Magnetolectronics. *Science*, 282(5394), 1660-1663. <https://doi.org/10.1126/science.282.5394.1660>
- [2] De Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen, P. V., & Buschow, K. H. J. (1983). New class of materials: Half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, 50(25), 2024. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>
- [3] Schwarz, K. (1986). CrO<sub>2</sub> predicted as a half-metallic ferromagnet. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 16(9), L211. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/16/9/002>
- [4] Ye, L. H., Freeman, A. J., & Delley, B. (2006). Half-metallic ferromagnetism in Cu-doped ZnO: Density functional calculations. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 73(3), 033203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.033203>
- [5] Saini, H. S., Singh, M., Reshak, A. H., & Kashyap, M. K. (2013). Variation of half metallicity and magnetism of Cd<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Z (Z = S, Se, and Te) DMS compounds on reducing dilute limit. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 331, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.10.044>
- [6] Liu, K. W., Tang, Y. D., Cong, C. X., Sum, T. C., Huan, A. C. H., Shen, Z. X., ... & Sun, H. D. (2009). Giant enhancement of top emission from ZnO thin film by nanopatterned Pt. *Applied Physics Letters*, 94(15), 151102. <https://doi.org/10.1063/1.3120277>
- [7] Wang, Q. J., et al. (2012). Magnetism mechanism in ZnO and ZnO doped with nonmagnetic elements X (X = Li, Mg, and Al): A first-principles study. *Applied Physics Letters*, 100(13), 132409. <https://doi.org/10.1063/1.3698096>
- [8] De Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. (1984). Half-metallic ferromagnets and their magneto-optical properties. *Journal of Applied Physics*, 55, 2151. <https://doi.org/10.1063/1.333593>
- [9] Parrey, K. A., et al. (2019). First principle studies on structure, magneto-electronic and elastic properties of photovoltaic semiconductor halide (RbGeI<sub>3</sub>) and ferromagnetic half

- metal oxide (RbDyO<sub>3</sub>). *Computational Condensed Matter*, 19, Article e00381. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2019.e00381>
- [10] Wadehra, N., et al. (2020). Planar Hall effect and anisotropic magnetoresistance in polar-polar interface of LaVO<sub>3</sub>-KTaO<sub>3</sub> with strong spin-orbit coupling. *Nature Communications*, 11(1), 874. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14689-z>
- [11] Kumar, N., et al. (2021). Observation of Shubnikov–de Haas oscillations, planar Hall effect, and anisotropic magnetoresistance at the conducting interface of EuO–KTaO<sub>3</sub>. *Advanced Quantum Technologies*, 4(1), Article 2000081. <https://doi.org/10.1002/qute.202000081>
- [12] Bhat, A. A., et al. (2021). Facile way of making hydrothermally synthesized crystalline SrSnO<sub>3</sub> perovskite nanorods suitable for blue LEDs and spintronic applications. *ACS Omega*, 6(25), 16356-16363. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00831>
- [13] Bhat, A. A., & Tomar, R. (2021). Mn and Ce doping in hydrothermally derived CaSnO<sub>3</sub> perovskite nanostructure: A facile way to enhance optical, magnetic and electrochemical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 876, Article 160043. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160043>
- [14] Hussain, M. I., et al. (2020). Investigations of structural, electronic and optical properties of YInO<sub>3</sub> (Y = Rb, Cs, Fr) perovskite oxides using mBJ approximation for optoelectronic applications: A first principles study. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 113, Article 105064. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105064>
- [15] Hussain, M. I., et al. (2020). Ab-initio prediction of the mechanical, magnetic and thermoelectric behaviour of perovskite oxides XGaO<sub>3</sub> (X = Sc, Ti, Ag) using LDA + U functional: For optoelectronic devices. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 99, Article 107621. <https://doi.org/10.1016/j.jmglm.2020.107621>
- [16] Hussain, M. I., et al. (2020). Probing the structural, electronic, mechanical strength and optical properties of tantalum-based oxide perovskites ATaO<sub>3</sub> (A = Rb, Fr) for optoelectronic applications: First-principles investigations. *Optik*, 219, Article 165027. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165027>

- [17] Khelifaoui, F., et al. (2019). First-principles study on structural, mechanical, and magneto-electronic properties in new half-metallic perovskite LiBeO<sub>3</sub>. *Computational Condensed Matter*, 21, Article e00399. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2019.e00399>
- [18] Hamlat, M., et al. (2020). Half-metallic stability of the cubic perovskite KMgO<sub>3</sub>. *Computational Condensed Matter*, 23, Article e00456. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00456>
- [19] Omidi, M., et al. (2023). Molecular dynamic study of perovskite with improved thermal and mechanical stability for solar cells application: Calculation of the final strength of the modeled atomic structures and the Young's modulus. *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 156, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.enganabound.2023.07.037>
- [20] Bayhan, Ü., & Yilmaz, İ. (2023). Prediction of structural, electronic, and lattice dynamical properties of ABO<sub>3</sub> [A = K, Rb, Cs; B = Sn, Sb] perovskite compounds. *Physica B: Condensed Matter*, 649, Article 414355.
- [21] Blaha, P., et al. (2020). WIEN2k: An APW + lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics*, 152(7), 074101.
- [22] Mitchell, R. H. (2002). *Perovskites: Modern and Ancient*. Thunder Bay, Ontario: Almaz Press. ISBN 0-9689411-0-9.
- [23] Milstein, F., & Hill, R. (1979). Divergences among the Born and classical stability criteria for cubic crystals under hydrostatic loading. *Physical Review Letters*, 43(19), 1411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1411>
- [24] Zhang, Y., & Xu, X. (2021). Modeling of lattice parameters of cubic perovskite oxides and halides. *Heliyon*, 7(7), Article e07601. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07601>
- [25] Filip, M. R., et al. (2014). Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps. *Nature Communications*, 5(1), 5757. <https://doi.org/10.1038/ncomms6757>

- [26] Birch, F. (1938). The effect of pressure upon the elastic parameters of isotropic solids, according to Murnaghan's theory of finite strain. *Journal of Applied Physics*, 9(4), 279-288. <https://doi.org/10.1063/1.1710417>
- [27] Togo, A., & Tanaka, I. (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>
- [28] K.Haddadi, Thèse de Doctorat ès sciences, « Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type  $XNCa_3$  ». Université Ferhat Abbas de Sétif, (2013).
- [29] Mouhat, F., & Coudert, F. X. (2014). Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical Review B*, 90(22), Article 224104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104>
- [30] Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), 349. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>
- [31] Mainprice, D., & Humbert, M. (1994). Methods of calculating petrophysical properties from lattice preferred orientation data. *Surveys in Geophysics*, 15, 575-592. <https://doi.org/10.1007/BF00690175>
- [32] Hadi, M. A., et al. (2017). Elastic and thermodynamic properties of new  $(Zr_{3-x}Ti_x)AlC_2$  MAX-phase solid solutions. *Computational Materials Science*, 137, 318-326. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.06.007>
- [33] Newnham, R. E. (2005). *Properties of materials: Anisotropy, symmetry, structure*. Oxford University Press.
- [34] Levy, M., Bass, H. E., & Stern, R. R. (2004). Handbook of elastic properties of solids, liquids, and gases. *Journal of the Acoustical Society of America*, 116(1), 15-18. <https://doi.org/10.1121/1.1756163>
- [35] Pugh, S. F. (1954). Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>

- [36] Chung, H.-Y., et al. (2008). Correlation between hardness and elastic moduli of the ultra-incompressible transition metal diborides RuB<sub>2</sub>, OsB<sub>2</sub>, and ReB<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 92(26). <https://doi.org/10.1063/1.2946665>
- [37] Dufek, P., Blaha, P., & Schwarz, K. (1994). Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids. *Physical Review B*, 50(11), 7279. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.7279>
- [38] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical Review Letters*, 102(22), Article 226401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>
- [39] Gao, G. Y., et al. (2007). Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 75(17), Article 174442. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.174442>
- [40] Grundmann, M. (2010). The physics of semiconductors: Kramers-Kronig relations. In *Physics of Semiconductors* (pp. 775-776). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-13884-3>
- [41] Madsen, G. K. H., & Singh, D. J. (2006). BoltzTraP: A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175(1), 67-71. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.04.020>
- [42] Zhang, P., et al. (2023). High-entropy MTiO<sub>3</sub> perovskite oxides with glass-like thermal conductivity for thermoelectric applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 937, Article 168366.
- [43] Slack, G. A. (1973). Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34(2), 321-335. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(73\)90021-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(73)90021-9)
- [44] Marepalli, P., Mathur, S. R., & Murthy, J. Y. (2020). An unintrusive approach to the computation of derivatives: Applications in thermal behaviour and applications of carbon-based nanomaterials. In D. V. Papavassiliou, H. M. Duong, & F. Gong (Éds.), *Thermal Behaviour and Applications of Carbon-Based Nanomaterials: Theory, Methods and Applications* (p. 181). Elsevier.

[46] Lee, J.-H., Wu, J., & Grossman, J. C. (2010). Enhancing the thermoelectric power factor with highly mismatched isoelectronic doping. *Physical Review Letters*, 104(1), Article 016602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.016602>

[47] Lin, Y.-M., et al. (2001). Transport properties of Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> alloy nanowires synthesized by pressure injection. *Applied Physics Letters*, 79(5), 677-679. <https://doi.org/10.1063/1.1382710>

[48] Takeuchi, T. (2009). Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials. *Materials Transactions*, 50(10), 2359-2365. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009170>

## **Chapitre IV**

**Effet de la pression sur les propriétés  
structurales, électroniques et optiques des  
doubles pérovskites halogénées**

**$\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )**

## IV.1 Introduction

Les besoins énergétiques croissants en matière de combustibles fossiles constituent un défi majeur; en effet, la combustion de ces ressources conduit à un réchauffement climatique créant ainsi des problèmes d'environnement et met l'accent sur des préoccupations quant à leur durabilité. Environ un tiers de l'énergie produite est effectivement utilisée, ce qui met en lumière l'inefficacité de notre système actuel [1-3].

L'alternative à ces défis est d'adopter des sources d'énergie renouvelables, durables et amies de l'environnement, contrairement aux énergies traditionnelles [4-7]. Les matériaux à base de pérovskites, en particulier, présentent un potentiel intéressant pour la conversion de la lumière en énergie électrique avec des rendements intéressants entre 3.8 % et 22.7 % [8].

Les halogénures doubles sont une alternative aux énergies fossiles et permettent de développer des dispositifs optoélectroniques stables et à faible coût [9]. De plus, les matériaux dérivés des métaux de transition affichent des caractéristiques prometteuses, notamment une structure stable et une bonne mobilité des charges [10-16].

Le développement des pérovskites doubles pour des applications avancées nécessite différentes procédures pour les manipuler. En effet, on peut jouer sur la composition chimique, le dopage par substitution et par l'application de pressions élevées [17-19]. L'application d'une pression à un matériau s'avère être un moyen efficace pour améliorer ses propriétés structurales et électriques sans altérer la composition chimique.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence de la pression appliquée aux composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) sur leurs diverses propriétés. Les pressions appliquées varient entre 20 et 80 GPa avec un pas de 20 GPa. L'essentiel à savoir dans cette étude est l'éventuel changement qui peut affecter la structure atomique, la nature et les propriétés diverses des composés sous l'effet d'une contrainte de pression extérieure.

## IV.2 Détails des calculs

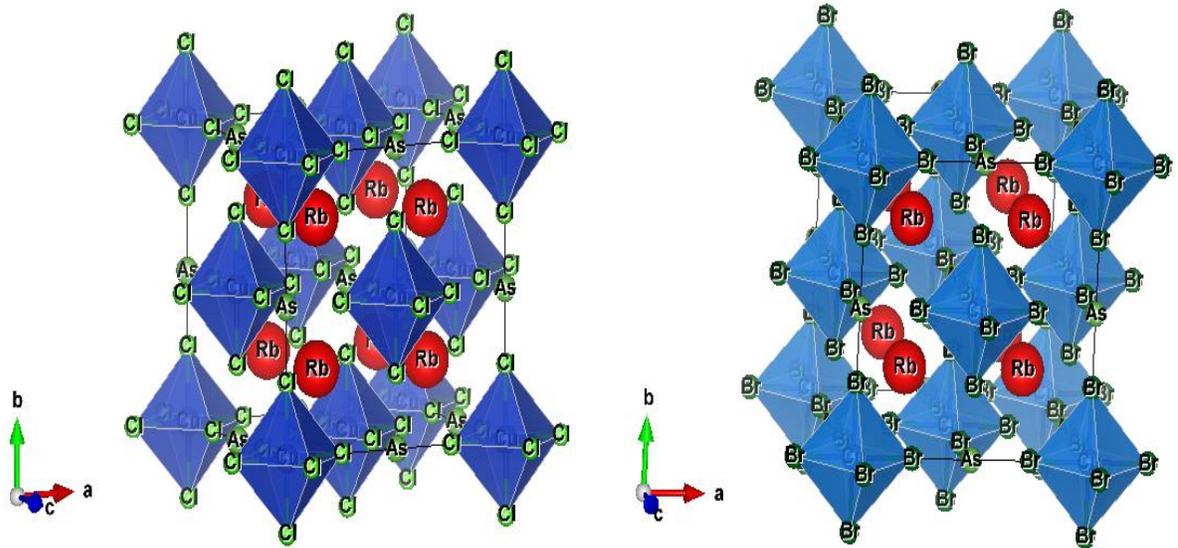
Dans cette partie, nous utilisons la DFT dans l'étude des propriétés des composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) ainsi que la méthode FP-LAPW [20], implémentées dans le code WIEN2k [21]. Le potentiel d'échange et de corrélation est estimé par deux approches:

- L'approximation GGA, développée par Perdew et al. [22], pour l'étude des propriétés structurales.
- L'approximation mBJ, développée par Tran et Blaha [23] pour l'étude des propriétés électroniques et optiques.

Les valeurs de  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$  sont fixées à 7 ( $R_{\text{MT}}$  et  $K_{\text{max}}$  sont définis dans le chapitre III, paragraphe sur les détails de calculs). La convergence des calculs auto-cohérents est obtenue quand l'énergie totale du composé est égale à  $10^{-4}$  Ry. L'énergie de coupure des ondes planes et la densité de charge maximale de  $G_{\text{max}}$  sont respectivement égales à -6 Ry et 14. Le moment angulaire maximal ( $l_{\text{max}}$ ) des fonctions d'onde est fixé à 10 dans les sphères atomiques, et 2000 points k sont utilisés pour l'intégration de la zone de Brillouin. Le calcul des constants élastiques [24] sont faits avec la méthode de Charpin, existant dans le package IRelast de WIEN2k.

## IV.3 Propriétés structurales

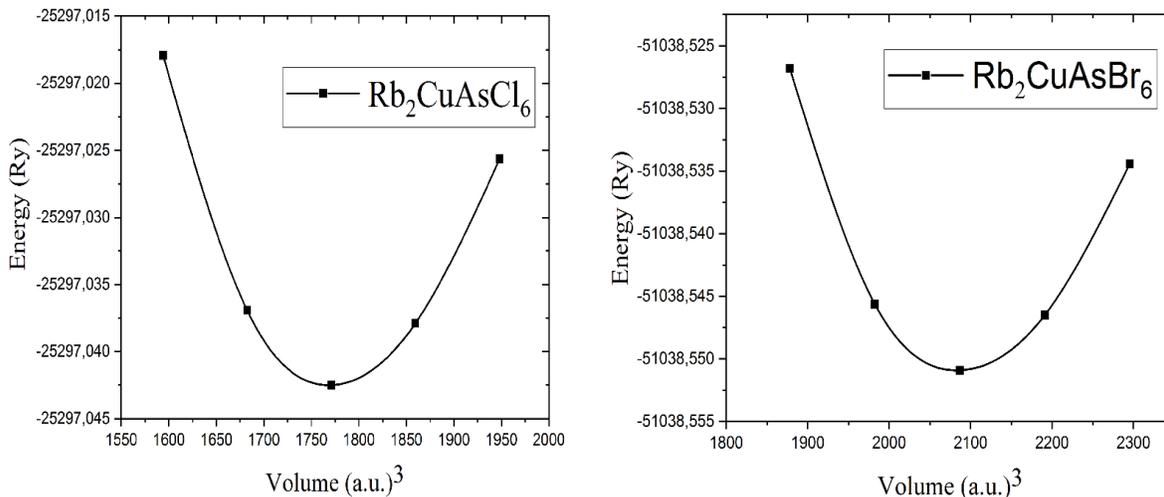
Les composés pérovskites  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  possèdent une structure cristalline cubique appartenant au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , ce qui indique une symétrie octaédrique. Cette structure a été modélisée à l'aide du logiciel VESTA (Figure IV.1). Dans cette configuration, les atomes (Rb) sont situés aux centres des faces, les atomes (Cu) aux sommets du cube, les atomes (As) au centre du cube et les atomes de chlore (Cl) ou de brome (Br) occupent également des sites centrés sur les faces. Les coordonnées de Wyckoff ou fractionnaires associées aux atomes dans la maille cubique sont les suivants : 8c (0.25, 0.25, 0.25), 4a (0.00, 0.00, 0.00), 4b (0.50, 0.50, 0.50) et 24e (0.25, 0.00, 0.00) [25].



**Figure IV.1:** Structure cristalline des pérovskites double halogénure  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ).

Les constantes de maille optimisées dans la structure cristalline ont été déterminées en minimisant l'énergie donnée par l'équation d'état de Murnaghan [26].

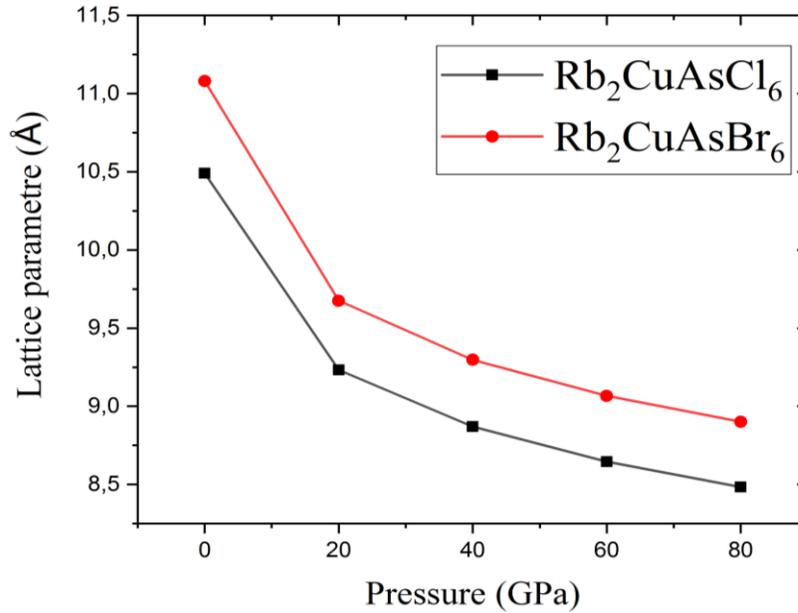
Les valeurs du paramètre de réseau ( $a$ ), du module de compressibilité ( $B$ ) et de sa dérivée ( $B'$ ) sont obtenues en fittant les courbes de la figure IV.2 et sont rapportées dans le Tableau IV .1.



**Figure IV.2:** Courbes donnant l'énergie totale en fonction du volume des composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ), calculées avec l'approche PBE-GGA.

Des simulations DFT ont été réalisées pour examiner la réaction de ces deux composés lorsqu'ils subissent une pression variant entre 0 GPa et 80 GPa. Les valeurs choisies varient avec un pas de 20 GPa. Il est connu que la taille et la forme d'une maille cristalline changent lorsqu'on lui applique une pression, le changement est observé au niveau des espaces entre les atomes qui se rétrécissent. Le rétrécissement provoqué par l'effet de la pression appliquée accroît les forces de répulsion entre les atomes et rend la compression ultérieure plus difficile.

La Figure IV.3 confirme cette tendance, les courbes des paramètres de mailles des deux composés sont similaires et diminuent avec l'accroissement de la pression. Il est intéressant de noter que le remplacement de Cl par Br a quand même un impact sur la compression du réseau, on note une différence d'environ  $0.5 \text{ \AA}$  à chaque valeur de la pression  $P$ . Ces résultats confirment ceux obtenus par Shafiq et al. [27] sur les composés  $\text{K}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) où l'étude a été faite sur le même intervalle de pression.



**Figure IV.3:** Constante du réseau optimisée des composés Rb<sub>2</sub>CuAsX<sub>6</sub> (X = Cl, Br) en fonction de la pression.

La stabilité des matériaux dans une phase donnée est une caractéristique très souhaitée pour la préservation de leurs propriétés. Cette stabilité est atteinte si les critères empiriques de Goldschmidt sont satisfaits. Ces conditions s'appliquent au facteur de tolérance de Goldschmidt ( $t_G$ ) et au facteur octaédrique ( $\mu$ ) qui sont donnés par les expressions ci-dessous [28] :

$$\left\{ \begin{array}{l} t_G = \frac{(r_{Rb} + r_{Cl/Br})}{\sqrt{2} \left( \frac{r_{Cu} + r_{As}}{2} + r_{Cl/Br} \right)} \\ \mu = \frac{(R_{Rb} + R_{As})}{2R_X} \end{array} \right. \quad \text{IV.1}$$

Où  $r_{Rb}$ ,  $r_{Cu}$ ,  $r_{As}$ , and  $r_{Cl/Br}$  sont les rayons ioniques des ions Rb (1.72 Å), Cu (0.73 Å), As (1.39 Å), Cl (1.81 Å) et Br (1.96 Å).

Pour se prononcer sur la stabilité, les facteurs  $t_G$  et  $\mu$  doivent satisfaire les conditions suivantes:  $0.81 < t_G < 1.0$  et  $0.42 < \mu < 0.75$  [29]. Les valeurs de  $\mu$  et de  $t_G$  du composé

Rb<sub>2</sub>CuAsCl<sub>6</sub> sont 0.58 et 0.87 et celles de Rb<sub>2</sub>CuAsBr<sub>6</sub> sont 0.54 et 0.86. Ces résultats indiquent que ces pérovskites sont stables dans la phase cubique.

Nous avons également cherché la stabilité de nos composés via le calcul de leurs énergies de formation en utilisant la relation suivante :

$$E_{\text{form}} = E_{\text{Rb}_2\text{CuAs}(\text{Cl}/\text{Br})_6} - (2E_{\text{Rb}} + E_{\text{Cu}} + E_{\text{As}} + 6E_{(\text{Cl}/\text{Br})}) \quad \text{IV.2}$$

$E_{\text{Rb}}$ ,  $E_{\text{Cu}}$ ,  $E_{\text{As}}$  and  $E_{(\text{Cl}/\text{Br})}$  sont respectivement les énergies de formation des atomes de rubidium (Rb), de cuivre (Cu), d'arsenic (As) et des éléments halogènes chlore (Cl) ou brome (Br); par contre,  $E_{\text{Rb}_2\text{CuAs}(\text{Cl}/\text{Br})_6}$  est l'énergie totale des composés pérovskites Rb<sub>2</sub>CuAsCl<sub>6</sub> et Rb<sub>2</sub>CuAsBr<sub>6</sub>.

Les énergies de formation calculées des deux pérovskites doubles sont répertoriées dans le Tableau IV.1. Les résultats montrent que ces composés présentent une énergie de formation négative, et indiquent ainsi leurs stabilités thermodynamiques. En plus, la décroissance de la valeur de l'énergie de formation causée par le remplacement de l'atome de chlore Cl par l'atome de bore Br révèle que la stabilité des composés est étroitement liée à la taille des anions.

**Tableau IV.1:** Valeurs calculées de (a), de (B) et de sa dérivée (B'), de (E), de (t<sub>G</sub>), de (μ) et de (E<sub>Form</sub>) des composés Rb<sub>2</sub>CuAsX<sub>6</sub> (X = Cl, Br).

Matériaux	a (Å)	B (GPa)	B'	E (Ry)	t <sub>G</sub>	μ	E <sub>F</sub>
Rb <sub>2</sub> CuAsCl <sub>6</sub>	10.1633	33.4680	4.6181	-25297.042	0.87	0.58	-2.45
Rb <sub>2</sub> CuAsBr <sub>6</sub>	10.7332	27.9090	4.8230	51038.550	0.86	0.54	-2.03

#### IV.4 Propriétés mécaniques

Les constants élastiques informent sur la stabilité des liaisons interatomiques et permettent d'évaluer la dureté, la fragilité et la résistance d'un matériau. Elles permettent

également l'obtention d'informations sur les paramètres thermodynamiques comme la température de fusion et la température de Debye.

Les composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) possèdent une structure cristalline cubique et, pour des raisons de symétrie, ils n'ont besoin que de trois constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) pour décrire leurs propriétés mécaniques. Les critères de Born [29], une méthode établie, sont utilisés pour évaluer la stabilité mécanique des matériaux sous différentes conditions de pression (voir chapitre III, partie sur les propriétés élastiques).

Les valeurs de  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  des deux pérovskites à différentes valeurs de la pression sont répertoriées dans le Tableau IV. 2.

Les valeurs des constants élastiques du composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$ , comme indiqué dans le tableau IV.2, sont relativement élevées et augmentent régulièrement avec la pression suggérant que  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  satisfait aux critères de stabilité pour toutes les valeurs de la pression. Par contre,  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  montre une anomalie à  $P= 20$  GPa, où la valeur  $C_{12}$  est grande et négative. D'après la théorie [30], la constante  $C_{12}$  informe sur la facilité de cisaillement le long des plans spécifiques dans le réseau cristallin. Une valeur fortement négative indique un ramollissement de la structure cristalline, rendant  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  plus susceptible au cisaillement sous contrainte à cette pression. Ce comportement pourrait signaler une instabilité structurale liée à la pression et nécessite des investigations supplémentaires. Pour  $P > 20$  GPa, les valeurs des constants élastiques de  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  sont élevées et augmentent de manière monotone avec la pression. Nous rappelons qu'aucune étude antérieure n'a été rapportée sur les variations des constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) des composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) sous l'effet de la pression.

**Tableau IV. 2:** Constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  (en GPa) des composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ), calculées à différentes pressions.

Composés	Rb <sub>2</sub> CuAsCl <sub>6</sub>					Rb <sub>2</sub> CuAsBr <sub>6</sub>				
	0	20	40	60	80	0	20	40	60	80
Pression (GPa)										
<b>C<sub>11</sub>(GPa)</b>	<b>58.64</b>	188.05	280.5	295.49	415.83	<b>49.20</b>	298.21	260.02	336.87	407.68
<b>C<sub>12</sub>(GPa)</b>	<b>20.97</b>	50.46	71.36	99.67	102.95	<b>16.85</b>	- 149.12	66.833	80.89	95.86
<b>C<sub>44</sub>(GPa)</b>	<b>17.91</b>	27.23	33.32	43.42	50.19	<b>17.39</b>	27.12	35.144	39.28	45.96

Les constantes élastiques C<sub>ij</sub> sont essentielles pour déterminer les grandeurs mécaniques (A), (B), (G), (E), (ν), (B/G), les vitesses des ondes sonores (t, l, m), (θ<sub>D</sub>) et (T<sub>m</sub>). Rappelons que ces grandeurs sont calculées des équations [31-34] :

La température de Debye (θ<sub>D</sub>) des solides dans la phase cubique est donnée via l'équation ci-dessous :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \left( \frac{3}{4\pi V_a} \right) \right]^{1/3} V_m \quad \text{IV. 3}$$

h, k<sub>B</sub>, V<sub>a</sub> et V<sub>m</sub> sont respectivement la constante de Planck, la constante de Boltzmann, le volume atomique moyen et la vitesse moyenne du son .

V<sub>m</sub> s'écrit comme suit :

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad \text{IV. 4}$$

V<sub>t</sub> et V<sub>l</sub> sont les vitesses respectives des ondes transversales et longitudinales, données par :

$$V_t = \left( \frac{G}{\nu} \right)^{1/2} \quad \text{IV. 5}$$

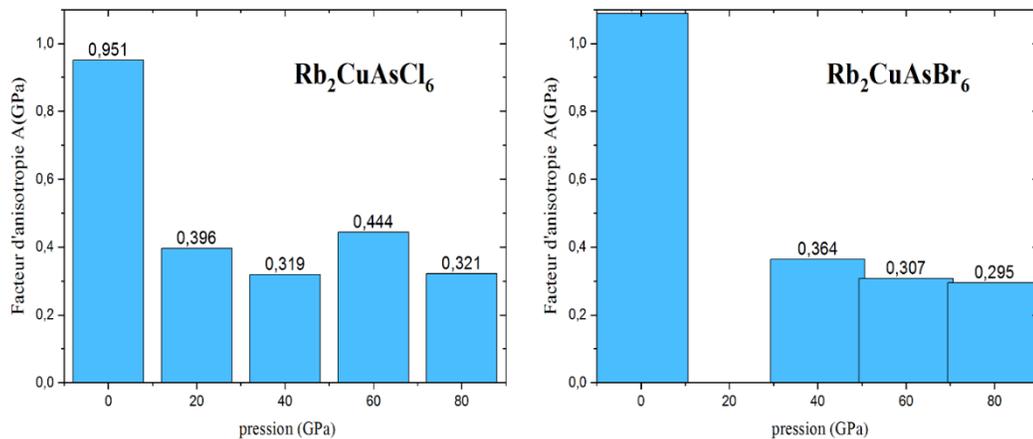
$$V_l = \left( \frac{3B+4G}{3\nu} \right)^{1/2} \quad \text{IV. 6}$$

La température de fusion ( $T_m$ ) est la température spécifique des solides au-dessus de laquelle ils passent à l'état liquide, elle est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$T_m = [554K + (5.91 K/GPa)C_{11}] \quad \text{IV. 7}$$

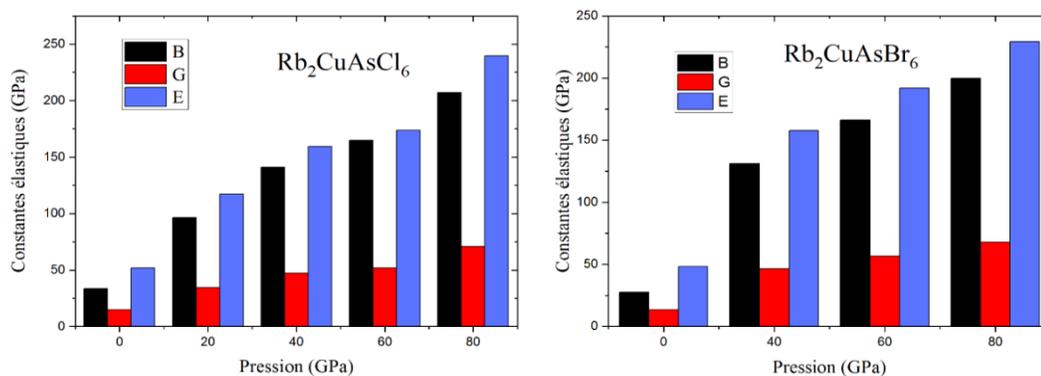
L'analyse des figures IV. 4 à IV. 8, permet de faire les remarques suivantes :

Les valeurs calculées de (A) des composés  $Rb_2CuAsCl_6$  et  $Rb_2CuAsBr_6$  présentées dans la figure IV. 4 montrent des écarts notables par rapport à 1 (l'unité), confirmant leur nature fortement anisotrope. Il est intéressant de noter que la valeur de (A) des deux composés diminue avec l'accroissement de la pression, indiquant une réduction de la dépendance de leur comportement élastique avec la direction. Toutefois,  $Rb_2CuAsCl_6$  présente une anomalie à 60 GPa, où le facteur d'anisotropie augmente.



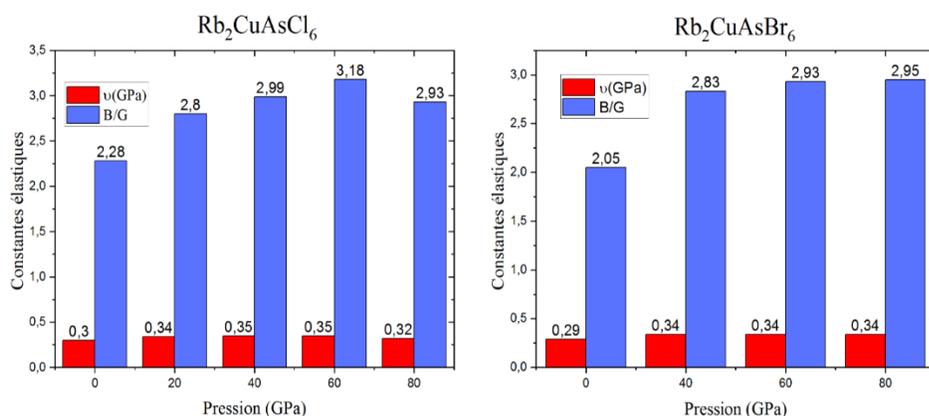
**Figure IV.4:** Facteurs d'anisotropie des pérovskites doubles  $Rb_2CuAsX_6$  ( $X=Cl, Br$ ) en fonction de la pression hydrostatique.

En général, la capacité d'un matériau à supporter des déformations volumétriques dues à la compression hydrostatique est caractérisée par son module de compressibilité (B), tandis que son module de cisaillement (G) évalue sa résistance aux déformations sous contrainte de cisaillement, influençant ainsi sa capacité à maintenir sa forme. Par ailleurs, le module d'Young (Y) mesure la rigidité des matériaux polycristallins. La figure IV.5 montre les valeurs des paramètres susmentionnés en fonction de la pression. Les résultats révèlent une tendance claire de l'augmentation des modules élastiques avec la pression, ce qui suggère un effet de durcissement induit par la pression. Cela indique que  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  deviennent plus résistants à la déformation et moins compressibles sous haute pression. Cependant, la figure IV.5 propre au composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  n'affiche pas de valeurs des modules élastiques à 20 GPa, indiquant ainsi son instabilité. Nous remarquons que la valeur de E est la plus grande, comparée à celles des autres modules, ceci signifie que ces composés donnent une grande résistance aux forces de traction. Notons également que le module de cisaillement est plus petit que le module de compression pour toutes les valeurs de la pression P(GPa), signifiant que les deux composés échouent sous contrainte de cisaillement (distorsion de forme) plutôt que sous compression uniforme (réduction du volume) à haute pression.



**Figure IV.5:** Variation des modules B, G et E des composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  (X= Cl, Br) en fonction de la pression hydrostatique.

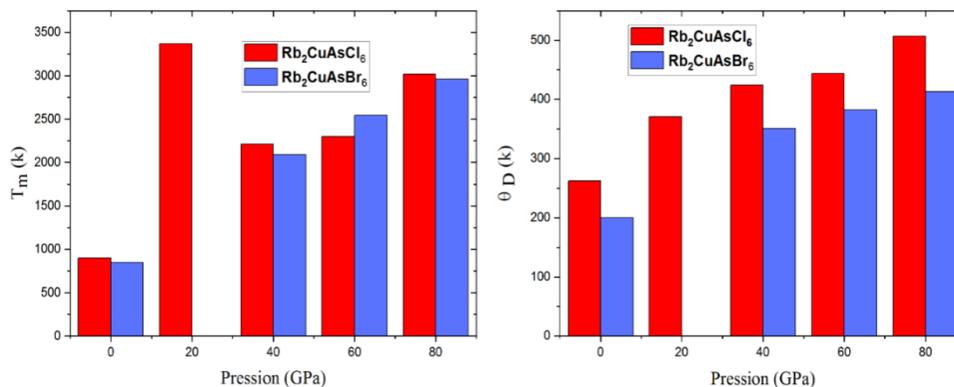
Les grandeurs  $(B/G)$  et  $(\nu)$  sont établies pour distinguer les solides fragiles des solides ductiles [30]. En général, un ratio  $B/G$  supérieur à 1.75 et une valeur de  $\nu$  supérieure à 0.26 sont en faveur d'un comportement ductile. En se basant sur les valeurs calculées (Figure IV. 6), il est clair que les composés  $Rb_2CuAsCl_6$  et  $Rb_2CuAsBr_6$  sont ductiles. En particulier,  $Rb_2CuAsBr_6$  montre une ductilité accrue sous pression, comme l'indique son ratio  $B/G$ . En revanche,  $Rb_2CuAsCl_6$  affiche un comportement atypique à 80 GPa, avec un ratio  $B/G$  qui semble dévier de la tendance attendue. Une investigation plus approfondie de cette anomalie induite par la pression dans  $Rb_2CuAsCl_6$  pourrait fournir d'amples informations



**Figure IV.6:** Variation de  $(B/G)$  et de  $(\nu)$  des composés  $Rb_2CuAsX_6$  ( $X = Cl, Br$ ), en fonction de la pression hydrostatique.

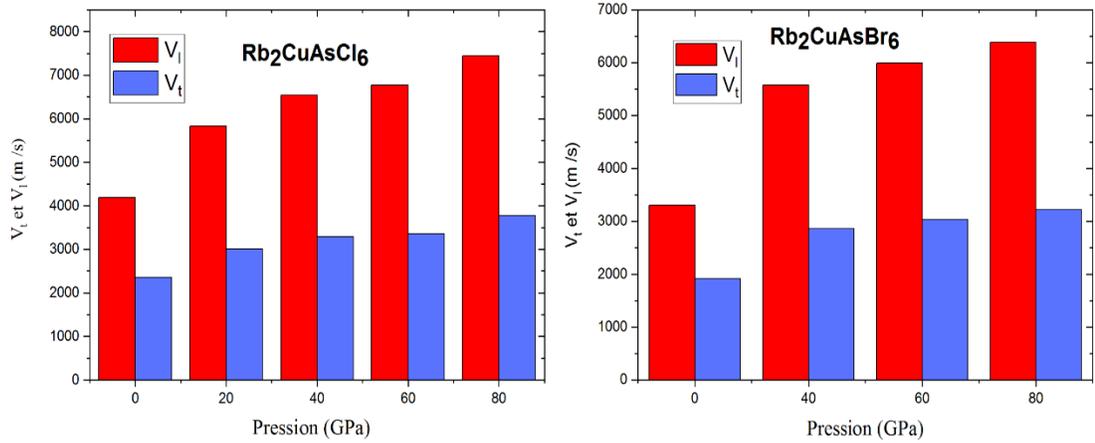
Sur la figure IV. 7 sont regroupées les valeurs calculées, à différentes pressions, de  $(\theta_D)$  et de  $(T_m)$  des composés  $Rb_2CuAsX_6$  ( $X = Cl, Br$ ). Les valeurs de  $\theta_D$  montrent une augmentation constante avec la pression, ce qui suggère un durcissement du réseau cristallin. De manière intéressante, les valeurs de  $T_m$  présentent une tendance non monotone, indiquant une dépendance plus complexe du comportement de fusion par rapport à la pression. À  $P=0$  GPa, le composé à base de chlore ( $X = Cl$ ) affiche une température de Debye plus élevée, ce qui pourrait indiquer une dureté intrinsèque plus grande. Il est à noter que les valeurs élevées de  $\theta_D$  des deux composés témoignent d'un degré significatif de stabilité thermique à haute température, ce qui les rend prometteurs pour des applications à haute température. Cela est renforcé par les points de fusion calculés autour de 3010 K ( $X = Cl$ ) et 2962 K ( $X = Br$ ) à 80

GPa, suggérant que les deux pérovskites peuvent maintenir leur stabilité structurale sur un vaste domaine de températures.



**Figure IV.7:** Variation de la température de Debye ( $\theta_D$ ) et de la température de fusion ( $T_m$ ) des composés pérovskites doubles  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}$ ), en fonction de la pression hydrostatique.

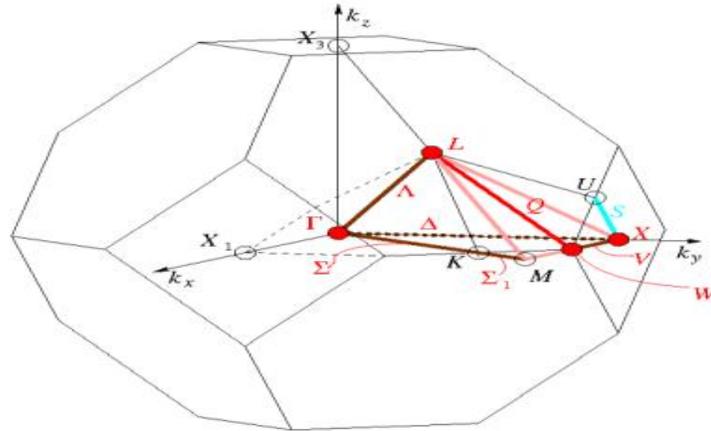
Pour les deux composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ , les ondes longitudinales se propagent avec des vitesses plus grandes que celles des ondes transversales (figure IV.8).



**Figure IV.8:** Vitesses acoustiques isotropes  $v_l$  et  $v_t$  des pérovskites doubles  $Rb_2CuAsX_6$  ( $X=Cl, Br$ ), en fonction de la pression hydrostatique.

#### IV.5 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques d'un matériau varient de manière significative lorsqu'il est soumis à une pression hydrostatique. Dans de telles conditions, le volume de sa maille élémentaire est modifié provoquant ainsi le déplacement des bandes d'énergie et, par conséquent, le changement de la bande interdite.



**Figure IV.9:** Schéma illustrant la première zone de Brillouin pour un système de groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ .

## IV.5.1 Structures électroniques

Les isolants, les semi-conducteurs, les demi-métaux et les métaux sont identifiés via leurs bandes interdites qui est déterminée à partir des propriétés électroniques. Les figures IV.10 et IV.11 présentent les bandes d'énergie obtenues à pression nulle ( $P=0$  GPa) des pérovskites doubles  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ , elles sont calculées via les approximations PBE-GGA et TB-mBJ.

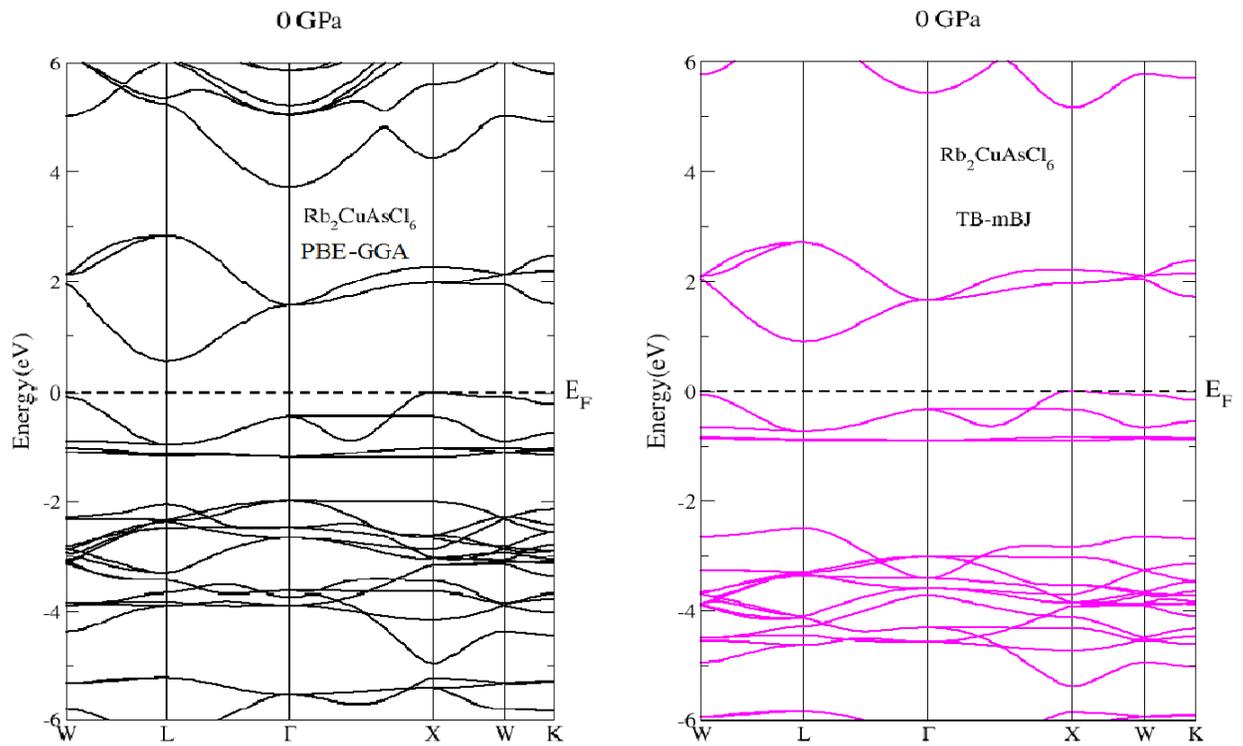
Pour une pression nulle ( $P=0$  GPa), les courbes des composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  montrent que ( $E_F$ ) est proche de la BV au point de symétrie X et le minimum de la BC se trouve au point de symétrie L, indiquant que ces composés sont des semi-conducteurs à gap indirect.

En utilisant la fonctionnelle PBE-GGA, les valeurs calculées du gap énergétique sont de 0.53 eV pour  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  (Figure IV. 10) et de 0.22 eV pour  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  (Figure IV. 11). Cependant, avec l'approche TB-mBJ, les gaps énergétiques sont améliorés: 0.89 eV pour  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  (Figure IV.10) et 0.62 eV pour  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  (Figure IV. 11). Il convient de signaler la diminution de la valeur du gap énergétique quand (Cl) prend la place de (Br) dans les composés, c'est une caractéristique bien connue des pérovskites halogénées [35].

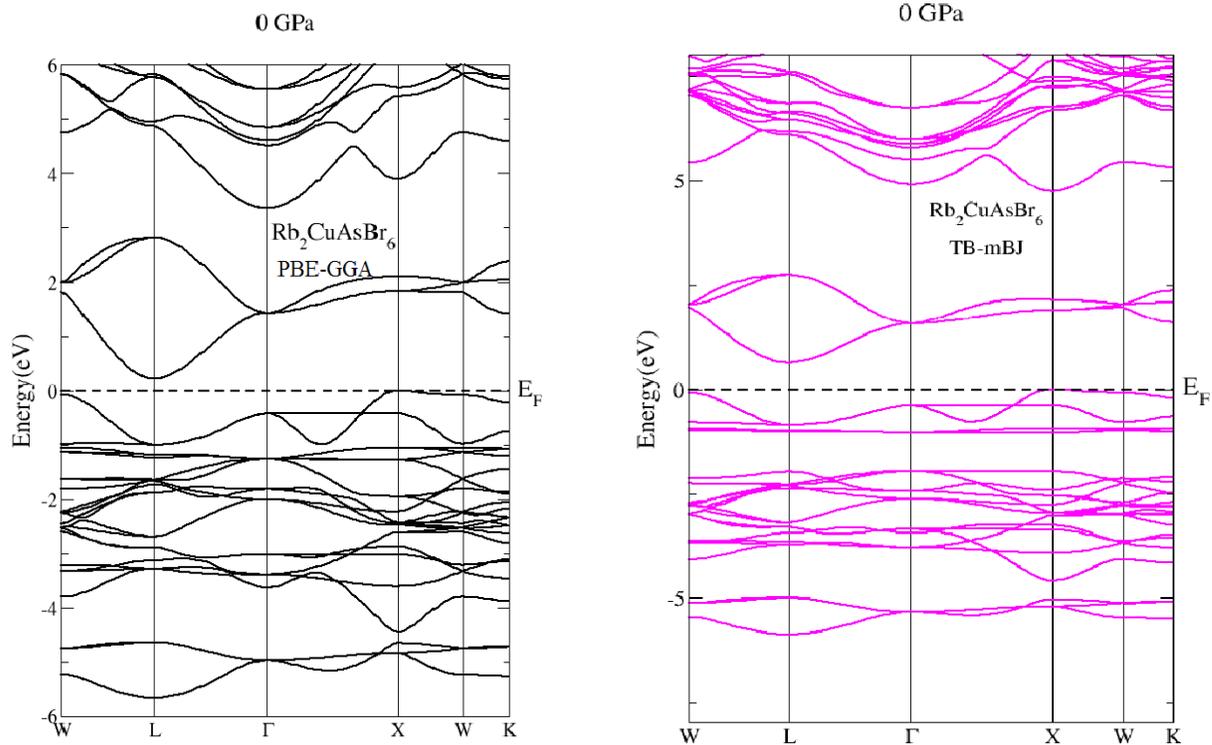
L'approximation TB-mBJ est largement reconnue pour sa précision dans la prédiction des bandes d'énergie des semi-conducteurs et des isolants [36]. En revanche, certaines méthodes telles que la GGA sous-estiment souvent les bandes interdites de près de 50 % [37], ce qui les rend moins adaptées au calcul de cette importante grandeur physique qui caractérise les semi-conducteurs. Rappelons que Jung-Hoon Lee et al [38] ont observé que les bandes interdites calculées par la DFT à haute pression sont sous-estimées d'environ 0.5 eV par rapport aux valeurs expérimentales. Cette différence est attribuée aux variations structurales des géométries optimisées dans des conditions de haute pression par rapport aux observations expérimentales à température ambiante.

Lorsque la pression appliquée varie de 0 à 80 GPa, le matériau passe d'un semi-conducteur à un métal. Les Figures IV.12 et IV.13 montrent la réduction de la taille de la bande interdite avec la pression hydrostatique. Pour  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$ , les pressions 20, 40 et 60 GPa appliquées provoquent une baisse importante de la valeur du gap qui sont respectivement

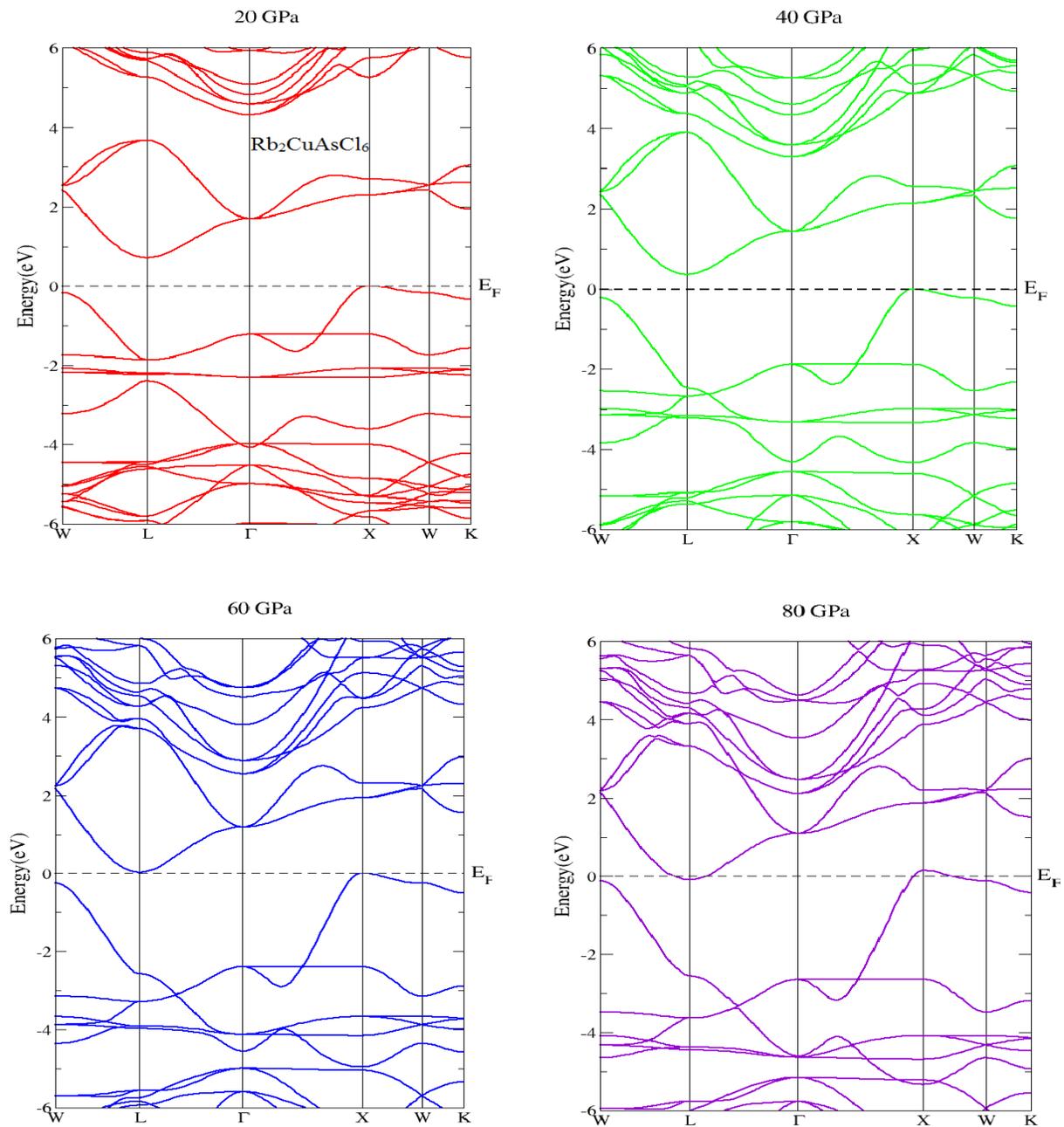
0.71 eV, 0.35 eV et 0.03 eV. Cette baisse est accompagnée par le déplacement du maximum de la (BV) et du minimum de la (BC) par rapport à  $E_F$ . Au maximum de la pression (80 GPa), le composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  retrouve un caractère métallique. Concernant le composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ , le gap est de 0.18 eV à 20 GPa. Entre 40 GPa et 80 GPa, les bandes BV et BC chevauchent à proximité de ( $E_F$ ), indiquant le caractère métallique de  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ .



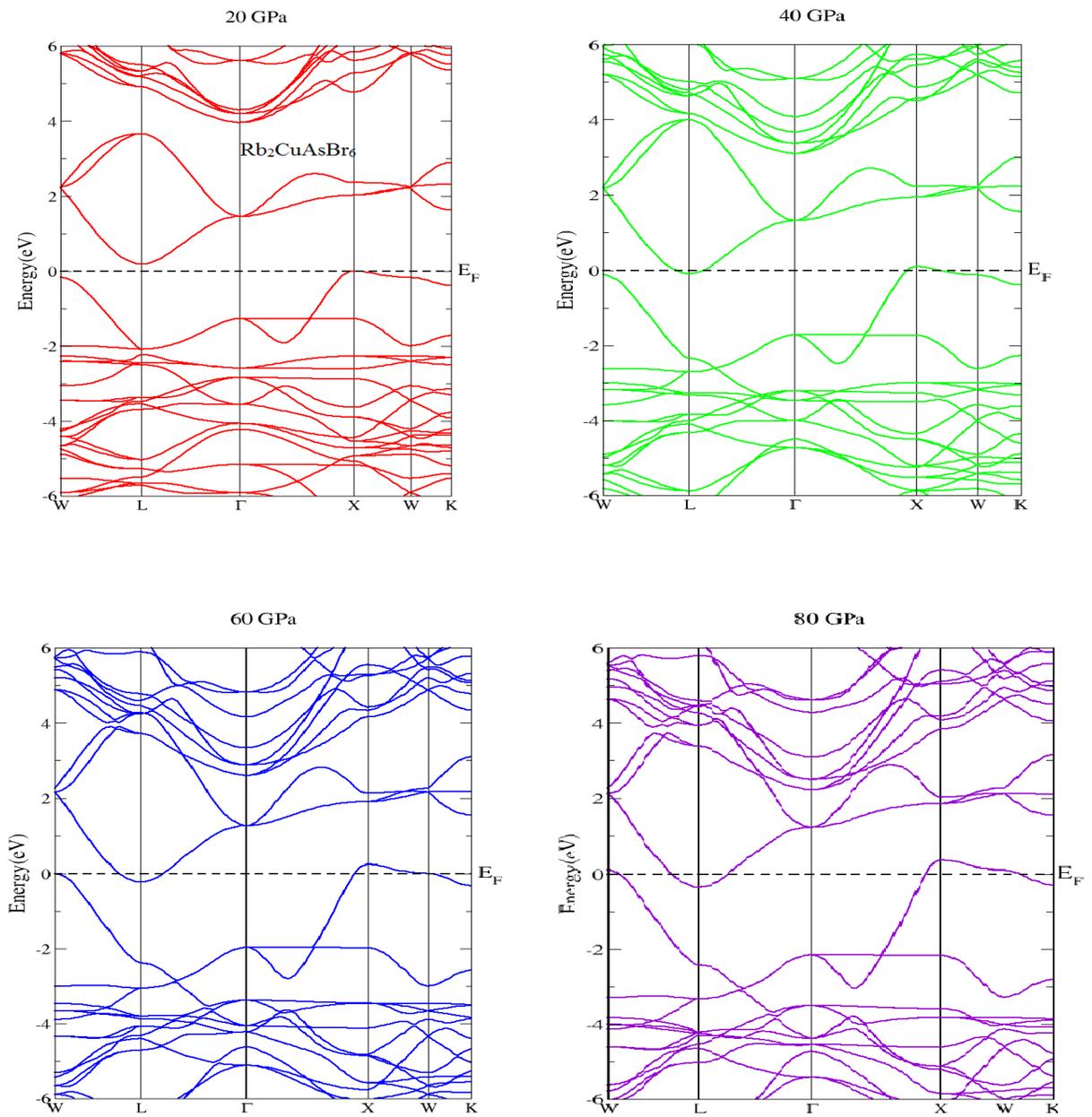
**Figure IV.10:** Structure de bandes électroniques de la pérovskite double  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$ , calculée à l'aide des approches PBE-GGA et TB-mBJ.



**Figure IV.11:** Structure de bandes électroniques de la pérovskite double  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ , calculée à l'aide des approches PBE-GGA et TB-mBJ.



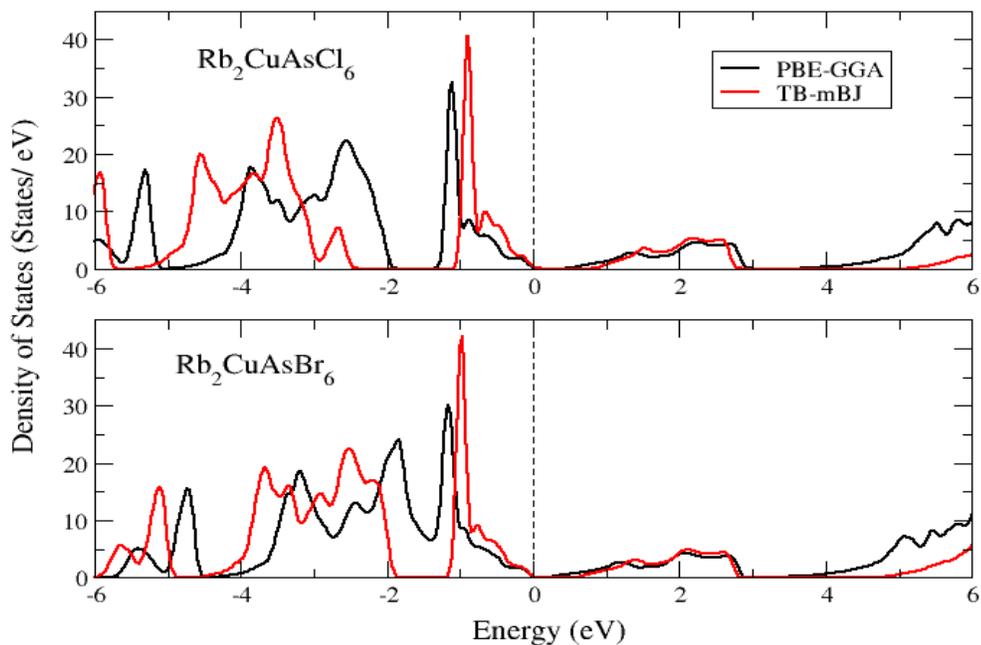
**Figure IV.12:** Structures de bandes électronique de la pérovskite  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  en fonction de la pression hydrostatique (entre 20 GPa et 80 GPa), calculées en utilisant l'approche TB-mBJ.



**Figure IV.13:** Structures de bandes électroniques de la pérovskite  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  en fonction de la pression hydrostatique (entre 20 GPa et 80 GPa), calculées en utilisant l'approche TB-mBJ

## IV.5.2 Densité d'états

L'effet de la pression sur les courbes de densités d'états électroniques totale (PDOS) et partielle (TDOS) des composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  est observé sur les figures respectives IV.14, IV.15 et IV.16. Pour  $P=0$  GPa, la courbe TDOS indique le caractère semi-conducteur des composés. La ligne verticale en pointillé représente l'énergie de Fermi ( $E_F$ ). Étant donné que  $E_F$  est proche du haut de la bande de valence, il résulte que  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  sont des semi-conducteurs de type p.

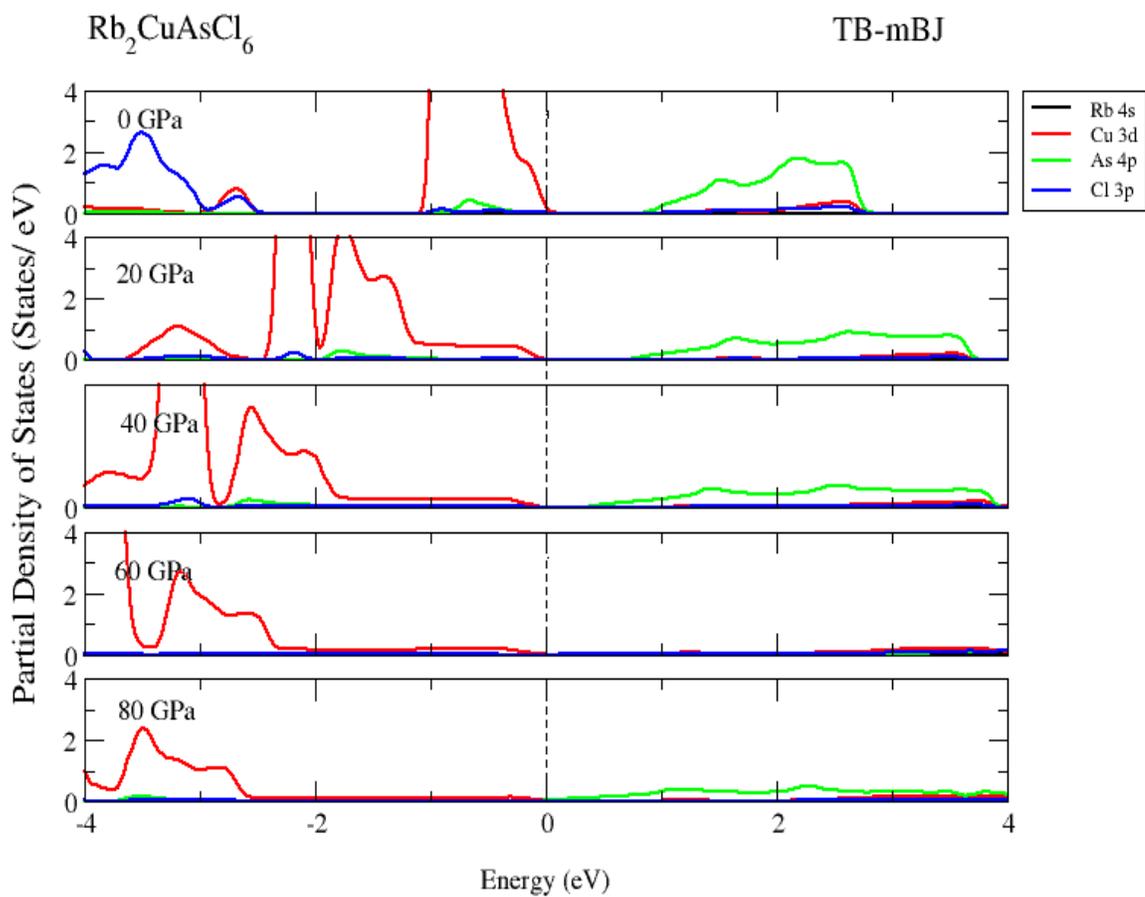


**Figure IV.14:** Courbes de densité d'états totale (TDOS) des composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ , calculées à  $P=0$  GPa en utilisant les approches PBE-GGA et TB-mBJ.

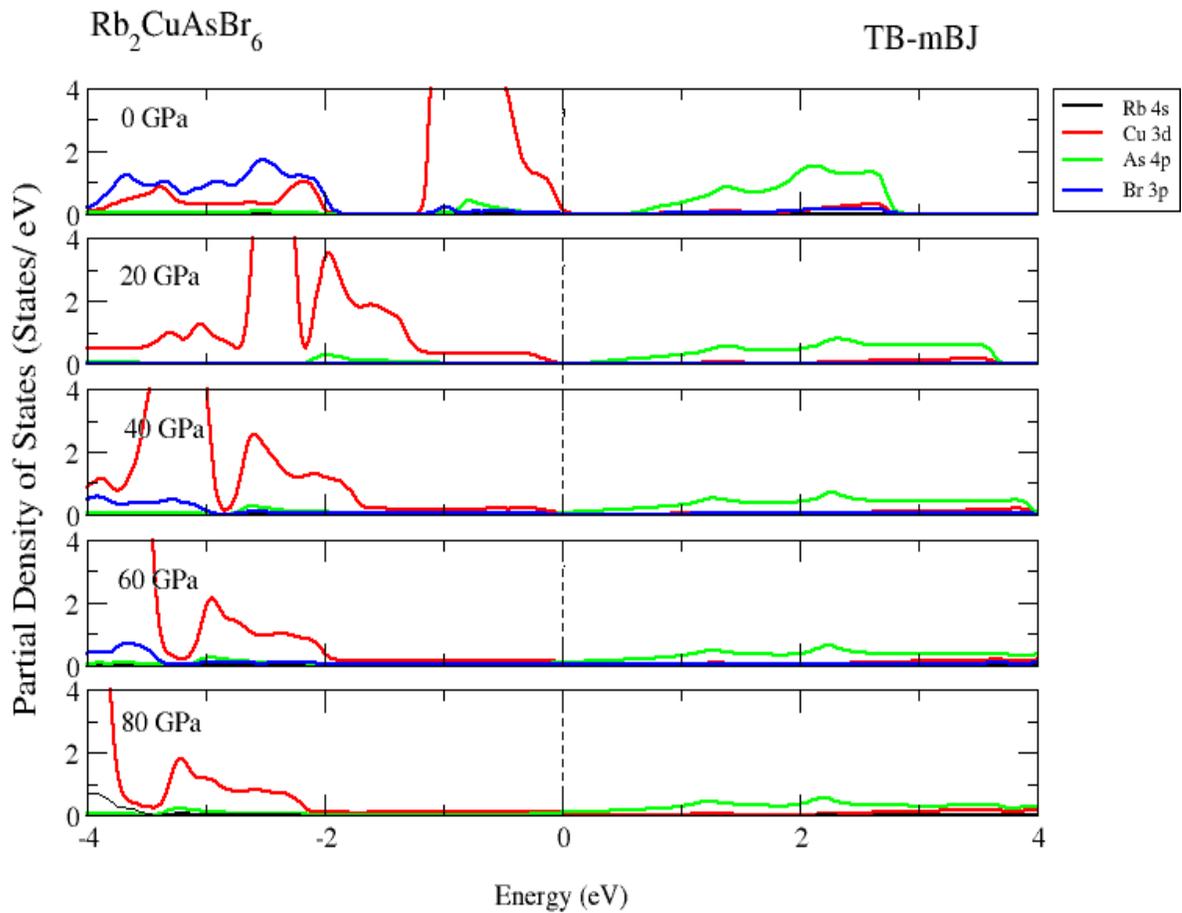
D'après la Figure IV.15, le comportement semi-conducteur du composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$ , quand  $P$  varie entre 0 et 60 GPa, est attribué aux états Cu-3d dans la BV et aux états As-4p dans la BC. Ainsi, la BV du composé contient une forte densité électronique provenant des états Cu-3d et Cl-3p, ce qui indique de fortes interactions d'échange entre les états Cu-3d et As-4p. Avec l'augmentation de la pression, la bande de conduction se comprime, imposant

au composé l'adoption du comportement métallique à 80 GPa. Par contre, les états électroniques dans la bande de valence se déplacent vers des niveaux d'énergie plus bas.

Le profil des courbes PDOS de  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  présente des caractéristiques similaires à celles de  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$ , comme le montre la Figure IV.16. À 0 GPa, les bandes d'énergie inférieure, entre -6 eV et 0 eV, sont principalement constituées des états Cu-3d et Br-3p. La région entre -1.3 eV et  $E_F$  affiche des valeurs de DOS plus élevées, en grande partie dues à l'hybridation des états électroniques Cu-4d et Br-3p. De plus, la bande d'énergie occupée la plus importante se situe entre -1.5 eV et  $E_F$ , ce qui résulte de l'interaction d'échange forte entre les états Cu-4d et Br-3p. Simultanément, les états As-4p dominent la PDOS dans la BC. Avec l'accroissement de la pression, la BC se rétrécit pour donner un caractère métallique du matériau. Inversement, les états électroniques dans la bande de valence se déplacent vers des niveaux d'énergie plus bas.



**Figure IV.15:** Courbes de densités d'états électroniques partielles (PDOS) du composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  (entre 0 GPa et 80 GPa), calculées par la méthode TB-mBJ

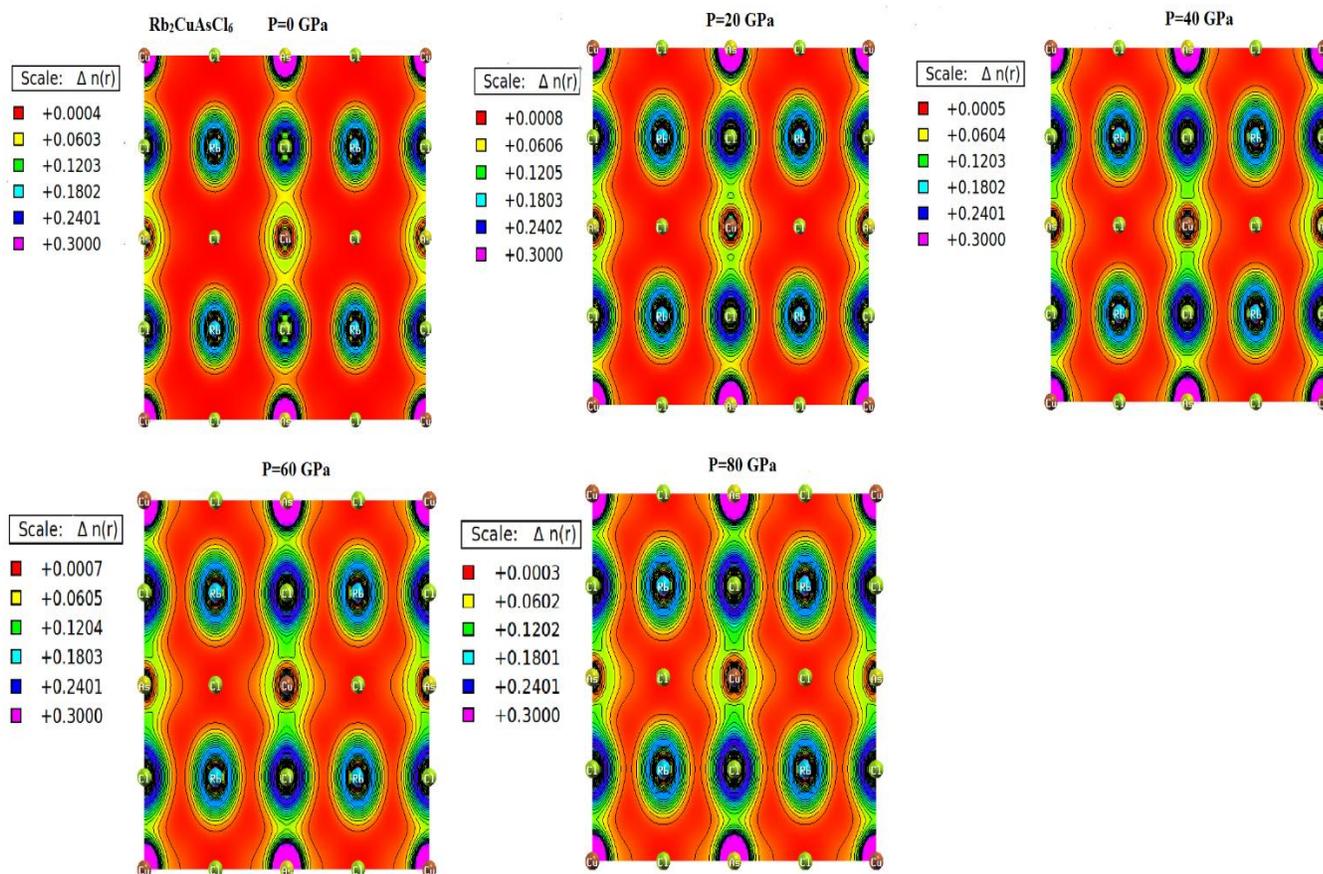


**Figure IV.16:** Courbes de densités d'états électroniques partielles (PDOS) du composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  (entre 0 GPa et 80 GPa), calculées par la méthode TB-mBJ.

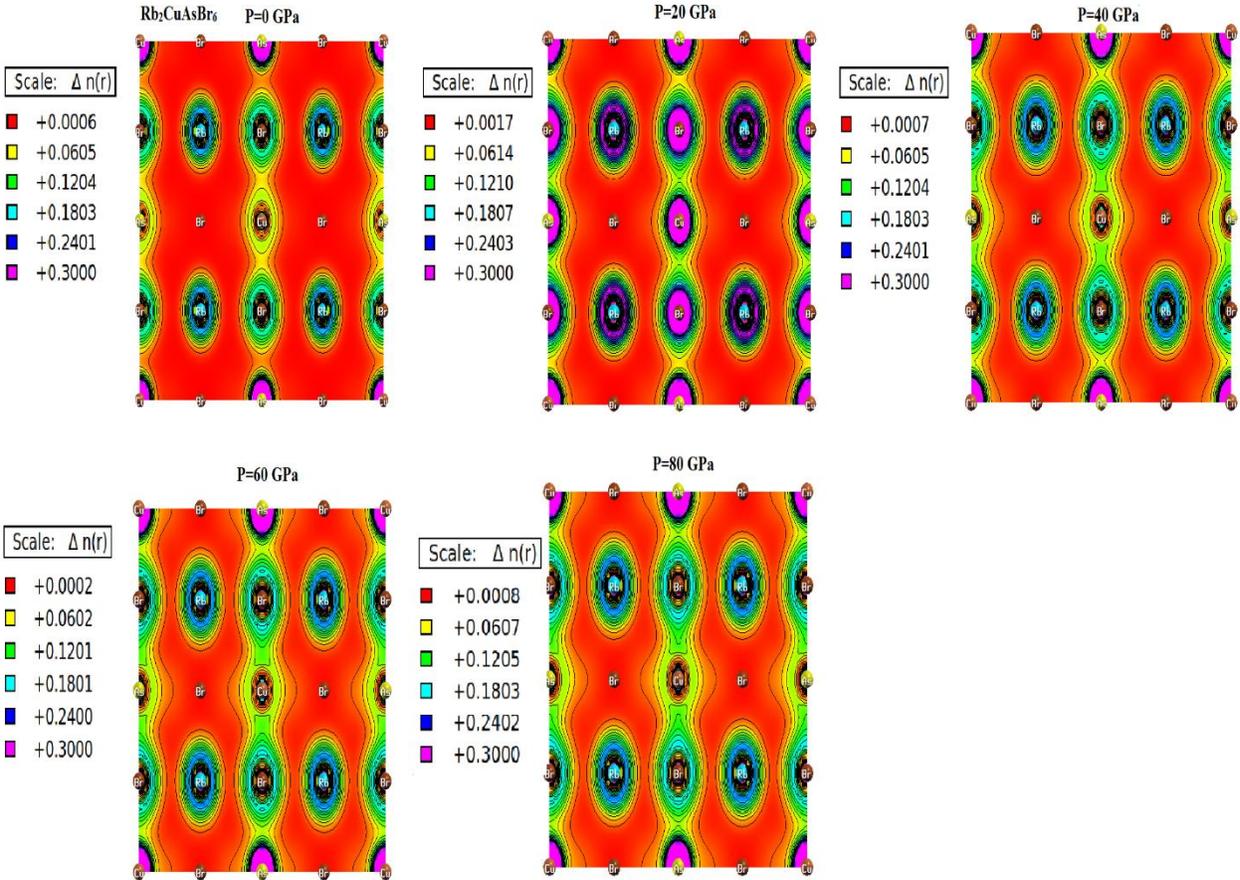
### IV.5.3 Densité de charge

L'analyse de la distribution de la densité de charge donne un aperçu sur la liaison chimique et sur le transfert de charges dans les composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Les figures IV.17 et IV.18 montrent les images de la densité de charge calculées, à deux dimensions (2D) le long du plan cristallographique (110) sous l'effet de la pression hydrostatique dans l'intervalle 0 GPa à 80 GPa, le plan (110) est choisi car il est caractérisé par une densité réticulaire importante montrant les différentes liaisons entre les espèces atomiques du composé. L'échelle de couleur sur le côté gauche de l'image de la densité de charge indique l'intensité de la densité électronique. Dans les conditions normales de pression, le remplacement de Cl par Br élève la valeur de la densité de charge et ceci est cohérent avec les tendances observées dans d'autres pérovskites doubles, telles que  $\text{Cs}_2\text{CuAsX}_6$  [39]. Toujours dans le même contexte ( $P = 0$  GPa), le transfert de charge se produit entre Rb et l'élément X (Cl/Br) en raison de leur différence significative d'électronégativité conduisant à l'établissement d'une liaison ionique entre ces deux espèces atomiques, comme l'indique l'aspect des images interprétant le chevauchement de charges entre Rb et X. En revanche, les contours de charges chevauchent entre Cu, As et X (Cl/Br) indiquant une hybridation de leurs orbitales, ce qui suggère un transfert d'électrons et une liaison covalente. Plus précisément, l'hybridation Cu-3d et X-3p observée sur les tracés de la densité d'états (DOS) confirme cette interaction covalente. La nature de la liaison dans  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  est donc identifiée comme covalente polaire, c'est-à-dire un mélange de caractères ionique et covalent, ceci est cohérent avec les propriétés de liaison d'autres pérovskites doubles [40]. Sous pression hydrostatique, les contours de densité de charges deviennent plus concentrés et plus intenses, reflétant la compression de la maille des composés. Les contours plus rapprochés et plus denses autour des paires Cu-Cl et Cu-Br jouent en faveur d'un caractère covalent de ces liaisons, confirmé par le chevauchement orbital accru. En outre, les environnements électroniques des atomes Rb et (Cl/Br) se compriment conduisant à des interactions plus complexes, bien que celles-ci restent principalement ioniques. La densité de charge autour de l'As devient également

plus concentrée, ce qui suggère son implication accrue dans la redistribution de la charge sous pression. Ces observations soulignent la nature évolutive de la liaison et des interactions de charges dans  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  sous l'effet de la pression hydrostatique.



**Figure IV.17:** Densité de charges électronique de  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  entre 0 GPa et 80 GPa, le long des plans cristallographiques (110).



**Figure IV.18:** Images illustrant la densité de charges électronique dans le composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  en fonction de la pression hydrostatique (entre 0 GPa et 80 GPa), le long des plans cristallographiques (110).

## IV.6 Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau découlent de sa constante diélectrique qui renseigne sur son utilisation potentielle dans les applications optoélectroniques. Pour qu'un matériau présente de bonnes caractéristiques et de bonnes propriétés, il doit posséder une bande interdite et un coefficient d'absorption appropriés. Comprendre ces caractéristiques est essentiel pour évaluer leur rôle dans ce contexte [41]. La constante diélectrique complexe décrit la réponse du matériau [42].

Les caractéristiques optiques, évaluées dans la fourchette allant de 0 à 6 eV, à température ambiante et à différentes valeurs de la pression des pérovskites doubles  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ), sont montrées dans les Figures IV.19 et 20.

### IV.6.1 Constante diélectrique

Les Figures IV.19(a)- IV.20(a) et IV.19(b)- IV.20(b) contiennent les courbes  $\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  des composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Ces dernières sont représentées en fonction de la pression hydrostatique dans un intervalle d'énergie allant de 0 à 6 eV.  $\epsilon_1(\omega)$  est liée au taux de recombinaison des porteurs de charge. Les matériaux ayant une constante diélectrique plus élevée réduisent le taux de recombinaison des porteurs de charges, ce qui les rend plus efficaces pour les applications de cellules solaires.

Comme le montrent les Figures IV.19(a)- IV.20(a), l'accroissement de la pression appliquée fait croître la valeur de la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(\mathbf{0})$  des composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ , avec des changements remarquables sur le reste de leurs spectres  $\epsilon_1(\omega)$ . Pour  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$ , le pic principal, situé dans le spectre visible de la lumière, se déplace sous l'effet de la pression, les positions occupées par son centre sont 1.73 eV (0 GPa), 2.20 eV (20 GPa), 2.11 eV (40 GPa), 1.98 eV (60 GPa) et 1,79 eV (80 GPa). Pour le composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  les positions du pic sont les suivantes: 1.56 eV (0 GPa), 1.86 eV (20 GPa), 1.77 eV (40 GPa), 1.69 eV (60 GPa) et 1,58 eV (80 GPa).

La valeur de  $\epsilon_1(\mathbf{0})$  des pérovskites halogénures  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  est de plus en plus forte que la bande interdite est faible (voir la section sur les propriétés électroniques). À pression atmosphérique normale (0 GPa), les deux composés ont la plus faible valeur de  $\epsilon_1(\mathbf{0})$ . Les pérovskites halogénures  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ , sous l'effet de la pression hydrostatique, présentent une constante diélectrique statique plus élevée associée à une bande interdite décroissante (voir la section Propriétés électroniques). À pression nulle, les deux composés ont la partie réelle la plus faible de la fonction diélectrique, car les composés à large bande interdite ont tendance à avoir une constante diélectrique statique faible [43]. Par conséquent, la constante diélectrique statique des pérovskites d'halogénures métalliques  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) induites par la pression augmente à mesure que la bande interdite diminue

Les Figures IV.19(b) et IV.20(b) montrent que ces composés présentent des pics dus aux transports électroniques entre les bandes BV et BC. Les positions des pics figurant sur les spectres  $\epsilon_2(\omega)$  des composés se déplacent avec l'accroissement de la pression, celles de  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$ , sont les suivantes 2.30 eV (0 GPa), 2.33 eV (20 GPa), 2.62 eV (40 GPa), 2.13 eV (60 GPa) et 2 eV (80 GPa) et celles de  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  sont les suivantes: 2.22 eV (0 GPa), 2.01 eV (20 GPa), 1.96 eV (40 GPa), 1.85 eV (60 GPa) et 1.75 eV (80 GPa).

## IV.6.2 Réflectivité

Les Figures IV.19(c) et IV.20(c) montrent les spectres de  $R(\omega)$  des deux pérovskites dans l'intervalle allant de 0 à 6 eV en fonction de la pression (P). Quand (P) augmente,  $R(\omega)$  des composés augmente considérablement. Les pics les plus intenses de  $R(\omega)$  sont observés dans la région visible du spectre solaire, avec les valeurs suivantes 0.34, 0.33, 0,37, 0,40 et 0.42 pour  $\text{Rb}_2\text{CuAsC}_6$ . Pour ce composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ , les valeurs de  $R(0)$  sont égales à 0.34, 0.37, 0.42, 0.44 et 0.45 aux pressions respectives 0 GPa, 20 GPa, 40 GPa, 60 GPa et 80 GPa, ces valeurs indiquent un accroissement de cette grandeur sous l'effet d'un gradient de pression. L'accroissement de la réflectivité conduirait potentiellement à l'amélioration de l'absorption des cellules solaires basées sur ces matériaux.

À partir de cela, nous déduisons que la réflectivité augmente à mesure que la contrainte appliquée augmente, ce qui indique qu'une plus grande proportion de la lumière incidente est réfléchi. Cette tendance suggère que le matériau devient plus efficace pour réfléchir la lumière, ce qui conduit à une meilleure transmittance et, par conséquent, à une absorption améliorée [44,45].

## IV.6 3 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  quantifie la proportion de lumière absorbée par unité de distance dans un milieu [46]. Il renseigne sur l'efficacité de la conversion de l'énergie solaire d'un matériau, c'est un facteur important à connaître dans le domaine du photovoltaïque. Les sauts électroniques entre bandes sont principalement responsables des spectres d'absorption  $\alpha(\omega)$  enregistrés [47].

Les Figures IV.19(d) et IV.20 (d) illustrent les spectres d'absorption des composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  en fonction de l'énergie des photons à différentes pressions variant entre 20 GPa et 80 GPa. Pour les deux composés, les bandes d'absorption observées varient légèrement et s'élargissent avec l'élévation de la pression. A  $P=0$  GPa, les matériaux ont des comportements différents et présentent une absorption maximale dans la région UV. Les spectres des deux composés montrent des pics d'absorption moins intenses dans la région du visible, positionnés à 2.48 eV pour  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  et à 2.39 eV pour  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ . On remarque qu'avec l'augmentation de la pression, l'absorption maximale se déplace vers la région UV du spectre solaire. Ces résultats indiquent l'importance de ces composés dans les domaines du photovoltaïque, de l'optoélectroniques et de la récupération de l'énergie, en raison de leur capacité d'absorption dans les faibles intervalles d'énergie et de leur absorption optique significative dans les régions visible et UV. Notons que  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  présente une absorption plus élevée que  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ . Il est à noter aussi que les spectres d'absorption  $\alpha(\omega)$ , sous l'effet d'une importante pression hydrostatique, présentent des pics prononcés dans la région UV, ce qui suggère une bonne efficacité des applications des dispositifs et ceci par rapport aux faibles pressions.

#### **IV.6.4 Conductivité optique**

La conductivité optique  $\sigma(\omega)$ , offre des informations précieuses liées à la réponse d'un matériau suite à son excitation par des ondes électromagnétiques [44].

Les figures IV.19(e) et IV.20(e) présentent les spectres  $\sigma(\omega)$  des composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X= \text{Cl}, \text{Br}$ ) entre 0 et 6 eV en fonction de la pression hydrostatique. Les spectres des deux composés sont similaires et sont marqués par un ensemble de pics dont le plus intense se trouve dans le spectre visible de la lumière. La pression a un effet remarquable sur l'évolution des spectres, elle engendre un important changement de ces derniers. En effet, un gradient de pression agit à la fois sur la position et sur l'intensité des pics. Lorsque la pression augmente entre 0 et 80 GPa, l'intensité du pic de la région du visible augmente et sa position change en se décalant vers les faibles énergies tout en restant toujours dans la région du visible. Le tableau IV.3 montre, à chaque valeur de la pression, la position ainsi que l'intensité relative de ce pic et ceci pour les deux composés.

**Tableau IV.3:** Intensité maximale du pic de la conductivité optique ainsi que sa position énergétique dans les composés doubles pérovskites  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ), en fonction de la pression hydrostatique (entre 0 et 80 GPa).

Composés	$\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$					$\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$			
	0	20	40	60	80	0	40	60	80
Pression									
Valeur maximale du pic de $\sigma(\omega)$ [ $\Omega.\text{cm}$ ] $^{-1}$	2523	3095	3738	3476	3642	2529	3630	3839	3750
Position énergétique du pic (eV)	2.32	3.04	2.29	2.15	2.01	<b>2.27</b>	<b>1.94</b>	<b>1.85</b>	<b>1.78</b>

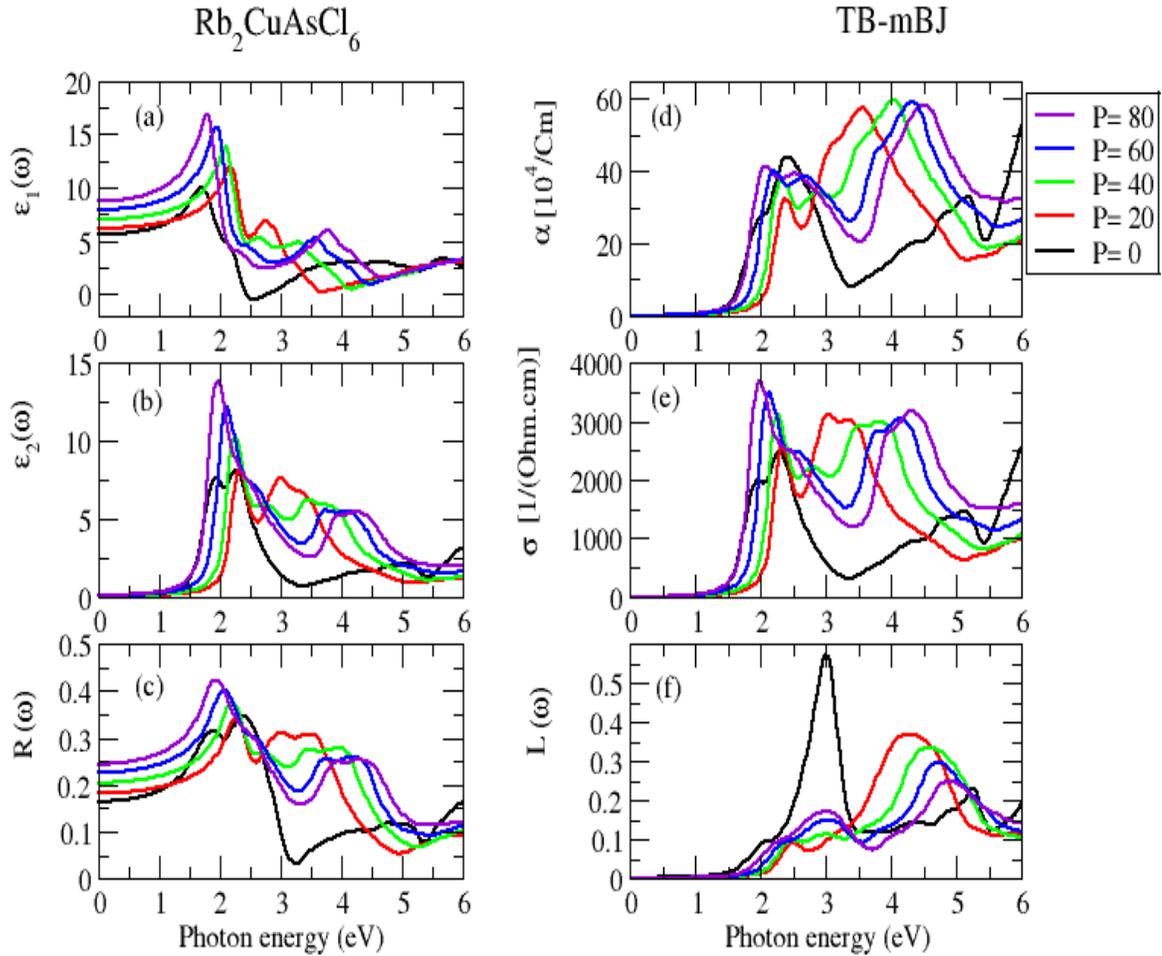
Inversement, quand la pression augmente le pic large de la région de l'ultraviolet préserve approximativement son intensité mais il subit un déplacement vers les grandes énergies. Cette observation confirme l'idée que l'augmentation de la déformation donne au composé une meilleure absorption des photons et, par conséquent, une conductivité optique plus élevée [48].

Notons que les composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) ont une conductivité optique importante dans la région du visible indiquant leur utilité dans la fabrication de cellules solaires photovoltaïques.

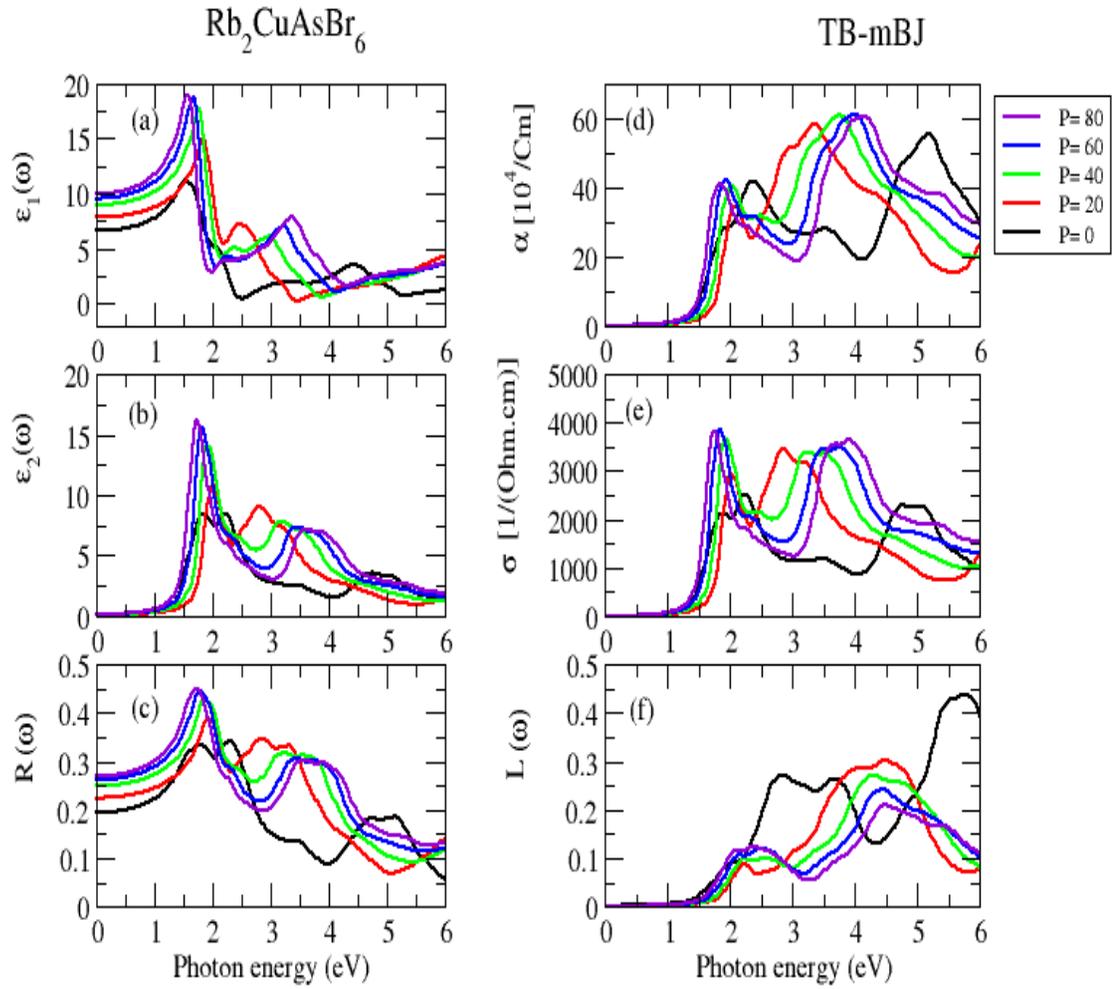
#### IV.6.5 Perte d'énergie

Les spectres de perte d'énergie  $L(\omega)$  informent sur les excitations collectives résultant du mouvement rapide des charges au sein d'un matériau. L'étude des spectres de pertes d'énergie est essentielle pour comprendre les propriétés des matériaux, car elle décrit l'interaction entre les électrons rapides et le matériau qu'ils traversent [49]. Les figures IV.19 (f) et 20 (f) montrent les courbes  $L(\omega)$  des pérovskites  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ), calculées entre 0 et 6 eV. A pression nulle, le pic le plus marquant est observé dans la région

ultraviolette à 3.04 eV et 5.79 eV pour  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ , respectivement. Dans la partie infrarouge (IR) du spectre solaire,  $L(\omega)$  est minimale, alors sur la partie visible de ce spectre elle est légèrement supérieure. Bien que l'absorption soit plus élevée dans la région visible, la perte associée reste relativement faible, ce qui rend ces pérovskites prometteuses pour leur utilisation dans les cellules solaires.



**Figure IV.19:** Paramètres optiques du composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$ : a)  $\epsilon_1(\omega)$ , b)  $\epsilon_2(\omega)$ , c)  $R(\omega)$ , d)  $\alpha(\omega)$  ( $10^4/\text{cm}$ ), e)  $\sigma(\Omega.\text{cm}^{-1})$  et f)  $L(\omega)$  (EELS), calculés par la méthode TB-mBJ.



**Figure IV.20:** Paramètres optiques du composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ : a)  $\epsilon_1(\omega)$ , b)  $\epsilon_2(\omega)$ , c)  $R(\omega)$ , d)  $\alpha(\omega)$  ( $10^4/\text{cm}$ ), e)  $\sigma(\Omega.\text{cm}^{-1})$  et f)  $L(\omega)$  (EELS), calculés par la méthode TB-mBJ.

## IV.7 Conclusion

En conclusion, notre étude a porté sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des pérovskites doubles halogénées  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$ . L'étude vise à voir l'évolution de leurs propriétés sous l'effet de la pression hydrostatique. Les calculs sont effectués via le code WIEN2k et la méthode FP-LAPW. Les résultats obtenus ont montré que les deux composés dans le contexte de notre étude préservent la structure cubique stable; le composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  maintient une stabilité mécanique

constante à toutes les pressions appliquées, tandis que le composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  est instable à la pression 20 GPa.

L'étude des propriétés élastiques a montré qu'avec l'augmentation de la pression les composés sont rigides et leur ductilité connaît une augmentation marquée particulièrement dans le composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ . Elle a également montré le pouvoir de l'accroissement de la pression hydrostatique sur le changement de la nature et du comportement des composés. Nous avons aussi observé la transformation semi-conducteur-métal suivie d'une baisse de la valeur du gap énergétique. Les changements importants se sont produits à 80 GPa dans  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  et à 40 GPa dans  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ .

En ce qui concerne les propriétés optiques, les pérovskites montrent une absorption significative dans la région visible du spectre solaire.  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  présente une absorption plus élevée et une perte d'énergie plus faible sous haute pression par comparaison avec le composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$ . Ces résultats mettent en évidence le potentiel de ces pérovskites pour des applications dans les cellules solaires.

## Références Bibliographiques

- [1] Lhermitte, C. R., & Sivula, K. (2019). Alternative oxidation reactions for solar-driven fuel production. *ACS Catalysis*, 9(3), 2007-2017.
- [2] Elaggoune, W., Meddour, A., & Bourouis, C. (2023). p-d co-doping alloys as prospective half-semiconductors for optoelectronic, spintronic, and thermoelectric applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 165, 107684.
- [3] Elaggoune, W., Meddour, A., Bourouis, C., Gous, M. H., & Bordjiba, Z. (2023). Influence of 3d-Fe substitution on structural, mechanical, electronic, and magnetic properties in rock-salt SrS: Insights from the first-principles study. *Solid State Communications*, 361, 115060.
- [4] Abbasi, T., Premalatha, M., & Abbasi, S. A. (2011). The return to renewables: Will it help in global warming control?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 891-894.
- [5] Owusu, P. A., & Asumadu-Sarkodie, S. (2016). A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering*, 3(1), 1167990.
- [6] Germeshausen, R., Heim, S., & Wagner, U. J. (2023). Support for renewable energy: The case of wind power. CRC TR 224 Discussion Paper No. 390.
- [7] Parida, B., Iniyar, S., & Goic, R. (2011). A review of solar photovoltaic technologies. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(3), 1625-1636.
- [8] Ali, M. H., Islam, M. J., Kumer, A., Hossain, M. S., Chakma, U., Howlader, D., & Hossain, T. (2021). Investigation of structural, electronic, and optical properties of Na<sub>2</sub>InAgCl<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>InAgCl<sub>6</sub>, and Rb<sub>2</sub>InAgCl<sub>6</sub> lead-free halide double perovskites in relation to Cs<sub>2</sub>InAgCl<sub>6</sub> perovskites: A comparative study using DFT functionals. *Materials Research*, 24, Article e20210086. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.486821>
- [9] Tailor, N. K., Kar, S., Mishra, P., These, A., Kupfer, C., Hu, H., & Satapathi, S. (2021). Advances in lead-free perovskite single crystals: Fundamentals and applications. *ACS materials letters*, 3(7), 1025-1080.

- [10] Dou, S., Wang, X., & Wang, S. (2019). Rational design of transition metal-based materials for highly efficient electrocatalysis. *Small Methods*, 3(1), 1800211.
- [11] Dzade, N. Y., Obodo, K. O., Adjokatse, S. K., Ashu, A. C., Amankwah, E., Atiso, C. D., ... & Waghmare, U. V. (2010). Silicene and transition metal based materials: prediction of a two-dimensional piezomagnet. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(37), 375502.
- [12] Tegus, O., Brück, E., Buschow, K. H. J., & De Boer, F. R. (2002). Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*, 415(6868), 150-152.
- [13] Pramitha, A., & Raviprakash, Y. (2022). Recent developments and viable approaches for high-performance supercapacitors using transition metal-based electrode materials. *Journal of Energy Storage*, 49, 104120.
- [14] Chen, H., Wei, W. B., Lin, H., & Wu, X. T. (2021). Transition-metal-based chalcogenides: A rich source of infrared nonlinear optical materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 448, 214154.
- [15] Lopez, Y. C., Viltres, H., Gupta, N. K., Acevedo-Pena, P., Leyva, C., Ghaffari, Y., ... & Kim, K. S. (2021). Transition metal-based metal–organic frameworks for environmental applications: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 1295-1334.
- [16] Boualleg, C., Meddour, A., & Gous, M. H. (2024). Study of structural, dynamical stability, electronic magnetic and optical properties of RbSnO<sub>3</sub> oxide perovskite compound using the density functional theory approach. *Physica Scripta*, 99(6), 065919.
- [17] Reshak, A. H., Khan, S., Laref, A., Murtaza, G., & Bila, J. (2020). Pressure induced physical variations in the lead free fluoropervoskites XYF<sub>3</sub> (X= K, Rb, Ag; Y= Zn, Sr, Mg): optical materials. *Optical Materials*, 109, 110325.
- [18] Zhang, L., Liu, C., Wang, L., Liu, C., Wang, K., & Zou, B. (2018). Pressure-induced emission enhancement, band-gap narrowing, and metallization of halide perovskite Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(35), 11213-11217.
- [19] Kong, L., & Liu, G. (2021). Synchrotron-based infrared microspectroscopy under high pressure: An introduction. *Matter and Radiation at Extremes*, 6(6).

- [20] Sholl, D. S., & Steckel, J. A. (2023). *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (2<sup>e</sup> éd.). John Wiley & Sons.
- [21] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [22] Blaha, P., Schwarz, K., Tran, F., Laskowski, R., Madsen, G. K., & Marks, L. D. (2020). WIEN2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of chemical physics*, 152(7). 074101.
- [23] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical Review Letters*, 102(22), 226401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>
- [24] Jamal, M., Bilal, M., Ahmad, I., & Jalali-Asadabadi, S. (2018). IRelast package. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 569-579.
- [25] Nawaz, P. A., Mustafa, G. M., Iqbal, S. S., Noor, N. A., Ahmad, T. S., Mahmood, A., & Neffati, R. (2022). Theoretical investigations of optoelectronic and transport properties of Rb<sub>2</sub>YInX<sub>6</sub> (X= Cl, Br, I) double perovskite materials for solar cell applications. *Solar Energy*, 231, 586-592.
- [26] Tyuterev, V. G., & Vast, N. (2006). Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy. *Computational materials science*, 38(2), 350-353.
- [27] Shafiq, M., Shah, M. Q., Murtaza, G., Raza, H. H., Ramay, S. M., & Irfan, M. (2023). Pressure induced variations in the band structure, optical and mechanical properties of lead free double halides perovskites K<sub>2</sub>CuAsX<sub>6</sub> (X= Cl, Br): A first-principles calculations. *Inorganic Chemistry Communications*, 156, 111262.
- [28] Irfan, M., Murtaza, G., Muhammad, N., Tahir, S., Raza, H. H., Sabir, B., ... & Sharif, S. (2023). Experimental and theoretical studies of structural, electronic and magnetic properties of RE<sub>2</sub>NiCrO<sub>6</sub> (RE= Ce, Pr and Nd) double perovskites. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 148, 115635.

- [29] Islam, M. N., & Podder, J. (2022). Semiconductor to metallic transition in double halide perovskites Cs<sub>2</sub>AgBiCl<sub>6</sub> through induced pressure: A DFT simulation for optoelectronic and photovoltaic applications. *Heliyon*, 8(8), e10289.
- [30] Elaggoune, W., Ersan, F., & Meddour, A. (2024). Computational design of the novel Fe-doped single-layer SrS: structural, electro-magnetic, and optical properties. *RSC advances*, 14(29), 20668-20682.
- [31] Ali, M. A., Ullah, R., Dar, S. A., Murtaza, G., Khan, A., & Mahmood, A. (2020). Modeling of structural, elastic, mechanical, acoustical, electronic and thermodynamic properties of XPdF<sub>3</sub> (X= Rb, Tl) perovskites through density functional theory. *Physica Scripta*, 95(7), 075705.
- [32] El Amine Monir, M., & Dahou, F. Z. (2020). Structural, thermal, elastic, electronic and magnetic properties of cubic lanthanide based perovskites type oxides PrXO<sub>3</sub> (X= V, Cr, Mn, Fe): insights from ab initio study. *SN Applied Sciences*, 2(3), 465.
- [33] Schreiber, E., Anderson, O. L., Soga, N., & Bell, J. F. (1975). Elastic constants and their measurement. ASME.
- [34] Bencherif, K., Yakoubi, A., Della, N., Miloud Abid, O., Khachai, H., Ahmed, R., ... & Murtaza, G. (2016). First principles investigation of the elastic, optoelectronic and thermal properties of XRuSb:(X= V, Nb, Ta) semi-Heusler compounds using the mBJ exchange potential. *Journal of Electronic Materials*, 45, 3479-3490.
- [35] Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N., & Seok, S. I. (2013). Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano letters*, 13(4), 1764-1769.
- [36] Dufek, P., Blaha, P., & Schwarz, K. (1994). Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids. *Physical Review B*, 50(11), 7279.
- [37] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.

- [38] Lee, J. H., Jaffe, A., Lin, Y., Karunadasa, H. I., & Neaton, J. B. (2020). Origins of the pressure-induced phase transition and metallization in the halide perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>) PbI<sub>3</sub>. *ACS Energy Letters*, 5(7), 2174-2181.
- [39] Shah, M. Q., Shafiq, M., Naeem, A., Murtaza, G., Ayyaz, A., Usman, A., ... & El-Sheikh, M. A. (2024). Effect of position occupancy of different elements on the structural stability, optoelectronic, thermoelectric and elastic properties of Cs<sub>2</sub>CuAsX<sub>6</sub> (X: Cl, Br, I) halide double perovskite: DFT analysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 174, 108187
- [40] Sofi, M. Y., Khan, M. S., & Khan, M. A. (2024). Control of spin on ferromagnetism and thermoelectric properties of K<sub>2</sub>GeMnX<sub>6</sub> (X= Cl, Br, I) halide perovskites: emerging candidates for semiconductor spintronics and thermoelectric applications. *Materials Advances*, 5(11), 4913-4931.
- [41] Jong, U. G., Yu, C. J., & Kye, Y. H. (2020). Computational prediction of structural, electronic, and optical properties and phase stability of double perovskites K<sub>2</sub>SnX<sub>6</sub> (X= I, Br, Cl). *RSC advances*, 10(1), 201-209.
- [42] Srivastava, A., Sarkar, P., Tripathy, S. K., Lenka, T. R., Menon, P. S., Lin, F., & Aberle, A. G. (2020). Structural, electronic and optical properties of Ag<sub>2</sub>MgSn (S/Se)<sub>4</sub> quaternary chalcogenides as solar cell absorber layer: an Ab-initio study. *Solar Energy*, 209, 206-213.
- [43] Roknuzzaman, M., Ostrikov, K. K., Wasalathilake, K. C., Yan, C., Wang, H., & Tesfamichael, T. (2018). Insight into lead-free organic-inorganic hybrid perovskites for photovoltaics and optoelectronics: A first-principles study. *Organic Electronics*, 59, 99-106.
- [44] Mitro, S. K., Saiduzzaman, M., Biswas, A., Sultana, A., & Hossain, K. M. (2022). Electronic phase transition and enhanced optoelectronic performance of lead-free halide perovskites AGeI<sub>3</sub> (A= Rb, K) under pressure. *Materials Today Communications*, 31, 103532.
- [45] Rahman, M. A., Mitro, S. K., Parvin, F., & Islam, A. K. M. A. (2021). Zirconium trigallide polymorphs with tetragonal and cubic structures: optical and thermodynamic properties. *Indian Journal of Physics*, 95, 587-594.

- [46] Aziz, A., Aldaghfag, S. A., Zahid, M., Iqbal, J., Yaseen, M., & Somaily, H. H. (2022). Theoretical investigation of  $X_2NaIO_6$  ( $X= Pb, Sr$ ) double perovskites for thermoelectric and optoelectronic applications. *Physica B: Condensed Matter*, 630, 413694.
- [47] Gul, B., Khan, M. S., Khan, G., Ahmad, H., Thounthong, P., Khattak, S. A., & Khan, T. (2022). First-principles calculations to investigate the optoelectronic, and thermoelectric nature of zinc based group II-VI direct band semiconductors. *Optik*, 271, 170143.
- [48] M. Roknuzzaman, K.K. Ostrikov, H. Wang, A. Du, T. Tesfamichael, Towards lead- free perovskite photovoltaics and optoelectronics by ab-initio simulations, *Sci. Rep.* 7 (1) (2017) 2017, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-13172-y>.
- [49] Hossain, A., Sarker, M. S. I., Khan, M. K. R., & Rahman, M. M. (2020). Spin effect on electronic, magnetic and optical properties of spinel  $CoFe_2O_4$ : A DFT study. *Materials Science and Engineering: B*, 253, 114496.

## **Conclusion générale et perspectives**

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont pour objectif l'analyse, par des méthodes ab-initio, des différentes propriétés physiques des pérovskites oxydes et des doubles pérovskites, en s'appuyant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), mise en œuvre dans le code Wien2k. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) ainsi que l'approximation de Tran et Blaha (TB-mBJ) pour évaluer numériquement le potentiel d'échange-corrélation. Nous avons calculé les propriétés thermoélectriques des pérovskites via la théorie de Boltzmann en utilisant le programme BoltzTrap1. Les résultats obtenus sont résumés comme-suit :

La première partie a été consacrée à l'analyse des propriétés structurales, dynamiques, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques de la pérovskite  $\text{RbSnO}_3$ . Les résultats obtenus ont permis de constater que la pérovskite  $\text{RbSnO}_3$  adopte une structure cubique et présente une stabilité tant mécanique que dynamique. L'analyse des caractéristiques électroniques et magnétiques de ce composé ont révélé qu'il a un comportement demi-métallique, il se comporte comme un métal dans le canal des spins minoritaires et comme un semi-conducteur dans le canal des spins majoritaires avec un gap indirect dans la direction de  $M \rightarrow \Gamma$ . De plus, ce composé présente des propriétés ferromagnétiques, avec un moment magnétique total égale à  $1 \mu\text{B}$ , principalement attribué aux états électroniques de type p de l'atome d'oxygène.

Les propriétés optiques de cette pérovskite oxyde indiquent une forte absorption dans la région des radiations ultraviolettes vers l'énergie 6 eV et l'étude thermoélectrique montre une valeur maximale de ZT de 0,98 à température ambiante. Ces caractéristiques indiquent que le composé  $\text{RbSnO}_3$  est un candidat prometteur pour des applications en spintronique, en thermoélectricité, ainsi que dans les dispositifs optiques travaillant dans la région de la lumière ultraviolette (UV).

La deuxième partie de ce travail a porté sur l'impact d'un gradient de pression hydrostatique sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites doubles de formules  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$ . Les principaux résultats sont résumés comme suit :

L'analyse des propriétés structurales des composés  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  a montré que leur structure cubique est conservé mais leurs constantes de réseaux diminuent à mesure que la pression augmente.

L'étude des propriétés élastiques a montré que le composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$  maintient une stabilité mécanique constante, tandis que le composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  devient instable à 20 GPa. Une augmentation de la rigidité et de la ductilité sous pression a été observée, particulièrement marquée pour  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$ .

Les analyses électroniques révèlent qu'une transition de l'état semi-conducteur vers l'état métal se produit avec l'augmentation de la pression, entraînant une réduction de la bande interdite dans le semi-conducteur.

Concernant les propriétés optiques sous gradient de pression, les pérovskites montrent une absorption significative dans la région visible du spectre solaire; cette absorption est plus élevée dans le composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsBr}_6$  et sa perte d'énergie est moindre par rapport à celle du composé  $\text{Rb}_2\text{CuAsCl}_6$ . Ces résultats soulignent le potentiel de ces pérovskites pour des applications dans les cellules solaires.

Les perspectives liées à ce travail de thèse sont les suivantes :

- Etude de la dispersion des phonons pour l'analyse des fréquences afin de déduire le domaine de stabilité des pérovskites  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ).
- Etude de l'effet du dopage et du co-dopage des composés  $\text{RbSnO}_3$  et  $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) avec des éléments de transition ou des terres rares sur leurs propriétés dans le but d'investiguer l'élargissement de leurs champs d'applications.
- Enfin, nous projetons de calculer les propriétés de nos composés à 2D et de comparer les résultats avec ceux obtenus à 3D