

N°d'ordre :

**Université de Saida– Dr. Moulay Tahar
Faculté Sciences**

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ème Cycle

Spécialité : Physique des Matériaux

Filière : Sciences

Par :

HAMADA SAMIRA

Thème :

Etude ab-initio des propriétés de matériaux anti-pérovskites

X_3YO



Thèse soutenue le 08 /07/2024 devant le jury composé de :

| N° | Nom et prénom | Grade | Etablissement | Qualité |
|-----------|----------------------|--------------|--|----------------|
| 01 | AMARA Kadda | Prof. | Université de Saida – Dr. Moulay Tahar | Président |
| 02 | SAADAOUI Fatiha | MCA | Université de Saida – Dr. Moulay Tahar | Encadreur |
| 03 | EL KEURTI Mohammed | Prof. | Université de Saida – Dr. Moulay Tahar | Examineur |
| 04 | BOUTALEB Habib | MCA | Université de Saida – Dr. Moulay Tahar | Examineur |
| 05 | BADAOUI Abdelhamid | MCA | Centre Universitaire Salhi Ahmed EL NAAMA | Examineur |
| 06 | Mebrek Moued | MCA | Centre univesitaire nour el bachir D'el bayadh | Examineur |
| 07 | DRISSKHODJA Mohamed | Prof. | Ex Université de Saida – Dr. Moulay Tahar | Invite |

2023-2024

Dédicace

A tous ceux qui me sont chers,...

Remerciements

*Avant toute chose, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma directrice de thèse Melle. **Fatiha SAADAoui**. Je lui suis reconnaissante pour le temps conséquent qu'elle m'a accordé. Son soutien attentif, ses conseils et ses précieux commentaires ont été les pierres angulaires de mon travail de recherche.*

Je remercie également les membres du comité de formation doctorale pour leur contribution inestimable, leurs critiques constructives et leur examen rigoureux de mon travail.

*Je tiens à remercier monsieur **AMARA Kadda**, Professeur à l'université de Saida Dr Moulay Tahar , d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.*

*Je voudrais remercier les rapporteurs et examinateurs de cette thèse **M. M. EIKEURTI**, Professeur à l'université de Saida , **M.H. BOUTALEB**, maitre de conférences à l'université de Saida, **M. A. BADAoui** maitre de conférences au Centre universitaire d'EL NAAMA et **M. M. MEBREK**, maitre de conférences au Centre universitaire d'EL BAYADH, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et d'avoir accepté d'examiner et juger mon travail.*

*Un vif remerciement à **M. M. DRISS KHOJA** pour avoir accepté de m'honorer par sa présence à la soutenance de cette thèse.*

*Je remercie également Monsieur **ZEMOULI Mostefa**, Professeur à l'université de Saida Dr Moulay Tahar , pour sa générosité, sa patience et son aide pour la réalisation de ce travail.*

*J'exprime ma gratitude à l'institution universitaire qui a fourni la plate-forme pour cette recherche scientifique à travers le Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques sous la direction du Professeur **Mohammed El keurti**.*

Mes sincères remerciements vont à mes collègues, pour l'environnement intellectuel stimulant. L'esprit de collaboration au sein de notre communauté universitaire a été une

source d'inspiration et a sans aucun doute enrichi la profondeur et l'étendue de mon travail.

Enfin, une note particulière de gratitude va à mes amis et à ma famille pour leur soutien indéfectible tout au long de ce parcours d'études et de recherches difficile mais enrichissant. Leurs encouragements, leur compréhension et leur confiance en mes capacités ont été une source constante de motivation.

Cette thèse constitue un effort collectif, reflétant les contributions de nombreuses personnes. À tous ceux qui ont joué un rôle, grand ou petit, dans la réalisation de cette thèse de doctorat, j'exprime ma sincère gratitude.

Samira HAMADA

Table des figures

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Les appareils thermoélectriques fonctionnent selon les principes des effets thermoélectriques. | 26 |
| 1.2 | La structure cubique Pm-3m idéale d'une pérovskite ABX ₃ , avec X représentant les oxydes et les halogènes | 29 |
| 1.3 | (a) Structure de la Pérovskite et (b) Double Pérovskite | 31 |
| 1.4 | Transformation de la pérovskite en structure antipérovskite. | 32 |
| 1.5 | Cellule unitaire d'antipérovskite cube avec le groupe spatial Pm3m (221), où les atomes bleus au sommet et l'atome rouge au centre du corps sont des anions tandis que les atomes roses centrés sur la face sont des cations . | 35 |
| 2.1 | Résolution des équations de Kohn et Sham : cycle auto-cohérent . . . | 56 |
| 2.2 | Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques et une région interstitielle est divisée en deux types de régions. La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé. | 60 |
| 2.3 | Organisation des programmes dans Wien2k. | 69 |
| 3.1 | Cellule unitaire des anti-pérovskites cubiques <i>Rb₃CuO</i> et <i>Rb₃AgO</i> | 75 |
| 3.2 | Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour <i>Rb₃CuO</i> et <i>Rb₃AgO</i> | 76 |
| 3.3 | Variation de l'énergie totale en fonction de $R_{mt} \times K_{max}$ pour <i>Rb₃CuO</i> et <i>Rb₃AgO</i> | 77 |
| 3.4 | Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non magnétiques de (a) <i>Rb₃CuO</i> et (b) <i>Rb₃AgO</i> | 79 |

| | | |
|------|---|-----|
| 3.5 | Dispersion des phonons et densité d'états de (a) Rb_3AgO et (b) Rb_3CuO dans l'état fondamental ($P = 0$ GPa). | 89 |
| 3.6 | Les structures de bande de (a) Rb_3CuO et (b) Rb_3AgO | 91 |
| 3.7 | la structure de bande agrandie correspondante près du niveau de Fermi de (c) Rb_3CuO et (d) Rb_3AgO | 92 |
| 3.8 | Densités d'états totales et partielles des composés (a) Rb_3CuO et (b) Rb_3AgO | 93 |
| 3.9 | Densités de charge de (a) Rb_3CuO et (b) Rb_3AgO dans le plan (110). . . | 94 |
| 3.10 | Schéma démonstratif de l'effet Seebeck. La différence de température est indiquée dans le schéma par deux points de couleurs différentes. La température au point rouge est supérieure à celle du point bleu. | 97 |
| 3.11 | Schéma illustratif de l'effet Seebeck. L'absorption de chaleur à l'emplacement bleu entraîne une diminution de la température, tandis que le point rouge connaît une augmentation de la température. Ces fluctuations de température sont le résultat du courant I provoquant des pertes et des absorptions de chaleur par rapport au milieu extérieur. | 99 |
| 3.12 | Schéma démonstratif de l'effet Thomson. Le courant électrique et le gradient de température apparaissent simultanément dans le matériau. L'absorption et le dégagement de chaleur sont marqués respectivement par les couleurs bleue et rouge. | 99 |
| 3.13 | Schéma explicatif d'un module thermoélectrique traditionnel. Les semi-conducteurs de type P et de type N sont connectés électriquement en série et thermiquement connectés en parallèle. La chaleur et la charge sont transportées simultanément par les trous et les électrons. La direction du courant électrique désignée dans le diagramme entraîne un flux de chaleur du bas vers le haut. | 100 |
| 3.14 | Coefficient de Seebeck calculé en fonction de la température des antipérovskites Rb_3AO (A =Cu et Ag). | 103 |

| | | | |
|------|---|-------------------------|-----|
| 3.15 | Conductivité électrique calculée en fonction de la température des antipé- rovsrites | <i>Rb₃AO</i> | |
| | (A =Cu et Ag). | | 104 |
| 3.16 | Conductivité thermique calculée en fonction de la température des antipé- rovsrites | <i>Rb₃AO</i> | |
| | (A=Cu et Ag). | | 104 |
| 3.17 | Dépendance en température du facteur de mérite ZT des antipérovskites <i>Rb₃AO</i> (A =Cu et Ag). | | 105 |
| 3.18 | Facteur de puissance calculé en fonction de la température des antipérovskites | <i>Rb₃AO</i> | |
| | (A=Cu et Ag). | | 105 |
| 3.19 | Variations du Volume de la maille unitaire en fonction de la température, entre 0 et 400 K pour différentes pressions de <i>Rb₃AgO</i> et <i>Rb₃AgO</i> , à P = 0,4,8 GPa. | | 111 |
| 3.20 | Variations du Volume de la maille unitaire en fonction de la pression entre 0 et 8 GPa de <i>Rb₃CuO</i> et <i>Rb₃AgO</i> , pour T=0,300,400K. | | 112 |
| 3.21 | Variations du Module de compressibilité B en fonction de la température de <i>Rb₃CuO</i> et <i>Rb₃AgO</i> , pour P = 0,4,8 GPa. | | 113 |
| 3.22 | Variations de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) et de la cha- leur spécifique à pression constante (C_P) en fonction de la température, entre 0 et 400 K pour P = 0 GPa de <i>Rb₃CuO</i> et <i>Rb₃AgO</i> | | 114 |
| 3.23 | Variations de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) en fonction de la température, entre 0 et 400 K, pour P = 0, 4,8 GPa de <i>Rb₃CuO</i> et <i>Rb₃AgO</i> | | 115 |
| 3.24 | Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la tempéra- ture, pour P = 0 GPa de <i>Rb₃CuO</i> et <i>Rb₃AgO</i> | | 116 |
| 3.25 | Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la pression, entre 0 et 400k, pour P = 0, 4, 8GPa de <i>Rb₃CuO</i> et <i>Rb₃AgO</i> | | 117 |
| 3.26 | Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la pression, entre 0 et 8 GPa, pour T = 0, 300, 400K de <i>Rb₃CuO</i> et <i>Rb₃AgO</i> | | 118 |

| | | |
|------|---|-----|
| 3.27 | Variations de l'entropie (S) en fonction de pression entre 0 et 8 GPa, à T=0,300,400K. de Rb_3CuO et Rb_3AgO | 119 |
| 3.28 | - Variations de l'entropie (S) en fonction de la température, entre 0 et 400 K, à P = 0, 4,8 GPa de Rb_3CuO et Rb_3AgO | 120 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange- corrélation | 57 |
| 3.1 | Paramètres de réseaux calculés "a"(en Å), modules de compressibilité "B ₀ "(en GPa),leur dérivée de pression "B'",énergies globales des éléments Rb, Ag,Cu,énergie totale de la molécule O ₂ et énergies totales minimales E ₀ (en Ry)et les énergies de formation E _{for} (en Ry) pour Rb ₃ AO(A = Cu, et Ag). | 80 |
| 3.2 | Paramètres élastiques de la phase monocristalline : constantes élastiques (C ₁₁ , C ₁₂ et C ₄₄ , en GPa), module de compression (B, en GPa), module de cisaillement tétragonal (G', en GPa), compressibilité (β, en GPa ⁻¹), pression de Cauchy (C _p , en GPa) et facteur d'anisotropie élastique (A), à P =0 GPa et T=0K. | 89 |
| 3.3 | Paramètres élastiques de la phase polycristalline : module de cisaillement de Reuss (G _R , en GPa), module de cisaillement de Voigt (G _V , en GPa), module de cisaillement de Hill (G _H , en GPa), rapport de Pugh (G _H /B), module de Young (E, en GPa), le coefficient de Poisson (σ) et les coefficients de Lamé (λ et μ, en GPa), à P = 0 GPa et T = 0 K. | 89 |
| 3.4 | Vitesse longitudinale (v _l ,en ms ⁻¹), vitesse transversale (v _t ,en ms ⁻¹), vitesse moyenne (v _m , en ms ⁻¹) et température de Debye (θ _D , en K) à partir de la vitesse moyenne à P = 0 GPa et T = 0 K. | 89 |
| 3.5 | Valeurs du gap (en eV) des anti-pérovskites Rb ₃ AO (A = Cu et Ag), calculés par différentes approximations avec et sans couplage spin-orbite. . . | 96 |

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Dédicace | i |
| Remerciements | ii |
| Introduction | 11 |
| CHAPITRE 1 – Aperçu sur des développements de la recherche sur les propriétés théoriques des matériaux anti pérovskites | 21 |
| 1.1 Introduction | 22 |
| 1.2 Crise énergétique et économie | 22 |
| 1.3 Les énergies renouvelables : solution à la crise énergétique | 23 |
| 1.4 Importance des générateurs d'énergie thermoélectrique | 24 |
| 1.5 Aperçu sur des effets thermoélectriques | 25 |
| 1.6 Progrès et défis dans les générateurs thermoélectriques | 26 |
| 1.7 Les pérovskites et leurs structures | 28 |
| 1.7.1 Pérovskites à base d'oxyde | 29 |
| 1.7.2 Pérovskites à base d'halogénures | 29 |
| 1.7.2.1 Pérovskites inorganiques | 30 |
| 1.7.2.2 Pérovskites hybrides aux halogénures organiques-inorganiques (PHHO) | 30 |
| 1.7.3 Doubles Pérovskites | 30 |
| 1.7.4 Pérovskites inverses ou antipérovskites | 31 |
| 1.7.5 Matériaux antipérovskites à base de métaux de transition | 32 |

| | |
|---|-----------|
| CHAPITRE 2 – Cadre théorique | 51 |
| 2.1 Introduction : | 52 |
| 2.2 Equation de Schrödinger | 52 |
| 2.3 L'approximation de Born- Oppenheimer | 52 |
| 2.4 L'approximation de Hartree | 53 |
| 2.5 L'approximation de Hartree-Fock | 53 |
| 2.6 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) | 54 |
| 2.6.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn | 54 |
| 2.6.2 équations de Kohn -Sham | 55 |
| 2.7 Fonctionnelle d'échange et corrélation | 56 |
| 2.7.1 Approximation de Densité Locale LDA (Local Density Approximation) | 57 |
| 2.7.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) | 58 |
| 2.8 La méthode mBJ (modified Becke-Johnson) | 59 |
| 2.9 La méthode des ondes planes augmentées | 60 |
| 2.10 Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) | 61 |
| 2.10.1 Les fonctions de base | 62 |
| 2.10.2 Les propriétés des fonctions de base | 62 |
| 2.10.3 Les énergies de linéarisation (E_l) | 63 |
| 2.10.4 Développement en orbitales locales | 63 |
| 2.10.5 Synthèses des fonctions de base de la méthode LAPW | 64 |
| 2.10.6 Avantages de la méthode LAPW | 64 |
| 2.11 La méthode LAPW+LO | 64 |
| 2.12 La méthode APW+LO | 65 |
| 2.13 La méthode FP-LAPW | 66 |
| 2.14 Le code Wien2k | 66 |
| CHAPITRE 3 – résultats et discussions | 73 |
| 3.1 Méthode de calcul | 74 |
| 3.2 Résultats et discussions | 78 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 3.2.1 | Propriétés structurales et magnétiques | 78 |
| 3.2.2 | Propriétés élastiques | 80 |
| 3.2.2.1 | Constantes élastiques | 80 |
| 3.2.2.2 | Expression de l'énergie et du tenseur des constantes élastiques | 81 |
| 3.2.2.3 | Tenseur des contraintes et équilibre mécanique | 81 |
| 3.2.2.4 | Notation matricielle | 82 |
| 3.2.2.5 | Cristal à symétrie cubique | 83 |
| 3.2.3 | Stabilité dynamique | 88 |
| 3.2.4 | Propriétés électroniques | 90 |
| 3.2.5 | Propriétés thermoélectriques | 95 |
| 3.2.5.1 | Effets thermoélectrique | 96 |
| 3.2.5.2 | Historique | 96 |
| 3.2.5.3 | L'effet Seebeck | 97 |
| 3.2.5.4 | Effet Peltier | 98 |
| 3.2.5.5 | Effet Thomson | 99 |
| 3.2.5.6 | Relations de Kelvin | 100 |
| 3.2.5.7 | Critères de sélection des matériaux thermoélectriques . | 100 |
| 3.2.5.8 | Matériaux utilisés | 101 |
| 3.2.5.9 | Coefficient de Seebeck | 101 |
| 3.2.5.10 | Conductivité électrique | 102 |
| 3.2.5.11 | Conductivité thermique | 102 |
| 3.2.5.12 | Facteur de mérite ZT | 102 |
| 3.2.5.13 | Facteur de puissance | 103 |
| 3.2.6 | Propriété thermodynamique | 106 |
| 3.2.6.1 | Le modèle quasi-harmonique de Debye | 106 |
| 3.2.6.2 | Volume de la maille unitaire | 110 |
| 3.2.6.3 | Module de compressibilité | 113 |
| 3.2.6.4 | Chaleur spécifique | 114 |
| 3.2.6.5 | Température de Debye | 116 |

| | | |
|----------------------------|----------------------|------------|
| 3.2.6.6 | L'entropie | 119 |
| conclusion générale | | 125 |
| Résumé | | 127 |
| Abstract | | 128 |
| | | 129 |

INTRODUCTION

En tant que candidats prometteurs pour la production d'énergie renouvelable, les matériaux thermoélectriques ont reçu beaucoup d'attention en raison de leur capacité de convertir la chaleur en électricité [1-4]. L'efficacité de la conversion chaleur-électricité est régie par ce que l'on appelle le facteur de mérite ZT qui est lié au coefficient de Seebeck puissance thermique (S), à la conductivité électrique (σ), à la température absolue (T) et à la conductivité thermique des électrons (κ_e) et du réseau (κ_L) par la relation $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_e + \kappa_L)$.

Par conséquent, un bon matériau thermoélectrique doit avoir simultanément une faible conductivité thermique (κ_e et κ_L) et un facteur de puissance ($S^2 \sigma$) élevé. Plusieurs paramètres sont impliqués dans la détermination de la valeur de la conductivité thermique tels que la nanostructuration [5], la sous-structuration [6,7], la complexité [8,9], l'anharmonicité [10] et l'instabilité du réseau de type ferroélectrique [11,12], alors qu'un facteur de puissance optimisé peut être atteint par le contrôle de la bande (ingénierie de bande) [13], un dopage important [2,14] et l'effet de filtrage d'énergie [15]. En général, une conductivité thermique réduite du réseau peut être facilement obtenue en optant pour des matériaux amorphes [16-27]. En revanche, S et σ présentent un comportement contre-actif en ce qui concerne le changement de concentration, de mobilité et de masse effective des porteurs, ce qui réduit la possibilité d'améliorer la valeur du facteur de puissance. Ainsi, pour obtenir un facteur de puissance élevé, la structure des bandes électroniques doit posséder des bords de bande à la fois plats et dispersifs [28-30], où la partie plate donne un S élevé, tandis que la partie dispersive induit une mobilité élevée des porteurs et donc une valeur considérable de σ . En pratique, un bon matériau thermoélectrique doit avoir un ZT supérieur à 3 pour pouvoir convertir l'énergie thermique de manière compétitive avec d'autres systèmes de conversion d'énergie [31,32]. Malheureusement, depuis la découverte des alliages thermoélectriques à base de Bi_2Te_3 avec $ZT \sim 1$ [33], et malgré les efforts énormes pour augmenter ZT , seuls quelques matériaux thermoélectriques ont des valeurs ZT supérieures à 2, comme le $AgPb_xSbTe_{2+x}$ cubique avec un $ZT \sim 2,2$. [34], $Ge_{1-x-y}Sb_xIn_yTe$ avec un $ZT \sim 2,3$ [35] et $SnSe$ avec un $ZT \sim 2,6$ [11] et la majorité des matériaux thermoélectriques étudiés jusqu'à présent ont des valeurs de ZT inférieures à 2. Il est noté que, récemment, une étude théorique du composé Heusler Ba_2BiAu de type n

avec une conductivité thermique de réseau très faible et un facteur de puissance très élevé [36], a conduit à un $ZT \sim$ élevé. Malheureusement, ce composé n'a pas encore été synthétisé, ce qui implique un véritable défi pour atteindre un rendement élevé de conversion thermoélectrique.

Récemment, en considérant la faible conductivité thermique du réseau [37] et un schéma de préparation expérimental [38,39] d'un composé antipérovskite Rb_3AuO cubique, Yinchang Zhao et al.[40] ont mené une étude théorique de ce matériau, dans le but de trouver un ZT élevé. Ils ont obtenu de bonnes performances thermoélectriques avec un facteur de mérite $ZT \sim 1,02$ à 300 K et un ZT élevé $\sim 3,02$ à 800 K.

O.YOUB [41] et ses co-auteurs ont rapporté une étude sur les propriétés structurales, électroniques, thermiques et de transport de deux nouveaux aurides ternaires contenant un atome d'or X_3AuO ($X=K$ et Rb). Ils ont découvert que ces anti-pérovskites sont des semi-conducteurs à bande interdite indirecte. Et ils sont très appropriés pour les appareils thermoélectriques à haute température. A côté de ces études théoriques, plusieurs explorations expérimentales ont été réalisées. En effet, Feldmann et ses collaborateurs [39] ont rapporté la préparation de nouveaux oxydes ternaires M_3AuO ($M = Cs, Rb, K$) contenant de l'or anionique où ils ont découvert que Cs_3AuO cristallise sous forme hexagonale, Rb_3AuO et K_3AuO sous forme d'antipérovskite cubique. Les mêmes auteurs [42] ont exploré les propriétés cristallographiques des aurides M_3AuO et des oxydes d'halogénures alcalins M_3YO ($M = K, Rb, Cs ; X = Br, I$). Rb_3BrO , Rb_3IO , Cs_3BrO et Cs_3IO ont été préparés et caractérisés pour la première fois : Rb_3BrO cristallise sous forme d'antipérovskite cubique, Cs_3BrO et Cs_3IO sous forme d'antipérovskites hexagonales, Rb_3IO sous forme d'antipérovskite hexagonale, de type anti BaTiO hexagonale.

Éclairés par cette découverte concernant l'antipérovskite Rb_3AuO , nous nous sommes intéressés aux matériaux isostructuraux et de composition chimique similaire, à savoir les composés antipérovskites Rb_3CuO et Rb_3AgO , dans le but de trouver un matériau à ZT élevé. Ce fait suggère qu'ils pourraient présenter des propriétés électroniques et structurales similaires. De plus, les éléments Ag et Cu appartiennent à la même colonne du tableau périodique des éléments, ce qui suggère qu'ils peuvent avoir des structures électroniques similaires et des propriétés de transport électronique potentiellement similaires.

Les matériaux Rb_3CuO et Rb_3AgO peuvent présenter des propriétés uniques telles que de faibles masses efficaces et mobilité élevée des porteurs, favorables aux applications électroniques et thermoélectriques. De plus, par exemple, la présence d'Ag et de Cu peut conduire à une bande de conduction plus dispersive en raison de leur électronégativité plus faible, ce qui pourrait entraîner une plus grande mobilité des porteurs. Cependant, la plus faible électronégativité de Ag et Cu peut également entraîner une liaison plus faible entre les atomes, ce qui pourrait affecter les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux. En termes d'applications éventuelles, la plus faible électronégativité de Ag et Cu dans Rb_3AgO et Rb_3CuO pourrait être avantageuse pour certaines applications, comme dans les dispositifs thermoélectriques, où une mobilité élevée des porteurs est souhaitable.

Dans le présent travail, nous étudions davantage d'autres propriétés remarquables de Rb_3CuO et Rb_3AgO telles que les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques et thermodynamiques .

Bibliographie

- [1] G. J. Snyder and E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.* **7**, 105 (2008).doi :10.1038/nmat2090.
- [2] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G. J. Snyder, Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states, *Science* **321**, 554 (2008).
DOI : 10.1126/science.1159725.
- [3] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, New and old concepts in thermoelectric materials, *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 8616 (2009).
DOI : 10.1002/anie.200900598
- [4] M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen, Perspectives on thermoelectrics : From fundamentals to device applications, *Energy Environ. Sci.* **5**, 5147 (2012). DOI : 10.1039/C1EE02497C.
- [5] H. J. Wu, L.-D. Zhao, F. S. Zheng, D. Wu, Y. L. Pei, X. Tong, M. G. Kanatzidis, and J. Q. He, Broad temperature plateau for thermoelectric figure of merit $ZT > 2$ in phase-separated $PbTe_{0.7}S_{0.3}$, *Nat. Commun.* **5**, 4515 (2014).
<https://doi.org/10.1038/ncomms5515>
- [6] T. Tadano, Y. Gohda, and S. Tsuneyuki, Impact of Rattlers on Thermal Conductivity of a Thermoelectric Clathrate : A First-Principles Study, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 095501 (2015). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.095501>
- [7] G. S. Nolas, J. Poon, and M. Kanatzidis, Recent developments in bulk thermoelectric materials, *MRS Bull.* **31**, 199(2006).DOI : <https://doi.org/10.1557/mrs2006.45>.

- [8] G. J. Snyder, M. Christensen, E. Nishikori, T. Caillat, and B. B. Iversen, Disordered zinc in Zn_4Sb_3 with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties, *Nat. Mater.* **3**, 458 (2004). <https://doi.org/10.1038/nmat1154>
- [9] L. Bjerg, B. B. Iversen, and G. K. H. Madsen, Modeling the thermal conductivities of the zinc antimonides $ZnSb$ and Zn_4Sb_3 , *Phys. Rev. B* **89**, 024304 (2014). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.024304>.
- [10] X. Lu, D. T. Morelli, Y. Xia, F. Zhou, V. Ozolinš, H. Chi, X. Zhou, and C. Uher, High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites, *Adv. Energy Mater.* **3**, 342 (2013). <https://doi.org/10.1002/aenm.201200650>.
- [11] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis, Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals, *Nature (London)* **508**, 373 (2014). <https://doi.org/10.1038/nature13184>.
- [12] C. W. Li, J. Hong, A. F. May, D. Bansal, S. Chi, T. Hong, G. Ehlers, and O. Delaire, Orbitally driven giant phonon anharmonicity in SnSe, *Nat. Phys.* **11**, 1063 (2015). <https://doi.org/10.1038/nphys3492>
- [13] W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, and C. Uher, Convergence of Conduction Bands as a Means of Enhancing Thermoelectric Performance of n-Type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ Solid Solutions, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 166601 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.166601>
- [14] Y. Pei, A. LaLonde, S. Iwanaga, and G. J. Snyder, High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe, *Energy Environ. Sci.* **4**, 2085 (2011).

DOI : 10.1039/c0ee00456a

- [15] Y. Zhang, J.-H. Bahk, J. Lee, C. S. Birkel, M. L. Snedaker, D. Liu, H. Zeng, M. Moskovits, A. Shakouri, and G. D. Stucky, Hot carrier filtering in solution processed heterostructures : A paradigm for improving thermoelectric efficiency, *Adv. Mater.* **26**, 2755 (2014). <https://doi.org/10.1002/adma.201304419>
- [16] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, and L. Chen, Multiple-filled skutterudites : High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7837 (2011). <https://doi.org/10.1021/ja111199y>.
- [17] D. G. Cahill, S. K. Watson, and R. O. Pohl, Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals, *Phys. Rev. B* **46**, 6131 (1992). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6131>.
- [18] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, and M. G. Kanatzidis, Nanostructured thermoelectrics : Big efficiency gains from small features, *Adv. Mater.* **22**, 3970 (2010). DOI : 10.1002/adma.201000839
- [19] D. T. Morelli, V. Jovovic, and J. P. Heremans, Intrinsically Minimal Thermal Conductivity in Cubic I-V-VI₂ Semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 035901 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.035901>
- [20] M. D. Nielsen, V. Ozolins, and J. P. Heremans, Lone pair electrons minimize lattice thermal conductivity, *Energy Environ. Sci.* **6**, 570 (2013). DOI : 10.1039/c2ee23391f
- [21] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen, Bulk nanostructured thermoelectric materials : Current research and future prospects, *Energy Environ. Sci.* **2**, 466 (2009). DOI : 10.1039/b822664b
- [22] Sangyeop Lee, Keivan Esfarjani, Tengfei Luo, Jiawei Zhou, Zhiting Tian, and Gang Chen, Resonant bonding leads to low lattice thermal conductivity, *Nat. Commun.*

- 5, 3525 (2014). <https://doi.org/10.1038/ncomms4525>
- [23] B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, Filled skutterudite antimonides :
A new class of thermoelectric materials, *Science* **272**, 1325 (1996).
DOI : 10.1126/science.272.5266.1325
- [24] G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Hu, J. Yang, and C. Uher, Structure and
Lattice Thermal Conductivity of Fractionally Filled Skutterudites : Solid Solutions of
Fully Filled and Unfilled End Members, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3551 (1998).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.3551>.
- [25] J. L. Cohn, G. S. Nolas, V. Fessatidis, T. H. Metcalf, and G. A. Slack,
Glasslike Heat Conduction in High-Mobility Crystalline Semiconductors, *Phys. Rev.
Lett.* **82**, 779 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.779>.
- [26] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, and S. B. Schujman, Semiconducting
Ge clathrates : Promising candidates for thermoelectric applications, *Appl. Phys.
Lett.* **73**, 178 (1998). <https://doi.org/10.1063/1.121747>
- [27] G. S. Nolas, G. A. Slack, D. T. Morelli, T. M. Tritt, and A. C. Ehrlich,
The effect of rare-earth filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites,
J. Appl. Phys. **79**, 4002 (1996). <https://doi.org/10.1063/1.361828>.
- [28] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on the
thermoelectric figure of merit, *Phys. Rev. B* **47**, 12727 (1993).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>
- [29] D. Parker, X. Chen, and D. J. Singh, High Three-Dimensional Thermoelectric
Performance from Low-Dimensional Bands, *Phys. Rev.
Lett.* **110**, 146601 (2013). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.146601>.
- [30] D. I. Bilc, G. Hautier, D. Waroquiers, G.-M. Rignanese, and P. Ghosez,

- Low-Dimensional Transport and Large Thermoelectric Power Factors in Bulk Semiconductors by Band Engineering of Highly Directional Electronic States, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 136601 (2015).
ture prospects, *Energy Environ. Sci.* **2**, 466 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.136601>
- [31] T. M. Tritt and M. A. Subramanian, *MRS Bulletin* **31**, 188 (2006).
<https://doi.org/10.1557/mrs2006.44>
- [32] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, and M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **22**, 3970 (2010). <https://doi.org/10.1002/adma.201000839>.
- [33] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas, *Brit. J. Appl. Phys.* **5**, 386 (1954).
DOI 10.1088/0508-3443/5/11/303
- [34] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, and M. G. Kanatzidis, Cubic AgPbmSbTe_{2+m} : Bulk thermoelectric materials with high figure of merit, *Science* **303**, 818 (2004).
DOI : 10.1126/science.1092963.
- [35] M. Hong, Z.-G. Chen, L. Yang, Y.-C. Zou, M. S. Dargusch, H. Wang, and J. Zou, Realizing zT of 2.3 in $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{In}_y\text{Te}$ via reducing the phase-transition temperature and introducing resonant energy doping, *Adv. Mater.* **30**, 1705942 (2018).
DOI : 10.1002/adma.201705942
- [36] J. Park, Y. Xia, and V. Ozoliņš, High Thermoelectric Power Factor and Efficiency from a Highly Dispersive Band in Ba_2BiAu , *Phys. Rev. Appl.* **11**, 014058 (2019).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.11.014058>.
- [37] Y. Zhao, C. Lian, S. Zeng, Z. Dai, S. Meng, and J. Ni, Quartic anharmonicity and anomalous thermal conductivity in cubic antiperovskites A_3BO (A=K, Rb ; B=Br, Au), *Phys. Rev. B* **101**, 184303 (2020).

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.184303>
- [38] C. Feldmann and M. Jansen, Gradual anionic character of gold in ternary perovskite type oxides, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **9**, 1045 (1994).
<https://doi.org/10.1039/C39940001045>.
- [39] C. Feldmann and M. Jansen, To the knowledge of new ternary oxides with anionic gold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 201(1995).
<https://doi.org/10.1002/zaac.19956210207>.
- [40] zhawYinchang Zhao , Chao Lian, Shuming Zeng, Zhenhong Dai, Sheng Meng, and Jun Ni *PHYSICAL REVIEW B* **102**, 094314 (2020).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.094314>.
- [41] O.YOUB, Z. AZIZ, B. BOUABDELLAH, DCHENINE and T LANTRI Indian Academy of Sciences *Bull. Mater. Sci.* <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1874-5>.
- [42] C. Feldmann and M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 1907 (1995).
<https://doi.org/10.1002/zaac.19956211113>

**APERÇU SUR DES
DÉVELOPPEMENTS DE LA
RECHERCHE SUR LES
PROPRIÉTÉS THÉORIQUES DES
MATÉRIAUX ANTI PÉROVSKITES**

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous examinons les défis urgents posés par les limitations des ressources énergétiques non renouvelables et leurs implications environnementales négatives. De plus, nous soulignons le caractère indispensable de ces ressources et élucidons leurs avantages associés. Dans ce contexte, nous présentons l'évolution historique des domaines naissants de production d'énergie, notamment les dispositifs photovoltaïques et thermoélectriques (TE). De plus, nous sélectionnons une gamme diversifiée de matériaux adaptés pour répondre aux critères stricts décrits ci-dessus, avec un accent particulier sur l'élucidation des propriétés des matériaux antipérovskite jugés les plus adaptés à ces applications. Enfin, nous effectuons une revue complète de la littérature pour évaluer le paysage actuel des matériaux pertinents pour les cellules solaires et les dispositifs (TE), fournissant ainsi un aperçu holistique des avancées de pointe dans ces domaines.

1.2 Crise énergétique et économie

Au cours des années 1970, l'intersection de l'énergie et de l'économie est devenue une préoccupation majeure. À cette époque, la relation entre l'énergie et l'environnement n'attirait pas beaucoup d'attention. Cependant, à mesure que les problèmes environnementaux tels que les pluies acides, l'appauvrissement de la couche d'ozone et le changement climatique mondial ont pris de l'importance dans les années 1980, le lien entre la consommation d'énergie et l'impact environnemental est devenu de plus en plus évident. Par la suite, on s'est intéressé de plus en plus à la compréhension de ce lien, reconnaissant que les activités liées à la production, à la transformation, au transport et à l'utilisation de l'énergie exercent une influence considérable sur l'environnement terrestre. Ces impacts environnementaux sont intrinsèquement liés aux émissions thermiques, chimiques et nucléaires, qui sont des sous-produits inévitables des processus contribuant au bien-être humain [1-7]. Dans la seconde moitié du XXe siècle, la consommation mondiale d'énergie a connu une augmentation constante, conduisant finalement à une crise énergétique. Notamment, en 2020, il a été observé que les zones urbaines présentaient les deux tiers de la consommation mondiale d'énergie et plus de 70% des émissions de CO_2 . Les projections indiquent que la population mondiale résidant dans les zones urbaines devrait atteindre près de 70% d'ici 2050.

À l'heure actuelle, les combustibles fossiles, principalement le charbon, le pétrole et le gaz naturel, sont largement utilisés pour satisfaire les besoins énergétiques mondiaux.

Actuellement, presque tous les pays dépendent fortement des sources d'énergie conventionnelles telles que le charbon, le pétrole brut et le gaz naturel pour répondre à leurs

besoins énergétiques. Cependant, la consommation rapide de ces sources d'énergie entraîne le rejet d'une quantité importante de gaz à effet de serre, notamment le CO_2 , le NO_2 et le CH_4 , dans l'environnement. Ceci conduit à une augmentation correspondante des émissions de carbone, ce qui entraîne des effets dangereux sur les organismes vivants et non vivants. La principale préoccupation environnementale associée aux combustibles fossiles est leur impact néfaste sur le changement climatique.

De plus, les sources d'énergie actuellement utilisées sont limitées et proviennent de processus naturels qui fonctionnent à un rythme insuffisant pour reconstituer ces combustibles aussi rapidement que la consommation humaine les épuise. L'épuisement de ces ressources est donc inévitable. Cela souligne l'importance de répondre à la demande énergétique croissante avec un minimum d'émissions de gaz à effet de serre, dans le but d'élever le niveau de vie, de répondre aux exigences sociétales de production et d'atténuer la pollution résultant de l'utilisation des ressources dans ces processus.

Contrairement au rôle essentiel que joue l'énergie, les sources d'énergie fossiles sont limitées, non durables, et leur utilisation excessive entraîne une dégradation de l'environnement. Malgré cela, la concurrence pour la consommation d'énergie reste intacte. Les impacts néfastes des changements climatiques inattendus, attribués aux émissions de gaz à effet de serre, couplés au caractère limité des ressources énergétiques, constituent un moteur pour les chercheurs et les industriels. Ces parties prenantes sont obligées de rechercher des alternatives aux sources d'énergie fossiles, en privilégiant les options respectueuses de l'environnement, rentables et renouvelables. Parmi ces alternatives, on peut citer l'énergie éolienne et l'énergie solaire, identifiées comme les sources d'énergie les plus durables et renouvelables sur le plan environnemental [8-10].

1.3 Les énergies renouvelables : solution à la crise énergétique

Une stratégie louable qui doit être durable pour répondre aux besoins énergétiques des générations futures consiste à recourir aux énergies renouvelables (non-conventionnelles) comme moyen de lutter contre le changement climatique. Compte tenu des défis susmentionnés, les ressources énergétiques renouvelables, telles que l'énergie géothermique, l'énergie éolienne et l'énergie solaire, apparaissent comme des solutions optimales. Ces ressources sont infinies et n'émettent pas de gaz à effet de serre lors de leur consommation. Le "Soleil" constitue la source d'énergie ultime, émettant un rayonnement solaire de 1366 W/m^2 . L'énergie éolienne est également une source importante d'énergie renouvelable, et l'exploration de ses applications est cruciale en raison de son énorme potentiel

[11]. Ces sources présentent des avantages tels que l'abondance, l'accessibilité universelle et un impact environnemental minimal.

1.4 Importance des générateurs d'énergie thermoélectrique

Une comparaison de la production d'énergie entre les ressources énergétiques renouvelables et non renouvelables révèle que les sources d'énergie non renouvelables produisent plus d'énergie. L'utilisation de sources d'énergie non renouvelables pour produire de l'électricité entraîne le gaspillage d'environ deux tiers de l'énergie sous forme de chaleur résiduelle. Cela est principalement attribué à l'utilisation de systèmes de turbines à gaz ou à vapeur pour la production d'électricité, où la combustion de combustibles produit de l'énergie sous forme de chaleur. L'énergie thermique est convertie en énergie mécanique au sein de la turbine, puis l'énergie mécanique est transformée en énergie électrique dans un générateur. Par conséquent, seulement un tiers environ de l'énergie produite par le combustible atteint les lignes de transmission de la centrale électrique [12]. Par conséquent, le terme "chaleur perdue" désigne la proportion d'énergie générée au cours de tout processus qui reste inutilisée, se dissipe dans l'atmosphère et contribue de manière significative au réchauffement climatique. Une efficacité énergétique améliorée peut être obtenue grâce à l'amélioration des performances des équipements associés et à la récupération des pertes d'énergie pour répondre à la demande énergétique mondiale croissante. De plus, la réduction des émissions de carbone résultant de la diminution des déchets contribue positivement à l'environnement. Des données statistiques récentes indiquent que plus de 65% de l'énergie générée dans divers processus, tels que la combustion de combustibles fossiles ou les centrales nucléaires à fission, est dissipée sous forme d'énergie thermique.

Par conséquent, il existe une quantité importante d'énergie thermique résiduelle à l'échelle mondiale qui peut être exploitée. Les matériaux thermoélectriques (TE) s'avèrent être d'excellentes solutions pour récupérer la chaleur perdue tout en minimisant l'impact environnemental, car ils peuvent directement convertir la chaleur perdue en énergie électrique utilisable et sans carbone. Un matériau thermoélectrique est une substance capable de capter la chaleur et de la convertir directement en électricité, et vice versa. Le dispositif utilisant des composés TE pour atteindre cet objectif est appelé générateur d'énergie thermoélectrique. Les générateurs thermoélectriques (GTE), les photovoltaïques, l'énergie éolienne, l'hydroélectricité et d'autres sources renouvelables, peuvent servir de sources de production d'électricité durables. Les GTE représentent des dispositifs de conversion

d'énergie respectueux de l'environnement présentant des avantages substantiels par rapport aux méthodes traditionnelles. Les GTE sont entièrement à semiconducteurs, garantissant une fiabilité, une compacité et une conception légère élevées. Ils manquent de pièces mobiles, n'émettent pas de gaz à effet de serre, ne produisent aucun bruit, nécessitent une source d'alimentation pratique et peuvent fonctionner sur une large plage de températures. Les GTE trouvent des applications principales dans l'amélioration du rendement énergétique des véhicules, l'alimentation des engins spatiaux et la prise en charge d'installations distantes telles que les réseaux de relais et les systèmes météorologiques [13-16].

1.5 Aperçu sur des effets thermoélectriques

Le principe de fonctionnement d'un générateur thermoélectrique remonte au concept introduit par le scientifique allemand Thomas Johann Seebeck en 1821 [17]. Ce concept, maintenant reconnu sous le nom d'effet Seebeck, explique que " lorsque les jonctions de deux conducteurs distincts (c'est-à-dire un thermocouple) sont maintenues à des températures différentes, une différence de potentiel électrique est alors générée, conduisant à un courant électrique dans un circuit fermé. "Ce phénomène est exprimé par le coefficient Seebeck, noté $S = dV/dT$, où " V " et " T " représentent respectivement le potentiel électrique et la température absolue". Plus tard, Jean Charles Athanase Peltier, physicien français, expliquait en 1834 que " lorsque le courant circule dans un circuit de deux métaux différents, la chaleur est soit absorbée, soit libérée à la jonction des deux métaux, en fonction de la direction du courant " [18]. L'effet Peltier est quantifié par le coefficient Peltier, $\pi = Q/I$, où " Q " désigne l'énergie thermique absorbée ou libérée par unité de temps à la jonction, et " I " désigne le courant électrique traversant la jonction. L'élucidation détaillée des effets thermoélectriques a été fournie en 1854 par l'ingénieur et physicien britannique William Thomson (plus tard Lord Kelvin), qui a présenté une description thermodynamique complète des effets Seebeck et Peltier [19,20]. Thomson a déclaré : " Lorsque le courant circule dans une substance conductrice avec un certain gradient de température, la chaleur est soit absorbée, soit libérée. La quantité de chaleur absorbée ou émise est proportionnelle à la différence de température et de courant. C'est ce qu'on appelle l'effet Thomson et est exprimé en coefficients Thomson, $\tau = Q/(\vec{J} \cdot \vec{\nabla} T)$, où " Q " représente la chaleur libérée ou absorbée par unité de volume et par unité de temps, et " J " représente le densité de courant. Suite à la reconnaissance et à la compréhension de ces effets thermodynamiques fondamentaux, Rayleigh a proposé en 1885 d'utiliser l'effet Seebeck pour la production d'électricité [21], donnant naissance au phénomène de thermoélectricité, défini comme une classe de phénomènes dans lesquels un potentiel électrique est généré par une différence de température ou vice versa.

1.6 Progrès et défis dans les générateurs thermoélectriques

Dans la seconde moitié du 19^{ème} siècle, de nombreux dispositifs thermoélectriques pour la production d'électricité ont été inventés et introduits [22]. S'appuyant sur ces efforts pionniers, la technologie a évolué au cours du 20^{ème} siècle, passant de thermopiles de grande taille et souvent instables à des dispositifs relativement stables pour des applications industrielles de haute technologie. Les exemples incluent les batteries nucléaires pour les stimulateurs cardiaques et les générateurs thermoélectriques à radio-isotopes pour les missions spatiales. Bien que certains matériaux utilisés dans le développement de générateurs thermoélectriques renommés soient encore à l'étude, une compréhension plus approfondie de l'avancement, du traitement et de la caractérisation des matériaux, associée aux innovations technologiques des 30 dernières années, a donné naissance à de nouvelles approches pour améliorer la précision des conversions thermoélectriques. Il s'agit notamment de la nano structuration et de la découverte de nouveaux matériaux thermoélectriques. Malgré ces progrès, les GTE sont toujours confrontés à des défis, tels qu'un faible rendement de conversion par rapport aux moteurs thermiques traditionnels et un coût excessif. Ces inconvénients, associés à la demande croissante de technologies de conversion d'énergie durable, conduisent à l'exploration de nouveaux matériaux thermoélectriques non toxiques et abondants, présentant un rendement élevé, de faibles coûts de fabrication et une adaptabilité à diverses plages de température. Cela englobe les applications à haute température pour une récupération efficace de la chaleur résiduelle et les applications à température ambiante, permettant de récupérer de l'énergie grâce à de petites fluctuations de température localisées, comme dans les micro-récupérateurs pour les circuits électroniques intégrés tels que les réseaux de capteurs.

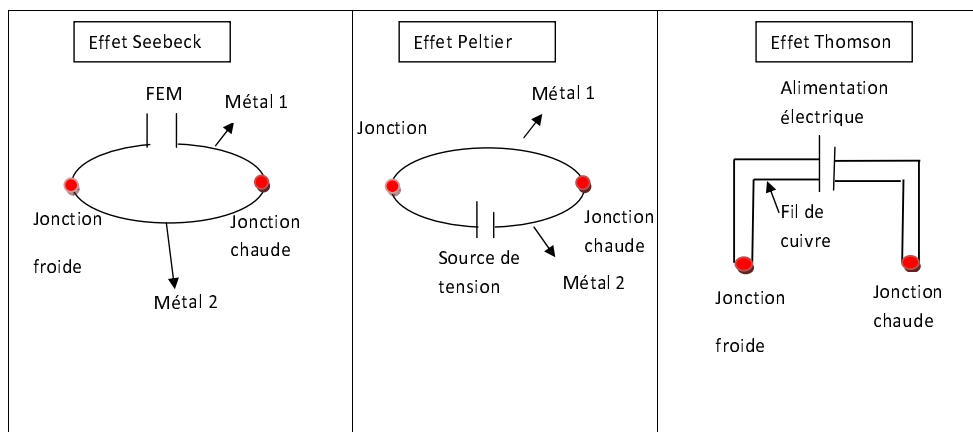


FIG. 1.1 – Les appareils thermoélectriques fonctionnent selon les principes des effets thermoélectriques.

Le chauffage dû à l'effet Joule et la conduction du courant représentent des processus irréversibles, nécessitant une conductivité électrique élevée pour atténuer le chauffage Joule et une faible conductivité thermique pour retenir la chaleur au niveau des jonctions, préservant ainsi une différence de température substantielle. L'association de ces composantes, avec le coefficient Seebeck, constitue le facteur de mérite noté ZT . Le fondement des dispositifs thermoélectriques (TE) réside dans les matériaux TE, et leur efficacité est quantifiée par ZT , exprimé par $ZT = S^2 \sigma T / \kappa_{Total}$ [23]. Ici, 'S' désigne le coefficient Seebeck ou la puissance thermique (mVK^{-1}), σ désigne la conductivité électrique ($Ohm.m^{-1}$), T désigne la température absolue (K) et κ_{Total} qui est égale à ($\kappa_L + \kappa_e$) désigne la conductivité thermique globale (la somme des contributions du réseau et électronique à la conductivité thermique) ($Wm^{-1}K^{-1}$). L'importance des valeurs ZT élevées va au-delà de la conversion efficace de la chaleur en électricité ; il englobe aussi le potentiel d'une réfrigération efficace. Un ZT élevé implique que le dispositif TE peut fournir des tensions de sortie et de courant élevées. Un matériau TE souhaitable avec un ZT substantiel doit présenter un coefficient Seebeck élevé, une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique à une température spécifique. Cependant, dans les matériaux solides, ces attributs sont interconnectés, ce qui rend difficile la modification d'un paramètre indépendamment [24]. Selon la littérature, la valeur de ZT est généralement autour de 1,0 pour la plupart des matériaux et dispositifs TE, le rendement de conversion de puissance associé restant dans la plage de 10% [25]. Théoriquement, des valeurs de ZT proches de 4 pourrait donner lieu à des rendements de conversion chaleur-électricité proches de 30%, présentant des perspectives très prometteuses pour les applications TE. De plus, lorsque ZT se rapproche de 3, les réfrigérateurs domestiques TE peuvent devenir économiquement viables par rapport aux modèles traditionnels à compresseur [26-28]. Slack a proposé qu'un matériau thermoélectrique idéal (maximisant ZT) possède une approche phonon-glace-électron-cristal (PGEC), présentant une conductivité thermique semblable à celle du verre et des propriétés électroniques comme celles d'un cristal [29, 30]. En plus de l'approche PGEC, Liu et al. ont introduit l'approche phonon-électron-cristal liquide (PLEC) en 2012, visant à réduire la conductivité thermique en dessous de celle du verre en tirant parti du comportement liquide des conducteurs supérieurs [31]. Des progrès substantiels ont été réalisés pour améliorer les performances thermoélectriques de diverses classes de matériaux, notamment les pérovskites, les antipérovskites, les siliciures, les skutterudites, les demi-Heusler et les tellurures [32-43]. Étant donné que les matériaux organiques et inorganiques présentent différents avantages, notamment une fiabilité élevée et différentes plages de températures de fonctionnement pour la récupération de l'énergie thermoélectrique ; par conséquent, les deux sont tout aussi essentiels et

retiennent l'attention des chercheurs. Un large éventail de composés, notamment les chalcogénures, les pérovskites hybrides, les oxydes pérovskites, les composés organiques, les skutterudites, les demi-Heusler et les antipérovskites [44-52], ont été étudiés pour leurs applications potentielles dans les dispositifs photovoltaïques et thermoélectriques. Actuellement, les doubles pérovskites, antipérovskites et doubles antipérovskites aux halogénures hybrides ternaires se distinguent comme des matériaux largement explorés. Leur popularité découle de leur large gamme d'applications, de leurs structures cristallines simples et de leurs propriétés captivantes telles que des points de fusion élevés, le magnétisme, la demi-métallicité, les semi-conducteurs piézoélectriques, les caractéristiques optoélectroniques, les isolants topologiques et la thermoélectricité [53-62]. La caractéristique essentielle de ces matériaux est leur bande interdite réglable qui les positionne comme candidats potentiels pour des applications dans les dispositifs thermoélectriques, les supraconducteurs, la spintronique, le transfert de chaleur, la production de dispositifs acoustiques à haute température, la protection contre les rayonnements ultraviolets, les applications photovoltaïques, les diodes laser, les dispositifs de stockage, etc...[63-72]. Par conséquent, de nombreux scientifiques sont activement engagés dans la recherche de composés antipérovskites très abondants, non toxiques et à haute efficacité, à la fois rentables et simples à fabriquer. Avant d'approfondir cette exploration, il est impératif de comprendre les diverses structures au sein de la famille des pérovskites.

1.7 Les pérovskites et leurs structures

Les pérovskites, initialement découvertes dans les montagnes de l'Oural (Russie) est un minerais sous la forme de CaTiO_3 , doivent leur nom à Lev Perovsky, le fondateur de la Société Féographique Russe [73]. Décrits par la formule chimique ABX_3 , ces matériaux pérovskites présentent une structure cristalline typiquement cubique ou tétragonale, comme illustré sur la figure 1.2. Dans cette structure, A et B représentent les cations métalliques, tandis que X désigne l'anion, généralement des oxydes et des halogènes. Dans la cellule unitaire cubique idéale d'un composé pérovskite, les atomes de type "A" occupent les sommets du cube aux positions (0,0,0), les atomes de type "B" sont situés au centre (0,5,0,5,0,5) et les atomes d'oxygène se situent sur les faces (0,5,0,5,0) [74].

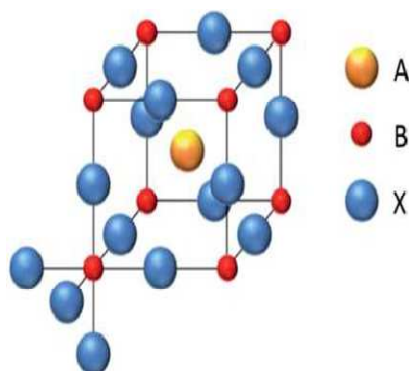


FIG. 1.2 – La structure cubique Pm-3m idéale d'une pérovskite ABX_3 , avec X représentant les oxydes et les halogènes[74].

La coordination du cation B avec l'anion X dans la structure pérovskite ABX_3 forme des éléments de base octaédriques appelés octaèdres BX_6 . Ces octaèdres sont étroitement liés aux cations A aux sommets, adoptant une configuration de partage de cubes qui neutralise la charge globale de la structure [75-77]. La structure cristalline cubique des pérovskites représente l'archétype idéal des pérovskites, présentant un potentiel important dans diverses applications de dispositifs en raison de leurs propriétés ferroélectriques et diélectriques distinctives, ainsi que de leurs structures cristallines simples [78]. Les matériaux pérovskites sont classés en fonction de leur composition chimique, ce qui donne lieu à diverses propriétés et applications.

1.7.1 Pérovskites à base d'oxyde

Appartenant à la famille des structures ABO_3 , les matériaux pérovskites à base d'oxydes présentent une bande interdite importante. Grâce à des ajustements de composition, ces matériaux présentent une gamme diversifiée de propriétés électroniques, telles que la capacité, la ferroélectricité, la piézoélectricité, la conductivité métallique, la supraconductivité, l'activité catalytique et le magnétisme dans des conditions ambiantes. Notamment, les matériaux pérovskites comme $BaTiO_3$ et $CaMnO_3$ sont largement utilisés dans les applications ferroélectriques et thermoélectriques. Les progrès récents impliquent l'introduction du dopage aux ions de terres rares, transformant ces matériaux en une nouvelle catégorie de matériaux dotés de fonctionnalités améliorées [79,80].

1.7.2 Pérovskites à base d'halogénures

Semblables aux pérovskites à base d'oxydes, les pérovskites à base d'halogénures partagent la même formule chimique ABX_3 où ($X = I^-, Cl^- et Br^-$) et B représentent un

cation divalent (inorganique) sur les bases du cation A de la structure ABX_3 . Cependant, la pérovskite à base d'halogénure peut être classée en deux types :

1.7.2.1 Pérovskites inorganiques

Les matériaux pérovskites inorganiques ont une structure ABX_3 où A appartient au 1er groupe du tableau périodique (métaux alcalins) tels que Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Li^+ , $B = Pb^{+2}$, Sn^{+2} et X sont des ions halogénures. La pérovskite inorganique a un grand potentiel pour les dispositifs de récupération et de stockage d'énergie tels que les batteries, les systèmes photovoltaïques, thermoélectriques et la catalyse [81-85].

1.7.2.2 Pérovskites hybrides aux halogénures organiques-inorganiques (PHHO)

Les matériaux PHHO ont la formule ABX_3 (où X = halogénures). Le site A est occupé par un composant organique tel que $(CH_3NH_3)^+ = MA$, le formamidinium $(HC(NH_2)_2^+ = FA)$, etc. En raison d'une combinaison unique de composants organiques et inorganiques dans les pérovskites, ceux-ci sont appelés comme matériaux pérovskites hybrides. Alors que le site B contient des cations divalents tels que Pb^{+2}/Sn^{+2} et X présentant un anion halogénure. Avec un alignement approprié des bandes électroniques, des propriétés ferroélectriques et une capacité de dopage contrôlée, les PHHO offrent une avancée significative dans les dispositifs photovoltaïques et thermoélectriques [86-89].

1.7.3 Doubles Pérovskites

La structure ABX_3 de la pérovskite halogénure avec un groupe symétrie spatial $Pm3m$ est modifié en structure double pérovskite $A_2BB'X_6$ en remplaçant le cation divalent B^{+2} par des cations monovalents B^{+1} et trivalents B'^{+3} . Parmi ces classes de composés, comme $Cs_2AgB'X_6$ (où $B' = Sb, As$ et $X = Cl, Br, I$) révèle que l'hybridation sp^3d^2 avec le groupe spatial $Fm3m$ dans lequel les cations B et B' occupent une position alternée dans la superstructure du rock salt [90]. Cette phase de superstructure de rock salt est connue pour être l'état fondamental des doubles pérovskites à base d'halogénures [91]. Dans la structure $A_2BB'X_6$, B et B' occupent des sites octaédriques ; qui sont entourés de six ions halogénures pour former des complexes octaédriques partageant des sommets avec le cation A dans le site octaédrique, comme le montre la figure 1.3. Les atomes de la structure cristalline $Fm3m$ occupent les positions Wyckoff suivantes : A : 8c (0,25,0,25,0,25), B : 4a (0,0,0), B' : 4b (0,5,0,5,0,5) et X : 24e (x,0,0). En tant que dérivé hybride, les composés hybrides doubles pérovskites à base d'halogénure ont la formule chimique $(MA)_2MM'X_6$ où $(MA = CH_3NH_3^+)$, $M = K, Tl, Ag$; $M' = Bi, Gd, Y$; $X = Cl, Br$). Dans ces composés, chaque atome M et M' se coordonne avec six atomes d'halogènes construisant les sites

octaédriques occupés par des unités MA. En conséquence, chacun des atomes C et N des unités MA se voit attribuer une occupation partielle de 1/6. Cette classe de doubles pérovskites a montré une stabilité thermique améliorée et une non-toxicité pour les matériaux destinés pour la conception des cellules solaires [92].

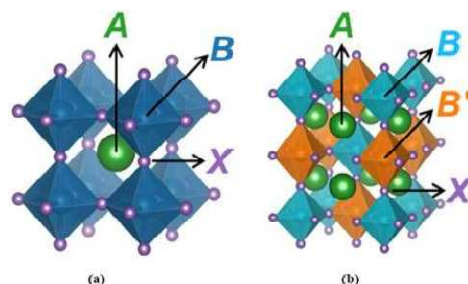


FIG. 1.3 – (a) Structure de la Pérovskite et (b) Double Pérovskite [92].

1.7.4 Pérovskites inverses ou antipérovskites

Les structures antipérovskites présentent une structure cristalline ABX_3 avec un échange de positions ioniques, où A et B représentent des anions de différentes tailles et X est un cation. Dans cette structure, les anions B sont situés au centre d'octaèdres de coordination six, formant un groupe spatial cubique ($Pm-3m$). Les anions A se coordonnent douze fois avec les cations X, créant un squelette 3D d'octaèdres partageant des sommets BX_6 , comme illustré sur la figure(1.4)[93]. Les positions A, B et X dans les antipérovskites sont désignées par A : $a(0,0,0)$, B : $1b(0,5,0,5,0,5)$ et X : $3c(0,0,5,0,5)$ selon les positions Wyckoff [88, 94]. Les antipérovskites présentent diverses propriétés telles que le magnétisme, la conductivité ionique, la supraconductivité, les isolants topologiques, la conductivité superionique, la dilatation thermique négative et la capacité d'agir en tant que matériaux hôtes pour la photoluminescence [95,96].

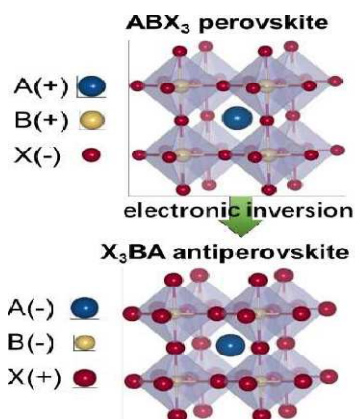


FIG. 1.4 – Transformation de la pérovskite en structure antipérovskite.

1.7.5 Matériaux antipérovskites à base de métaux de transition

De puis les années 1960, des recherches approfondies ont été menées sur les différentes propriétés physiques des matériaux antipérovskites à base de manganèse de formule générale $AXMn_3$ (A est un métal ou éléments semiconducteur et X est C ou N) [96]. Au cours de la dernière décennie, après la découverte de la supraconductivité dans $MgCNi_3$ [97], les antipérovskites à base de Mn ont attiré une grande attention de la part des chercheurs du monde entier. Différentes propriétés comme la magnétorésistance géante (GMR) et l'effet magnétocalorique de $GaCMn_3$ [98,99], la dilatation thermique négative ou nulle (NTE ou ZTE) de $Cu(Ge)NMn_3$ [100], le coefficient de résistance de température (TCR) presque nul de $Ag_{1-x}Cu_xNMn_3$ [101] et la magnétostriction géante (MS) de $CuNMn_3$ [102] sont rapportées. Généralement, ces matériaux présentent un comportement métallique. Les orbitales 3d de Mn ont une forte densité d'états au niveau de Fermi (E_F) tandis que l'hybridation entre les états X-p et les états Mn-d est la principale cause du large croisement des bandes de conduction au niveau de Fermi [103]. Sun et al. [104] ont signalé une séparation de phase inhabituelle et une irrégularité dans les propriétés de transport électronique de $ZnNMn_3$. Les auteurs ont en outre présenté les propriétés thermodynamiques, électromagnétiques et structurelles de l'antipérovskite $SbNMn_3$ [105]. Les auteurs ont découvert qu'à température ambiante, les matériaux existent sous forme de structure tétragonale avec des paramètres de réseau $a = b = 4,17994 \text{ \AA}$ et $c = 4,27718 \text{ \AA}$. Wang et al. [106] ont étudié les propriétés structurelles, magnétiques et de transport électrique ainsi que l'effet magnétocalorique réversible à température ambiante dans le composé antipérovskite $AlCMn_3$. Le matériau présente un bon comportement métallique avec une transition de phase ferromagnétique-paramagnétique à $T_c = 287 \text{ K}$. $GaCMn_3$ est un matériau antipérovskite largement étudié [98, 107, 108]. C'est un matériau métallique au comportement antiferromagnétique (AFM) à température ambiante. $GaCMn_3$ présente une transition de phase magnétique et devient ferromagnétique (FM) à $163,9 \text{ K}$ et paramagnétique (PM) à $245,8 \text{ K}$ [98]. Shim et al. [109] ont étudié les propriétés électroniques de $GaCMn_3$, $ZnCMn_3$, $SnCMn_3$ et $ZnNMn_3$ en utilisant la méthode des Orbitales Muffin-Tin Linéarisées (LMTO) dans l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA). Les propriétés électroniques sont calculées à l'état paramagnétique pour ces matériaux. La densité d'états pour $GaCMn_3$ montre une forte hybridation entre les états Mn-3d et C-2p qui augmente les états de liaison entre -3 eV et -7 eV alors que les états non liants Mn-3d sont au niveau de Fermi. Après la découverte de la supraconductivité dans $MgCNi_3$ [97], les matériaux antipérovskites isostructuraux à base de Ni ont attiré une énorme attention parmi les chercheurs [110]. M. Uehara et al. [111,112] ont trouvé que les antipérovskites $CdCNi_3$ et $ZnNNi_3$ sont des supraconducteurs avec des températures de transition de $3,2$ et 3 K , respectivement. Shim et al. [113] ont étudié les propriétés électroniques de $MgXNi_3$

($X = B, C$ et N). Les états $Ni-3d$ et $C-2p$ forment la sous-bande antiliante proche du niveau de Fermi dans $MgCNi_3$ avec un caractère dominant $Ni-3d$. La DOS pour $MgXNi_3$ révèle que le changement de X modifie la densité d'états près du niveau de Fermi avec l'état $B-2p$ dans $MgBNi_3$ situé plus haut en énergie que l'état $C-2p$ de $MgCNi_3$, et donc l'hybridation avec $Ni-3d$ est plus forte. Johannes et Pickett [114] ont étudié la structure électronique de $ZnCNi_3$ et ont montré qu'aucune supraconductivité n'est trouvée dans ce matériau jusqu'à 2 K. Selon les auteurs, l'absence de supraconductivité dans $ZnCNi_3$ par rapport à $MgCNi_3$ ne peut s'expliquer qu'en supposant une carence en Mg dans ce matériaux. Wu et al. [115] ont étudié la structure, l'état électronique et magnétique du matériau antipérovskite $InCNi_3$ en utilisant LDA et GGA. Les auteurs ont rapporté que le matériau est paramagnétique avec une forte hybridation entre les états $Ni-3d$ et $C-2p$. Hou a étudié les propriétés élastiques et les structures électroniques des matériaux antipérovskites $InNCO_3$ et $InNNi_3$ [116]. En raison de la force différente d'hybridation $2p-3d$ pour les atomes $N-Co$ dans $InNCO_3$ et les atomes $N-Ni$ dans $InNNi_3$, $InNCO_3$ est ferromagnétique tandis que l'état fondamental de $InNNi_3$ est non magnétique. Li et al. [117] ont étudié les propriétés mécaniques et électroniques de $MNNi_3$ ($M = Zn, Mg$ ou Cd). Les états de haut énergie dans le bande de valence sont occupés par l'hybridation $Ni-3d$ et $N-2p$ près du niveau de Fermi tandis que les éléments M ont une très faible contribution. Cependant, cette petite contribution des éléments M peut provoquer un léger décalage dans les bandes proches du niveau de Fermi, ce qui entraîne une supraconductivité dans $ZnNNi_3$ à $T_c \approx 3K$, tandis que les deux autres composés ne présentent pas de supraconductivité. Grandjeant et Gerard [118] ont synthétisé et étudié les propriétés structurales et magnétiques des matériaux antipérovskites $ACFe_3$ ($A = Al, Zn, Ga, Sn$ et Ge). Les matériaux antiperovskites à base de Fe ont été étudiés par différents chercheurs [119-123]. Ivanovskii et al. [124-126] ont rapporté les propriétés électroniques de ces matériaux, tandis que la structure de la bande électronique des antipérovskites cubiques $M_3M'C$ ($M=Mn, Fe$; $M' = Zn, Al, Ga, Sn$) dans l'état ferromagnétique est calculée en utilisant la méthode auto-cohérente non empirique LMTO-ASA [124]. Tous les matériaux ont une densité d'états élevée au niveau de Fermi, principalement en raison des états $Fe-3d$ et du comportement métallique. De plus, les auteurs montrent que ces matériaux sont de nature ferromagnétique. Tian et Nemoto [127] ont entamé une étude expérimentale en réalisant une microscopie électronique à transmission sur $AlCTi_3$. Par la suite, différents chercheurs ont étudié les propriétés physiques telles que les propriétés électroniques, mécaniques et thermiques de ce matériau en utilisant différentes techniques [128,132]. Yu-Lei [129] a étudié les propriétés électroniques de ce matériau en utilisant le potentiel GGA. La structure de bande présentée par l'auteur montre qu'il s'agit d'un matériau métallique. La densité des états est également discutée pour la compréhension des différents états au niveau de Fermi. La

forte hybridation entre les états Ti-3d et Al-3p et entre les états Ti-3d et C-2p stabilise la structure de Ti_3AlC . Medkour et al. [132] ont étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques des matériaux antipérovskites $ACTi_3$ ($A = Al, In$ et Tl) en utilisant les calculs premiers principes. Tous ces matériaux présentent un caractère métallique avec de fortes liaisons covalentes ioniques entre les atomes Ti et C, et des liaisons ioniques le long des atomes A et Ti. Les auteurs suggèrent que la rigidité diminue avec l'augmentation de l'état anti-liant entre les atomes de Ti et A. Brady et al. [133, 134] ont travaillé sur la synthèse d'antipérovskites de nitrure à base de chrome $PtNCr_3$. Wiendlocha et al. [135] ont étudié les propriétés électroniques, la supraconductivité et le magnétisme des matériaux $GaNCr_3$ et $RhNCr_3$. Les structures de bandes de ces matériaux montrent que les deux matériaux sont de nature métallique. Les calculs de spin polarisé montrent un état fondamental non ferromagnétique pour les deux composés. Les auteurs sont d'avis qu'il peut y avoir une supraconductivité dans ces matériaux en raison des valeurs élevées de la partie électronique de la constante de couplage électron-phonon. Tütüncü et Srivastava [136] ont étudié théoriquement les propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et supraconductrices de l'antipérovskite cubique $RhNCr_3$. Les auteurs affirment que ce matériau est métallique et de nature supraconductrice à 17K. Shao et al. [137] ont étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques des matériaux antipérovskites $ACCr_3$ ($A = Al$ et Ga) en utilisant les méthodes des premiers principes. L'analyse des énergies de formation montre que les deux matériaux peuvent être synthétisés à pression ambiante et sont de nature non magnétique. Les structures de bandes montrent que les matériaux sont de nature métallique. Shao et al. [138] ont étudié la structure électronique, les propriétés magnétiques et la dynamique de réseau de $AXCr_3$ ($X = C$ ou N , $A = Zn, Al, Ga, Sn, Ag, Cd, Mg$ et In) à l'aide du code ABINIT. Les auteurs affirment que parmi les matériaux nitrurés, seuls $ZnNCr_3$, $AlNCr_3$, $GaNCr_3$ et $SnNCr_3$ peuvent être synthétisés pour avoir des énergies de formation négatives. De plus, tous les matériaux présentent une nature métallique, $AlCCr_3$, $GaCCr_3$ et $ZnNCr_3$ étant les candidats potentiels à la supraconductivité. En résumé, nous pouvons classer les matériaux antipérovskites en deux groupes : les matériaux ayant un élément du groupe IIA du tableau périodique et les matériaux ayant un métal de transition aux centres des faces de la cellule unitaire. Les premiers sont principalement des semiconducteurs tandis que les seconds sont généralement des métaux. La littérature révèle que d'énormes recherches sont menées sur les différentes propriétés physiques des antipérovskites. De même, le magnétisme est l'une des caractéristiques les plus importantes des antipérovskites et des propriétés telles que la magnéto-résistance géante, l'effet magnétocalorique et le coefficient de température de résistivité sont d'importantes utilités industrielles. Les propriétés thermoélectriques de ces matériaux ont été moins explorées. Il existe de nombreux matériaux semiconducteurs qui peuvent être des candidats

potentiels pour les propriétés thermoélectriques, car ces matériaux ont des bandes interdites appropriées et des états électroniques denses proches du niveau de Fermi. Il ressort également clairement de ces études que, malgré de vastes études sur les propriétés électroniques de ces matériaux, certaines ambiguïtés doivent encore être levées. D'une part, les bandes interdites exactes de certains matériaux ne sont pas connues, tandis que d'autre part, les bandes interdites connues expérimentalement n'ont pas été reproduites théoriquement. Comme les propriétés électroniques sont très importantes pour déterminer les différentes propriétés physiques des matériaux, nous espérons que ce travail profitera aux chercheurs travaillant dans ce domaine.

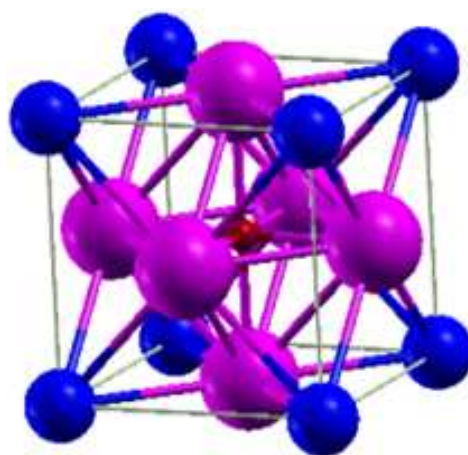


FIG. 1.5 – Cellule unitaire d'antipérovskite cube avec le groupe spatial $Pm\bar{3}m$ (221), où les atomes bleus au sommet et l'atome rouge au centre du cube sont des anions tandis que les atomes roses centrés sur la face sont des cations .

Bibliographie

- [1] J. Szargut, International progress in second law analysis, *Energy* **5** (1980) 709-718.
- [2] W.J. Wepfer and R.A. Gaggioli, Reference datums for available energy, *ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc.* **122** (1980) 77-92.
- [3] P. Crane, D.S. Scott and M.A. Rosen, Comparison of exergy of emissions from two energy conversion technologies, considering potential for environmental impact, *Int. J. Hydrog. Energy* **17** (1992) 345-350.
- [4] M.A. Rosen and I. Dincer, On exergy and environmental impact, *Int. J. Energy Res.* **21** (1997) 643-654.
- [5] M.A. Rosen and I. Dincer, Exergy as the confluence of energy, environment and sustainable development, *Int. J. Exergy* **1** (2001) 3-13.
- [6] I. Dincer and M.A. Rosen, Energy, environment and sustainable development, *Appl. Energy* **64** (1999) 427-440.
- [7] E. Sciubba, Exergy as a direct measure of environmental impact, *Int. Mech. Eng. Congress Expo.* **39** (1999) 573-581.
- [8] H. Tang, S. He and C. Peng, A short progress report on high efficiency perovskite solar cells, *Nanoscale Res. Lett.* **12** (2017) 1-8.
- [9] P. Docampo, J.M. Ball, M. Darwich, G.E. Eperon and H.J. Snaith, Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates, *Nat. Commun.* **4** (2013) 2761.
- [10] S. Masi, S. Colella, A. Listorti, V. Roiati, A. Liscio, V. Palermo, A. Rizzo and G.G. Gigli, Growing perovskite into polymers for easy processable optoelectronic devices, *Scientific Rep.* **5** (2015) 1-7.
- [11] P. Sadorsky, Wind energy for sustainable development : Driving factors and future outlook, *J. Clean. Prod.* **289** (2021) 125779.
- [12] H. Jouhara, A. Z. G ?ra, N. Khordehghah, Q. Doraghi, L. Ahmad, L. Norman, B. Axcell, L. Wrobel and S. Dai., Thermoelectric generator (TEG) technologies and applications, *Int. J. Thermofluid* **9** (2021) 100063.

- [13] M.T. Børset, Ø. Wilhelmsen, S. Kjelstrup and O.S. Burheim, Exploring the potential for waste heat recovery during metal casting with thermoelectric generators : On-site experiments and mathematical modeling, *Energy* **118** (2017) 865-875.
- [14] E. Risseh and H.P. Nee, Design of a thermoelectric generator for waste heat recovery application on a drivable heavy-duty vehicle, *SAE Int. J. Commer.* (2017) ISSN **1946-391X**.
- [15] N. Sugiarta and P.S. Negara, Technical feasibility evaluation on the use of a peltier thermoelectric module to recover automobile exhaust heat, *J. Phys. Conf. Ser., IOP Publishing* **953** (2018) 012090.
- [16] D. Enescu, Thermoelectric energy harvesting : basic principles and applications, *Green Energy Advances* **1** (2019) 1-37.
- [17] T.J. Seebeck, About the magnetic polarization of metals and ores through temperature difference, *Ann. Phys.* **82** (1826) 253-286.
- [18] J.C.A. Peltier, New experiments on the heat effects of electric currents, *Ann. Chim. Phys.* **56** (1834) 371-386.
- [19] W. Thomson, 4. On a mechanical theory of thermo-electric currents, *Proc. R. Soc. Edinburgh* **3** (1857) 91-98.
- [20] W. Thomson, IX. - On the Dynamical Theory of Heat. Part V. Thermo-electric Currents, *Trans. R. Soc. Edinburgh* **21** (1854) 123-171.
- [21] L. Rayleigh, XLIII. On the thermodynamic efficiency of the thermopile, *The London, Edinburgh, and Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **20** (1885) 361-363.
- [22] R. Kennedy, *Electrical Installations of Electric Light, Power, Traction and Industrial Electrical Machinery* (Vol. 4), Forgotten Books (2018) **ISBN : 033229272X**.
- [23] H.Lin, L.A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia and R.J. Cava, A. Bansil and M.Z. Hasan, Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena, *Nat. Mater.* **9** (2010) 546-549.
- [24] Y. Yu, M. Cagnoni, O.C. Miredin and M. Wuttig, Chalcogenide thermoelectrics empowered by an unconventional bonding mechanism, *Adv. Funct. Mater.* **30** (2019)

- 1904862.
- [25] A.Z. Sahin and B.S. Yilbas, The thermoelement as thermoelectric power generator : Effect of leg geometry on the efficiency and power generation, *Energy Convers. Manag.* **65** (2013) 26-32.
- [26] B.C. Sales, D. Mandrus and R.K. Williams, Filled skutterudite antimonides : a new class of thermoelectric materials, *Science* **272** (1996) 1325-1328.
- [27] H.S. Kim, W. Liu, G. Chen, C.W. Chu and Z. Ren, Relationship between thermoelectric figure of merit and energy conversion efficiency, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112** (2015) 8205-8210.
- [28] H.J. Goldsmid and R.W. Douglas, The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration, *British J. App. Phys.* **5** (1954) 386-390.
- [29] G.A. Slack, New materials and performance limits for thermoelectric cooling, in D.M. Rowe (ed.) *CRC handbook of thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, FL **1** (1995) 407-440.
- [30] Z.G. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng and J. Zou, Nanostructured thermoelectric materials : Current research and future challenge, *Prog. Nat. Sci.* **22** (2012) 535-549.
- [31] H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day and G.J. Snyder, Copper ion liquid-like thermoelectrics, *Nat. mater.* **11** (2012) 422-425.
- [32] J. Li, Y. Gu, Z. Han, J. Liu, Y. Zou and X. Xu, Further Advancement of Perovskite Single Crystals, *J. Phys. Chem. Lett.* **13** (2022) 274-290.
- [33] M.A. Haque, S. Kee, D.R. Villalva, W.L. Ong and D. Baran, Halide Perovskites : Thermal Transport and Prospects for Thermoelectricity, *Adv. Sci.* **7** (2020) 1903389.
- [34] T. Zhu, Y. Yang and X. Gong, Recent Advancements and Challenges for Low-Toxic Perovskite Materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** (2020) 26776-26811.
- [35] S. Hu, Z. Ren, A.B. Djurisic and A.L. Rogach, Metal Halide Perovskites as Emerging Thermoelectric Materials, *ACS Energy Lett.* **6** (2021) 3882-3905.
- [36] Y. Zhao, C. Lian, S. Zeng, Z. Dai, S. Meng and J. Ni, Anomalous electronic and thermoelectric transport properties in cubic Rb₃AuO antiperovskite, *Phys. Rev. B* **102**

1. (2020) 094314.
- [37] S. Lin, P. Tong, B. Wang, J. Lin, Y. Huang and Y. Sun, Good Thermoelectric Performance in Strongly Correlated System SnCCo₃ with Antiperovskite Structure, *Inorg. Chem.* **53** (2014) 3709-3715.
- [38] Y. Benmalem, A. Abbad, W. Benstaali, H. A. Bentounes, T. Seddik and T. Lantri. Polar Thermoelectric, electronic and structural properties of CuNMn₃ cubic antiperovskite. *J Comput. Electron.* **17** (2018) 881-887.
- [39] Y. Gelbstein, J. Tunbridge, R. Dixon, M. J. Reece, H. P. Ning, R. Gilchrist, R. Summers, I. Agote, M. A. Lagos, K. Simpson and C. Rouaud, Physical, mechanical and structural properties of highly efficient nanostructured n- and p-silicides for practical thermoelectric applications, *J. Electron. Mater.* **43** (2014) 1703-1711.
- [40] R. Stobart and D. Milner, The potential for thermo-electric regeneration of energy in vehicles, SAE Technical Paper Series, SAE World Congress Exhibition, SAE International (2009) 2009-01-1333.
- [41] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. P. Meisner and C. Uher, Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half Heusler compounds, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 4165-4167.
- [42] Y. Rosenberg, Y. Gelbstein and M. P. Dariel, Phase separation and thermoelectric properties of the Pb_{0.25}Sn_{0.25}Ge_{0.5}Te compound, *J. Alloys Compd.* **526** (2012) 31-38.
- [43] Y. Gelbstein and J. Davidow, Highly efficient functional GexPb_{1-x}Te based thermoelectric alloys, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 20120-20126.
- [44] I. S. Khare, N. J. Szymanski, D. Gall and R. E. Irving, Electronic, optical, and thermoelectric properties of sodium pnictogen chalcogenides : A first principles study, *Comput. Mater. Sci.* **183** (2020) 109818.
- [45] S. Choudhary, A. Shukla, J. Chaudhary and A. S. Verma, Extensive investigation of structural, electronic, optical, and thermoelectric properties of hybrid perovskite (CH₃NH₃PbBr₃) with mechanical stability constants, *Int. J. Energy Res.* **44** (2020)

- 11614- 11628.
- [46] M.I. Hussain, R.M.A. Khalil, F. Hussain and A.M. Rana, DFT ?based insight into the magnetic and thermoelectric characteristics of $XTaO_3$ ($X = Rb, Fr$) ternary perovskite oxides for optoelectronic applications, *Int. J. Energy Res.* **45** (2021) 2753-2765.
- [47] M. Lindorf, K. Mazziio, J. Pflaum, K. Nielsch, W. Brütting and M. Albrecht, Organic-1. based Thermoelectrics, *J. Mat. Chem. A* **8** (2020) 7495-7507.
- [48] J. Chu, J. Huang, R. Liu, J. Liao, X. Xia, Q. Zhang, C. Wang, M. Gu, S. Bai, X. Shi and L. Chen, Electrode interface optimization advances conversion efficiency and stability of thermoelectric devices, *Nat. Commun.* **11** (2020) 1-8.
- [49] S.P. Singh, N. Kanas, T.D. Desissa, M. Johnsson, M.A. Einarsrud, T. Norby and K. Wiik, Thermoelectric properties of A-site deficient La-doped $SrTiO_3$ at 100 – 900°C under reducing conditions, *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** (2019) 401-407.
- [50] P.K. Kamlesh, R. Agarwal, U. Rani and A.S. Verma, First-principles calculations of inherent properties of Rb based state-of-the-art half-Heusler compounds : Promising materials for renewable energy applications, *Phys. Scr.* **96** (2021) 115802.
- [51] M. Hassan, A. Shahid and Q. Mahmood, Structural, electronic, optical and thermoelectric investigations of antiperovskites A_3SnO ($A = Ca, Sr, Ba$) using density functional theory, *Solid State Commun.* **270** (2018) 92-98.
- [52] W.F. Goh and W.E. Pickett, Survey of the class of isovalent antiperovskite alkaline-earth pnictide compounds, *Phys. Rev. B* **97** (2018) 035202.
- [53] U. Chopra, M. Zeeshan, S. Shambhawi, R. Dhawan, H.K. Singh, J.V.D. Brink and H.C. Kandpal, First-principles study of thermoelectric properties of Li-based Nowotony-Juza phases, *J. Phys. Condens. Matter.* **31** (2019) 505504.
- [54] S.A. Sofi and D.C. Gupta, Systematic study of ferromagnetic phase stability of Co-based Heusler materials with high figure of merit : Hunt for spintronics and thermoelectric applicability, *AIP Adv.* **10** (2020) 105330.
- [55] S.S. Shastri and S.K. Pandey, First-principles electronic structure, phonon properties, lattice thermal conductivity and prediction of figure of merit of FeVSb half-Heusler,

- J.Phys. Condens. Matter **33** (2020) 085714.
- [56] Mukhopadhyay, N. Lakshminarasimhan and N. Mohapatra, Electronic, thermal and magneto-transport properties of the half-Heusler, DyPdBi, *Intermetallics* **110** (2019) 106473.
- [57] M. Hammou, F. Bendahma, M. Mana, S. Terkhi, N. Benderdouche, Z. Aziz and B. Bouhafs, Thermoelectric and half-metallic behavior of the novel Heusler alloy RbCrC :Ab-initio DFT study, SPIN, World Scientific Publishing Company **10** (2020) 2050029. A.Roy, J.W. Bennett, K.M. Rabe and D. Vanderbilt, Half-Heusler Semiconductors as Piezoelectrics, *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 037602.
- [58] A. Hussain, M. Kashif, M. Belabbas, M. Noreen and O. Arbouche, First principle calculation of mechanical stability, opto-electronic and thermo-electric properties of TaIrGeSn ($0 \leq x \leq 1$) Half-Heusler alloy, *Comput. Condens. Matter* **25** (2020) e00511.
- [59] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser and S.C. Zhang, Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds, *Nat. Mater.* **9** (2010) 541-545.
- [60] A.S. Sukhanov, Y.A. Onykienko, R. Bewley, C. Shekhar, C. Felser and D.S. Inosov, Magnon spectrum of the Weyl semimetal half-Heusler compound GdPtBi, *Phys. Rev. B* **101** (2020) 014417.
- [61] R.F. Wang, S. Li, W.H. Xue, C. Chen, Y.M. Wang, X.J. Liu and Q. Zhang, Enhanced thermoelectric performance of n-type TiCoSb half-Heusler by Ta doping and Hf alloying, *Rare Metals* **40** (2021) 40-47.
- [62] D. Shrivastava and S.P. Sanyal, Theoretical study of structural, electronic, phonon and thermoelectric properties of KScX (X=Sn and Pb) and KYX (X=Si and Ge) half-Heusler compounds with 8 valence electrons count, *J. Alloys Compd.* **784** (2019) 319-329.
- [63] R. Ahmad and N. Mehmood, A Density Functional Theory Investigations of Half-Heusler Compounds RhVZ (Z = P, As, Sb), *J. Supercond. Nov. Magn.* **31** (2017) 1577-1586.

- [64] S. Ju and J. Shiomi, *Materials Informatics for Heat Transfer : Recent Progresses and 1. Perspectives, Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* **23** (2019) 157-172.
- [65] A. Afaq, M. Rizwan and A. Bakar, *Computational investigations of XMgGa (X=Li, Na) half Heusler compounds for thermo-elastic and vibrational properties, Physica B Condens. Matter* **554** (2019) 102-106.
- [66] B. Anissa, D. Radouan and B. Benaouda, *Optical and thermoelectric response of RhTiSb half-Heusler, Int. J. Mod. Phys. B* **33** (2019) 1950247.
- [67] Vikram, B. Sahni, C.K. Barman and A. Alam, *Accelerated Discovery of New 8-Electron Half-Heusler Compounds as Promising Energy and Topological Quantum Materials, J. Phys. Chem. C.* **123** (2019) 7074-7080.
- [68] S.H. Shah, S.H. Khan, A. Laref and G. Murtaza, *Optoelectronic and transport properties of LiBZ (B = Al, In, Ga and Z = Si, Ge, Sn) semiconductors, J. Solid State Chem.* **258** (2018) 800-808.
- [69] D. Zhou, T. Zhou, Y. Tian, X. Zhu and Y. Tu, *Perovskite Based Solar Cells : Materials, Methods, and Future Perspectives, J. Nanomater.* **2018** (2018) 1-15.
- [70] Z. Shi and A. H. Jayatissa, *Perovskites-based solar cells : A review of recent progress, materials and processing methods, Materials* **11** (2018) 729.
- [71] Z. Wang, H. Xu, M. Xuan and G. Shao, *From anti-perovskite to double anti-perovskite : tuning lattice chemistry to achieve super-fast Li⁺ transport in cubic solid lithium halogen-chalcogenides, J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 73-83.
- [72] M.D. Graef and M.E. McHenry, *Structure of Materials : An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry, Cambridge University Press, Cambridge* (2012) **ISBN : 978-1-107-00587-7**.
- [73] M. Wu, W. Li, J. Li, S. Wang, Y. Li, B. Peng, H. Huang and X. Lou, *Fatigue mechanism verified using photovoltaic properties of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin films, Appl. Phys. Lett.* **110** (2017) 133903.
- [74] N.F. Atta, A. Galal and E.H. El-Ads, *Perovskite nanomaterials-synthesis, characterization, and applications, In Perovskite Materials : Synthesis,*

- Characterisation, Properties, and Applications (2016) 107-51 ISBN : 9535122452.
- [75] M.A. Pena and J.L.G. Fierro, Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, *Chem. Rev.* **101** (2001) 1981-2017.
- [76] W.S. Choi, M.F. Chisholm, D.J. Singh, T. Choi, G.E. Jellison and H.N. Lee, Wide bandgap tunability in complex transition metal oxides by site-specific substitution, *Nat. Commun.* **3** (2012) 689.
- [77] V. Batra and S. Kotru, Illumination effects on the ferroelectric and photovoltaic properties, *J. Appl. Phys.* **122** (2017) 23410.
- [78] S. Lee, J.A. Bock, S.T. McKinstry and C.A. Randall, Ferroelectric-thermoelectricity and Mott transition of ferroelectric oxides with high electronic conductivity *J. Eur. Ceram. Soc.* **32** (2012) 3971-3988.
- [79] N. Wongdamnern, A. Ngamjarrojana and R. Yimnirun, Comparative Study in $Ca_3CO_4O_9$ and $CaMnO_3$ Perovskite Structure-Based Thermoelectric Oxide, *Integr. Ferroelectr.* **223** (2021) 81-93.
- [80] J. Wang, J. Zhang, Y. Zhou, H. Liu, Q. Xue, X. Li, C.C. Chueh, H.L. Yip, Z. Zhu and A.K.Y. Jen, Highly efficient all-inorganic perovskite solar cells with suppressed non-radiative recombination by a Lewis base, *Nat. Commun.* **11** (2020) 1-9.
- [81] M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.Y. Seo, A. Ummadisingu, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance, *Science* **354** (2016) 206-209.
- [82] M. Saliba, T. Matsui, J.Y. Seo, K. Domanski, J.P.C. Baena, M.K. Nazeeruddin, ... M. Grätzel, Cesium-containing Triple Cation Perovskite Solar Cells : Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency, *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 1989-1997.
- [83] M.A. Jalebi, Z.A. Garmaroudi, A.J. Pearson, G. Divitini, S. Cacovich, B. Philippe, ... S.D. Stranks, Potassium- and Rubidium-Passivated Alloyed Perovskite Films : Optoelectronic Properties and Moisture Stability, *ACS Energy Lett.* **3**(2018) 2671-2678.

- [84] J. Irvine, J.L.M. Rupp, G. Liu, X. Xu, S. Haile, X. Qian, ... S.G. Martin, Roadmap on inorganic perovskites for energy applications, *J. Phys. Energy* **3** (2021) 031502.
- [85] P.P. Boix, K. Nonomura, N. Mathews and S.G. Mhaisalkar, Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells, *Mater. Today* **17** (2014) 16-23.
- [86] J. Berry, T. Buonassisi, D.A. Egger, G. Hodes, L. Kronik, Y.L. Loo, ... D. Cahen, Hybrid organic-inorganic perovskites (HOIPs) : opportunities and challenges, *Adv. Mater.* **27** (2015) 5102-5112.
- [87] F.F. Targhi, Y.S. Jalili and F. Kanjouri, MAPbI₃ and FAPbI₃ perovskites as solar cells : Case study on structural, electrical and optical properties, *Results Phys.* **10** (2018) 616- 627.
- [88] M.D. Bhatt and J.S. Lee, Current progress and scientific challenges in the advancement of organic-inorganic lead halide perovskite solar cells, *New J. Chem.* **41** (2017) 10508- 10527.
- [89] F. Wei, Z. Deng, S. Sun, F. Zhang, D.M. Evans, G. Kieslich, S. Tominaka, M.A. Carpenter, J. Zhang, P.D. Bristowe and A.K. Cheetham, The Synthesis and Properties of a Lead-Free Hybrid Double Perovskite : (CH₃NH₃)₂AgBiBr₆, *Chem. Mater.* **29** (2017) 1089-1094.
- [90] G. Volonakis, M.R. Filip, A.A. Haghighirad, N. Sakai, B. Wenger, H.J. Snaith and F. Giustino, Lead-Free Halide Double Perovskites via Heterovalent Substitution of Noble Metals, *J. Phys. Chem. Lett.* **7** (2016) 1254-1259.
- [91] A. Kumar and S. Singh, Computational simulation of metal doped lead-free double A-perovskite (Cs₂AgBi_{0.75}Sb_{0.25}Br₆) solar cell using solar cell capacitance simulator, *Mater. Today : Proc.* **44** (2021) 2215-2222.
- [92] H. Zhong, C. Feng, H. Wang, D. Han, G. Yu, W. Xiong, ... S. Yuan, Structure-Composition-Property Relationships in Antiperovskite Nitrides : Guiding a Rational Alloy Design, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** (2021) 48516-48524.
- [93] S.A. Khandy, I. Islam, A. Laref, M. Gogolin, A.K. Hafiz and A.M. Siddiqui,

- Electronic structure, thermomechanical and phonon properties of inverse perovskite oxide (Na_3OCl) : An ab initio study, *Int. J. Energy Res.* **44** (2020) 2594-2603.
- [94] Y. Wang, H. Zhang, J. Zhu, X. Lü, S. Li, R. Zou and Y. Zhao, Antiperovskites with Exceptional Functionalities, *Adv. Mater.* **32** (2020) 1905007.
- [95] J. Zhen, B. Perry and Y. Wu, Antiperovskite superionic conductors : A Critical Review,
- [96] P. Tong, B.-S. Wang, and Y.-P. Sun, "Mn-based antiperovskite functional materials : review of research," *Chinese Physics B*, vol. 22, no. 6, Article ID 067501, 2013.
- [97] T. He, Q. Huang, A. P. Ramirez et al., "Superconductivity in the non-oxide perovskite $MgCNi_3$," *Nature*, vol. 411, no. 6833, pp.54-59, 2001.
- [98] K. Kamishima, T. Goto, H. Nakagawa et al., "Giant magnetoresistance in the intermetallic compound Mn_3GaC ," *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 63, no.2, Article ID 024426, 2001.
- [99] M.-H. Yu, L. H. Lewis, and A. R. Moodenbaugh, "Large magnetic entropy change in the metallic antiperovskite Mn_3GaC ," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 12, pp. 10128-10130, 2003
- [100] S. Iikubo, K. Kodama, K. Takenaka, H. Takagi, M. Takigawa, and S. Shamoto, "Local lattice distortion in the giant negative thermal expansion material $Mn_3Cu_{1-x}Ge_xN$," *Physical Review Letters*, vol. 101, no.20, Article ID 205901, 2008.
- [101] K. Takenaka, A. Ozawa, T. Shibayama, N. Kaneko, T. Oe, and C. Urano, "Extremely low temperature coefficient of resistance in antiperovskite $Mn_3Ag_{1-x}Cu_xN$," *Applied Physics Letters*, vol.98, no. 2, Article ID 022103, 2011.
- [102] K. Asano, K. Koyama, and K. Takenaka, "Magnetostriction in Mn_3CuN ," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 16, Article ID 161909, 2008.
- [103] J. H. Shim, S. K. Kwon, and B. I. Min, "Electronic structure of metallic antiperovskite compound $GaCMn_3$," *Physical Review B*, vol. 66, no.2, Article ID 020406, 2002.

- [104] Y. Sun, C. Wang, Q. Huang et al., "Neutron diffraction study of unusual phase separation in the antiperovskite nitride Mn_3ZnN ," *Inorganic Chemistry*, vol. 51, no. 13, pp. 7232-7236, 2012.
- [105] Y. Sun, Y.-F. Guo, Y. Tsujimoto et al., "Thermodynamic, electromagnetic, and lattice properties of antiperovskite Mn_3SbN ," *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2013, Article ID 286325, 5 pages, 2013.
- [106] B. S. Wang, J. C. Lin, P. Tong et al., "Structural, magnetic, electrical transport properties, magnetocaloric effect in antiperovskite compound $AlCMn_3$," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 9, Article ID 093925, 2010.
- [107] K. Koyama, T. Kanomata, T. Watanabe, T. Suzuki, H. Nishihara, and K. Watanabe, "X-ray powder diffraction studies of $Mn_3Ga_{0.97}Al_{0.03}C$ in magnetic fields," *Materials Transactions*, vol. 47, no. 3, pp. 492-495, 2006.
- [108] B. S. Wang, P. Tong, Y. P. Sun et al., "Enhanced giant magnetoresistance in Ni-doped antiperovskite compounds $GaCMn_{3-x}Ni_x$ ($x = 0.05, 0.10$)," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 22, Article ID 222509, 2009.
- [109] J. H. Shim, S. K. Kwon, and B. I. Min, "Electronic structure of metallic antiperovskite compound $GaCMn_3$," <http://arxiv.org/pdf/cond-mat/0201328.pdf>.
- [110] P. Tong and Y. P. Sun, "Research progress on Ni-based antiperovskite compounds," *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2012, Article ID 903239, 9 pages, 2012.
- [111] M. Uehara, T. Yamazaki, T. K[^]ori, T. Kashida, Y. Kimishima, and I. Hase, "Superconducting properties of $CdCNi_3$," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 76, no. 3, Article ID 034714, 2007.
- [112] M. Uehara, A. Uehara, K. Kozawa, and Y. Kimishima, "New antiperovskite-type superconductor $ZnNyNi_3$," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 78, no. 3, Article ID 033702, 2009.
- [113] J. H. Shim, S. K. Kwon, and B. I. Min, "Electronic structures of anti-perovskite superconductors $MgXNi_3$ ($X = B, C, \text{ and } N$)," *Physical Review B*, vol. 64, no. 18, Article ID 180510, 2001.

- [114] M. D. Johannes and W. E. Pickett, "Electronic structure of ZnCNi_3 ," *Physical Physics*, vol. 70, no. 6, Article Review B-Condensed Matter and Materials ID 060507, 2004.
- [115] S. Q. Wu, Z. F. Hou, and Z. Z. Zhu, "Electronic structure and magnetic state of InCNi_3 ," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 403, no. 23-24, pp. 4232-4235, 2008.
- [116] Z. F. Hou, "Elastic properties and electronic structures of antiperovskite-type InNiCo_3 and InNi_3 ," *Solid State Communications*, vol. 150, no. 39-40, pp. 1874-1879, 2010.
- [117] C. Li, W. G. Chen, F. Wang et al., "First-principles investigation of mechanical and electronic properties of MNi_3 (M=Zn, Mg, or Cd)," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 12, Article ID 123921, 2009.
- [118] F. Grandjeant and A. Gerard, "Study by Mossbauer spectroscopy of the series of the series of perovskite carbides $\text{M}_3\text{M}'\text{C}$ with M=Fe or Mn, and M'=Al, Ga, Ge, Zn, Sn," *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 6, pp. 451-467, 1976.
- [119] T. Maruoka and R. O. Suzuki, "The phase equilibria and Seebeck coefficient of $(\text{Co}, \text{M})_3\text{AlC}$ (M = Fe or Ni)," *Materials Transactions*, vol. 47, no. 6, pp. 1422-1427, 2006.
- [120] B. S. Wang, P. Tong, Y. P. Sun et al., "Observation of spin-glass behavior in anti-perovskite compound SnCFe_3 ," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 4, Article ID 042508, 2010.
- [121] S. Lin, B. S. Wang, J. C. Lin et al., "The magnetic, electrical transport and thermal transport properties of Fe-based anti-perovskite compounds $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_3$," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 8, Article ID 083914, 2011.
- [122] S. Lin, B. S. Wang, P. Tong et al., "Magnetism and large reversible room-temperature magnetocaloric properties of antiperovskite compounds $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-2x}\text{Mn}_{2x}$ ($0 \leq x \leq 1$)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 572, pp. 145-149, 2013.
- [123] S. Lin, B. S. Wang, J. C. Lin et al., "Tunable room-temperature zero temperature coefficient of resistivity in anti-perovskite compounds $\text{Ga}_{1-x}\text{CFe}_3$ and $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{CM}_3$," *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 1, Article ID 011908, 2012.

- [124] A. L. Ivanovskii, R. F. Sabiryanov, and A. N. Skazkin, "Band structure and magnetic properties of $M_3M'C$ anti-perovskites ($M=Mn, Fe$; $M'=Zn, Al, Ga, Sn$), *Physics of the Solid State*, vol. 40, no. 9, pp. 1516-1519, 1998.
- [125] A. L. Ivanovskii, I. S. Elfimov, A. N. Skazkin, V. M. Zhukovski, and G. P. Shvekin, "Zone structure of paramagnetic perovskite-like manganese and iron alumocarbides, *Fizika Tverdogo Tela*, vol. 37, no. 12, pp. 3738-3743, 1995, Translated in *Physics of the Solid State*, vol. 37, p. 2061, 1995.
- [126] A. L. Ivanovskii, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, vol. 41, p. 650, 1996.
- [127] W. H. Tian and M. Nemoto, "Precipitation behavior of $(Al,Ag)_3Ti$ and Ti_3AlC in L_{10} -TiAl in Ti-Al-Ag system," *Intermetallics*, vol. 7, no. 11, pp. 1261-1269, 1999.
- [128] V. Kanchana, "Mechanical properties of Ti_3AlX ($X = C, N$): Ab initio study, *Europhysics Letters*, vol. 87, no. 2, Article ID26006, 2009.
- [129] D. Yu-Lei, "Electronic structure and elastic properties of Ti_3AlC from first-principles calculations," *Chinese Physics Letters*, vol. 26, no. 11, Article ID 117102, 2009.
- [130] A. Ganguly, M. W. Barsoum, and J. Schuster, "The 1300°C isothermal section in the Ti-In-C ternary phase diagram," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 5, pp. 1290-1296, 2005.
- [131] X. Zhang, X. Wang, F. Li, and Y. Zhou, "Mechanical and thermal properties of anti-perovskite Ti_3AlC prepared by an in situ reaction/hot-pressing route," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 11, pp. 2698-2703, 2009.
- [132] Y. Medkour, A. Roumili, M. Boudissa, and D. Maouche, "Structural, elastic and electronic properties of $ACTi_3$ ($A = Al, In$ and Tl) anti-perovskite," *Solid State Communications*, vol. 149, no. 23-24, pp. 919-922, 2009.
- [133] M. P. Brady, D. T. Hoelzer, E. A. Payzant et al., "Templated growth of a complex nitride island dispersion through and internal nitridation reaction," *Journal of Materials Research*, vol. 16, no. 10, pp. 2784-2787, 2001.
- [134] M. P. Brady, S. K. Wrobel, T. A. Lograsso et al., "Synthesis of ternary nitrides from

- intermetallic precursors : modes of nitridation in model Cr_3Pt alloys to form Cr_3PtN anti-perovskite and application to other systems," *Chemistry of Materials*, vol.16, no.10, pp. **1984-1990**, 2004.
- [135] B. Wiendlocha, J. Tobola, S. Kaprzyk, and D. Fruchart, "Electronic structure, superconductivity and magnetism study of Cr_3GaN and Cr_3RhN ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol.442, no. 1-2, pp. **289-291**, 2007.
- [136] H. M. T'ut'unc'u and G. P. Srivastava, "Phonons and superconductivity in the cubic perovskite Cr_3RhN ," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 9, Article ID 093914, 2012.
- [137] D. F. Shao, W. J. Lu, S. Lin, P. Tong, and Y. P. Sun, "Structural, elastic, and electronic properties of anti-perovskite chromium based carbides $ACCr_3$ ($A = Al$ and Ga), *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2013, Article ID 136274, pages **7**, 2013.
- [138] D. F. Shao, W. J. Lu, P. Tong, S. Lin, J. C. Lin, and Y. P. Sun, "Prediction of superconductivity of 3d transition-metal based anti-perovskites via magnetic phase diagram," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 83, Article ID 054704, pages **10**, 2013.

CADRE THÉORIQUE

2.1 Introduction :

Les méthodes *ab initio* sont des techniques qui permettent de déterminer la structure électronique d'une association de particules élémentaires, les ions et les électrons en interaction. De nombreux théoriciens ont contribué à l'essor de ces méthodes de calcul, il y a eu parallèlement le développement de l'informatique qui a permis de faire de la simulation numérique avec comme point de départ l'équation de Schrödinger

2.2 Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 [1], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

$$H\psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i^M \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 - \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i \langle j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \langle J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} \right] \Psi \quad (2.1)$$

$$H\psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Où H est l'hamiltonien moléculaire et ψ la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des M noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction : électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

2.3 L'approximation de Born- Oppenheimer

L'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger [2]. L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux peut être considéré comme une constante (que l'on notera EII). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les

électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \langle j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + EII \right] \Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

Pour alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par T, le potentiel externe ressenti par les électrons par V_{ext} et le potentiel d'interaction électron-électron par U. L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée :

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U]\Psi = E\Psi \quad (2.4)$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique, en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater ; c'est le cas de la méthode Hartree-Fock. La DFT fournit une méthode alternative en considérant la densité électronique comme quantité de base pour la description du système.

2.4 L'approximation de Hartree

Cette approximation est introduite en 1928 par Hartree [3], elle consiste à chercher les fonctions d'onde sous forme de produit de spin-orbitales mono-électroniques supposées normalisées :

$$\Psi_i(\vec{r}_i) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \cdot \Psi_3(\vec{r}_3) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (2.5)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin [4].

2.5 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree a été généralisée par celle de Hartree et Fock (HF) [5] tenant compte de la corrélation entre les mouvements électroniques. La fonction d'onde est calculée par le déterminant de Slater construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli [6]. Sa forme est donnée par la relation (2.6).

Il est possible, dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant l'énergie à l'aide du principe variationnel [4].

$$\psi_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_{n_e}(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_{n_e}(2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(n_e) & \psi_2(n_e) & \dots & \psi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$ est le facteur de normalisation. La méthode Hartree-Fock ne permet pas de retrouver l'énergie exacte, car elle part du principe qu'un électron donné subit l'influence moyenne des électrons qui l'entourent. L'approximation conduit, cependant, à de bons résultats en physique moléculaire, et ne peut traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle reste difficile à appliquer.

2.6 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est donné pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Beaucoup de livres sont consacré à expliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité [7, 8,9].

2.6.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [10] sont relatifs à tout système d'électrons, donc de type fermions, dans un champ externe $V_{ext}(\vec{r})$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

Le premier théorème

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $n_0(\vec{r})$ du système dans son état fondamental.

Second théorème

Est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une de la fonction d'onde ($\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} = 0$) mais applique cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique $\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \Big|_{\rho_0(\vec{r})} = 0$

$\rho_0(\vec{r})$ Est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système. Ce deuxième théorème [10] peut être énoncé de la façon suivante : Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons M donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental.

2.6.2 équations de Kohn -Sham

Les équations de Kohn et Sham [11], publiés en 1965, permettent de rendre la DFT un outil pratique, et constituent une méthode pratique pour obtenir la densité électronique de l'état fondamental. Ils ont introduit la notion de système fictif de N électrons sans interaction ayant la même densité d'électrons dans son état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ en tant que système d'électrons en interaction. L'intérêt provient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues. Ce choix de système de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger mono-électroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes : Ce sont les équations données par Kohn et Sham.

Pour résoudre une telle équation, nous introduisons la notion de potentiel effectif, tel que :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.7)$$

Avec :

$V_H = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$ Est le potentiel de Hartree.

$V_{XC}[\rho(\vec{r})]$ Est le potentiel d'échange et corrélation donné par :

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.8)$$

Dans équation (2.8) E_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation, qui rassemble tout ce qui est inconnu dans le système, à savoir les effets des corrélations en raison de la nature quantique des électrons. Le deuxième utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir φ_i :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.9)$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions mono-électroniques φ_i [12] :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.10)$$

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière auto-cohérente avec injection une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer la fonctionnelle correspondante à cette densité. Après résolution des équations de Kohn-Sham, les solutions φ_i sont réinjectées pour le calcul d'une nouvelle densité. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

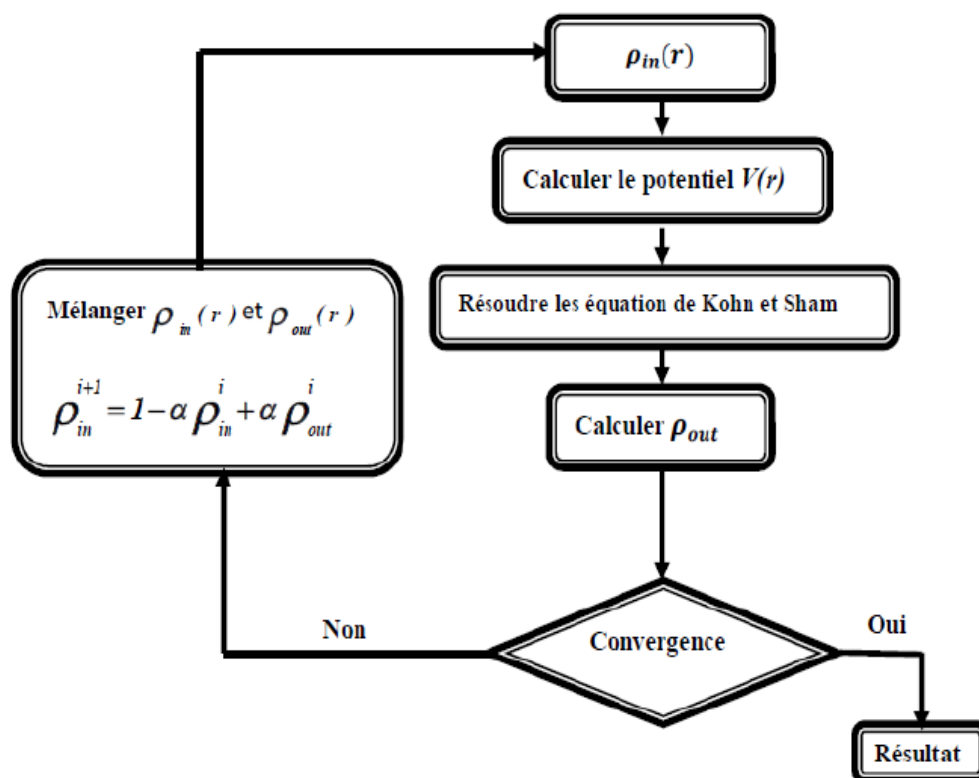


FIG. 2.1 – Résolution des équations de Kohn et Sham : cycle auto-cohérent [12].

2.7 Fonctionnelle d'échange et corrélation

La principale difficulté de la DFT consiste à trouver une expression satisfaisante pour l'énergie d'échange et de corrélation, la complexité absolue de ce terme rend la résolution des équations de Kohn-Sham difficile, cependant cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations. Les équations de KS sont beaucoup plus pratiques et les solutions qu'elles offrent s'améliorent à chaque nouvelle approximation. De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de la densité $\rho(\vec{r})$ et de l'énergie E si E_{XC} était connue avec précision. Pour trouver une expression du terme E_{XC} , diverses fonctionnelles d'échange

corrélation ont été mises en points par les chercheurs : Approximation de la densité locale (LDA), approximation du gradient généralisé (GGA) et (Meta-GGA) et les fonctionnelles hybrides. La hiérarchie récente des principales classes de fonctionnelles utilisées fréquemment est présentée dans le Tableau 2.1 :

TAB. 2.1 – Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange- corrélation[13]

| Famille de fonctionnelle | Dépendance |
|--------------------------|--|
| Hybride | Echange exacte , $ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$ |
| Meta GGA | $ \nabla\rho(\vec{r}) , \nabla^2\rho_{i\sigma}, \tau(\vec{r})$ |
| GGA | $ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$ |
| LDA | $\rho(\vec{r})$ |

2.7.1 Approximation de Densité Locale LDA (Local Density Approximation)

Dans l'approximation de la densité locale (local Density Approximation) [14], il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- 1- Les effets d'échange-corrélation sont dominés pas la densité située ou point \vec{r}
- 2-La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis -à-vis \vec{r} .

Ainsi, hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut être écrite selon l'expression

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.11)$$

Dans la quelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(\vec{r})$.

A partir de $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentielle d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2.12)$$

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée par la formule de Dirac :

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.13)$$

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Dans laquelle : $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation)

$$E_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{1/3} C_x \int [\rho_{\downarrow}^{4/3}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{4/3}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.15)$$

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{1/3} C_x [\rho_{\downarrow}^{1/3}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{1/3}(\vec{r})] \quad (2.16)$$

L'approximation LSDA peut également être formulée à partir de la densité totale et de la polarisation de spin :

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{1/3} [(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3}] \quad (2.17)$$

Dans laquelle $\zeta = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}$ représente la polarisation de spin (différence normalisée entre ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow})

2.7.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Dans le formalisme de la GGA, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion de gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.18)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$; L'énergie d'échange - corrélation par électron dans le système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des

calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules.

2.8 La méthode mBJ (modified Becke-Johnson)

Cette méthode est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [15], [16] développé par Tran et Blaha [16] en 2009. Elle permet de calculer les gaps d'énergie des solides avec une meilleure précision et présente une efficacité importante par rapport aux approches d'approximation les plus souvent utilisées. Le calcul de base est effectué par l'un des calculs DFT usuels (DFT ou DFT U), puis une amélioration sera apportée par une modification de la fonctionnalité de Becke et Johnson :

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(\vec{r}) = V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (2.19)$$

Où :

$\rho_{\sigma}(\vec{r})$ Est la densité de probabilité électronique.

$t_{\sigma}(\vec{r})$ Est la densité de l'énergie cinétique.

Avec :

$$\rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (2.20)$$

Et

$$t_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla^* \psi_{i,\sigma} \nabla^* \psi_{i,\sigma} \quad (2.21)$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$:est le potentiel d'échange de Becke-Roussel donné par la relation suivante :

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

x_{σ} est déterminé d'après une équation non linéaire contenant, $\rho_{\sigma}, \nabla \rho_{\sigma}, \nabla^2 \rho_{\sigma}$ et t_{σ} .

b_{σ} Est donnée par la relation

$$b_{\sigma} = [x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}} / 8\pi \rho_{\sigma}]^{1/3} \quad (2.23)$$

Tran et Blaha ont introduit un paramètre c afin de changer les coefficients relatifs aux deux termes du potentiel Becke-Johnson. Le potentiel modifié (TB-mBJ) devient :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(\vec{r}) = C V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3C - 2) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (2.24)$$

Le paramètre C est donné par la relation suivante :

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\vec{r}')|}{\rho(\vec{r}')} d^3 \vec{r}' \right)^{1/2} \quad (2.25)$$

Où :

V_{cell} Est le volume de la maille élémentaire, α, β sont deux paramètres indépendants dont les valeurs sont : $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ et. Ces deux paramètres sont obtenus selon un ajustement aux résultats expérimentaux.

2.9 La méthode des ondes planes augmentées

En 1937, Slater a exposé la méthode des ondes planes augmentées (APW) comme fonction de base pour résoudre l'équation de Schrödinger à un électron [17,18], qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham, dans la quelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive illustrée sur la figure 2.2

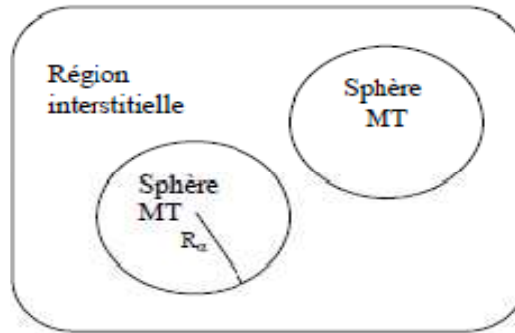


FIG. 2.2 – Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques et une région interstitielle est divisée en deux types de régions. La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé.

Donc, dans cette région qui est dénié par des sphères atomiques (S) du rayon r_s , le potentiel est sphériquement symétrique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales. La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions utilisées sont des ondes planes.

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} u_l(\vec{r}, E_l) y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} \in RMT \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})(\vec{r})} & r \in \text{Interstitielle} \end{cases} \quad (2.26)$$

Où C_G et A_{lm} les coefficients de développement en harmoniques sphériques, est le volume de la maille unitaire. E_l est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre qui s'écrit sous la forme :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - El \right] \vec{r}u_l(\vec{r}) = 0 \quad (2.27)$$

Dans laquelle $V(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin et El représente l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la Sphère [19] comme le montre l'équation de Schrödinger.

$$(E_2 - E_1) \vec{r}u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 \vec{r}u_1}{d^2 \vec{r}} - u_1 \frac{d^2 \vec{r}u_2}{d^2 \vec{r}} \quad (2.28)$$

Slater utilisé l'approximation muffin-tin dans la quelle le potentiel est constant dans la région interstitielle et aune symétrie sphérique à l'intérieur des sphères, fournissent ainsi une énergie E_l égale à la valeur propre .Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients A_{lm} ont été définis en fonction des coefficients C_G des ondes planes. Ces coefficients sont ainsi définis par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi_i^l}{\sqrt{\Omega u_l(R_\alpha)}} \sum_G C_G J_l(|k+g|R) y_{lm}^*(k+g) \quad (2.29)$$

Où R est le rayon de la sphère, l'origine étant prise au centre de la sphère .Les coefficients A_{lm} sont a lors déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de L'énergie E_l . Ces paramètres sont variationnels dans la méthode APW. Fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice G et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées APWs .La fonction qui apparaît dans l'équation (2. 29) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, causant ainsi une décomplement des ondes planes et des fonctions radiales .C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote .Pour résoudre ce problème ,plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW, notamment celles proposées par Andersen.

2.10 Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées APWs de Slater. Elle fournit une

base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. En introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la maille unitaire en sphères atomiques non chevauchées centrées sur les sites atomiques (figure 2.2).

2.10.1 Les fonctions de base

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisée (LAPW), les fonctions de base dans les sphères MT pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_l(\vec{r}, E_l)$ et de leurs dérivées $\dot{u}_l(\vec{r}, E_l)$ par rapport à l'énergie multipliées par les harmoniques sphériques :

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm}u_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l(\vec{r}, E_l)]y_{lm}(\vec{r}) \quad (2.30)$$

Les fonctions radiales sont égalées aux valeurs des dérivées des ondes planes aux limites de la sphère. Les ondes planes augmentées de cette façon sont les fonctions de bases de la méthode LAPW. Dans la région interstitielle, un développement en ondes planes est utilisé :

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (2.31)$$

2.10.2 Les propriétés des fonctions de base

Des simplifications sont entraînées par la combinaison linéaire d' u_l et \dot{u}_l . A l'intérieur des sphères, les ondes planes linéairement augmentée sont plus de liberté variationnelles que dans la méthode APW car si E_l diffère légèrement de l'énergie de bandes, une combinaison linéaire peut reproduire la fonction radiale de la méthode APW construite l'énergie de bande :

$$u_l(\vec{r}, E) = u_l(\vec{r}, E_l) + (E - E_l)\dot{u}_l(\vec{r}, E_l) + O\left((E - E_l)^2\right) \quad (2.32)$$

Avec $O\left((E - E_l)^2\right)$, dénote l'erreur quadratique énergétique. La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la Méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de $O\left((E - E_l)^3\right)$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $O\left((E - E_l)^4\right)$ l'énergie de bande. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport

à la méthode APW. En général, si est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW. Takeda et Kubler [20] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans la quelle N fonctions radiales et leurs N -1 dérivées sont utilisées .Chaque fonction possédant son propre paramètre E de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée .Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [21] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de cuttof des ondes planes.

2.10.3 Les énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions u_l et \dot{u}_l sont orthogonales dans la sphère MT en tous états de cœur. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'ya pas d'états de cœur avec le même l, et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l .

Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . Le développement en orbitales locales est la solution idéale dans de tels cas. On doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible car cette option n'est pas disponible dans tous les programmes.

Enfin, il faut noter que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Comme les bandes d'énergie ont des orbitales différentes, et si la bande a le même, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande pour obtenir un calcul précis de la structure électronique.

2.10.4 Développement en orbitales locales

Le but principal de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au Voisinage des énergies de linéarisation E_l [22]. Ces énergies sont choisies au voisinage du Centre des bandes dans la majorité des matériaux .Il n'est pas toujours ainsi, car le choix d'une seule valeur de E_l , pour certains matériaux, n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [23, 24] et les métaux de transition [25, 26]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recourssoit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

2.10.5 Synthèses des fonctions de base de la méthode LAPW

Les fonctions de base dans la méthode ondes planes linéairement augmentée, sont des ondes planes dans la région interstitielle et sont égales aux fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions de base et leurs dérivées premières soient continues à la limites. Donc, la synthèse des fonctions de base dans cette méthode revient à déterminer :

1. Les fonctions radiales $u_l(\vec{r})$ et $\dot{u}_l(\vec{r})$.
2. Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites

2.10.6 Avantages de la méthode LAPW

Les avantages de la méthode LAPW sont :

il n'y a pas de problème d'asymptote car la contrainte supplémentaire, c'est-à-dire la continuité de la dérivée, assure le non découplement des ondes planes et des orbitales locales.

Dans les sphères, les fonctions de base de la méthode LAPW ont une meilleure flexibilité que celles de la méthode APW, car on a deux fonctions à la place d'une. Ceci signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphériques les bandes d'énergie précises à un point k donné sont obtenues avec une seule diagonalisation

- la convergence est obtenue plus rapidement
- le temps de calcul est réduit comparativement à la méthode APW.

2.11 La méthode LAPW+LO

La méthode LAPW est développée en orbitales locales selon le principe qui consiste à utiliser une troisième catégorie de fonctions de base afin de modifier les orbitales de leurs base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres .Ainsi, l'ensemble des bandes sont traités à partir d'une seule fenêtres d'énergie. Singha donné ces orbitales, notées LO sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonction :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in R_\alpha \\ [A_{lm}u_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l(\vec{r}, E_l) + C_{lm}u_l(\vec{r}, E_l)] y_{lm} & \vec{r} \in R_\alpha \end{cases} \quad (2.33)$$

Où les coefficients C_{lm} son r de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné. Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés plus large.

2.12 La méthode APW+LO

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode APW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes les deux une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [27] ont apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée APW+lo et correspond à une base indépendante de l'énergie comme l'était la méthode LAPW+LO mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(\vec{r})$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait d'une base d'énergie fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelles au niveau des fonctions de base radiales.

Une base APW+lo est donc définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l^\alpha(\vec{r}, E_0)] y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} \in R_{MT} \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})(\vec{r})} & \vec{r} \in R_{MT} \end{cases} \quad (2.34)$$

Des orbitales locales différents de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in R_{MT} \\ [A_{lm} u_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(\vec{r}, E_l)] y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} \in R_{MT} \end{cases} \quad (2.35)$$

Les orbitales locales ne sont plus notées LO comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais lo de manière à les différencier. Les orbitales locales lo sont relativement similaires aux orbitales LO mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que

les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de k et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales soient nulles à la limite de la sphère et normalisées. Ainsi les orbitales APW et les orbitales lo sont toutes deux continues à la limite de la sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues. Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_{min} * K_{max}$ d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

2.13 La méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW (ou bien FP -APW+lo) combine le choix de l'ensemble de base LAPW (ou bien APW+lo) avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge sans aucune approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tin. Cela est effectué en utilisant des expansions adaptées de symétrie dans la région Interstitielle et les harmoniques du réseau dans les atomes [28]. La densité de charge est divisée en deux parties ; la charge dans la région interstitielle représentée par des ondes planes et la charge dans les sphères Muffin-tin représentée par une combinaison de produit des fonctions radiales et des harmoniques sphériques :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} \in R_{MT} \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) e^{iK\vec{r}} & \vec{r} \notin R_{MT} \end{cases} \quad (2.36)$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

2.14 Le code Wien2k

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) s'est avérée être une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet généré automatiquement (FP-LAPW) pour les solides cristallins a été développée pendant plus de vingt ans. Une première version, appelée wien, a été éditée par P. Blaha et al. [29]. Des versions mises à jour les années

suivantes et sensiblement améliorées ont été développées par la suite (Wien93, Wien95 et Wien97). Une version ultérieure, Wien2k, est disponible [30]. Elle est basée sur un ensemble de base alternatif qui permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de facilité d'emploi.

Écoulement des programmes du code Wien2k

Dans le code Wien2k, Il y a trois grandes étapes de calcul :

- l'initialisation
- le calcul auto-cohérent de la densité électronique
- le calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques.....

Initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin. . . etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

- Le programme **NN** détermine, pour chaque atome non équivalent, la liste de ses premiers voisins, leurs positions et leurs distances de l'atome central. Il permet ainsi de déterminer les rayons des sphères muffin-tin pour les différentes espèces atomiques.
- Le programme **LSTART** effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différentes espèces présentes et génère les densités atomiques utilisées ensuite par **DSTART**. Il est nécessaire d'y injecter deux paramètres d'entrée caractérisant le type de la fonctionnelle d'échange-corrélation et l'énergie de coupure séparant les états de cœur des états de valence. Ce programme permet de vérifier si les états qui sont traités comme des états de cœur au cours du calcul auto-cohérent de la densité sont bien contenus dans la sphère muffin-tin. Il détermine par ailleurs la façon dont seront décrits les états de valence
- Le programme **SYMMETRY** détermine les opérations de symétrie du groupe d'espace du cristal ainsi que le groupe ponctuel correspondant à chacun des sites atomiques.
- Le programme **KGEN** génère la grille de points k dans la zone de Brillouin irréductible.

- Le programme **DSTART** génère la densité électronique de départ par superposition des densités atomiques.

Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)

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

- LAPWO : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.
- MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques. . . etc.) sont alors déterminées.

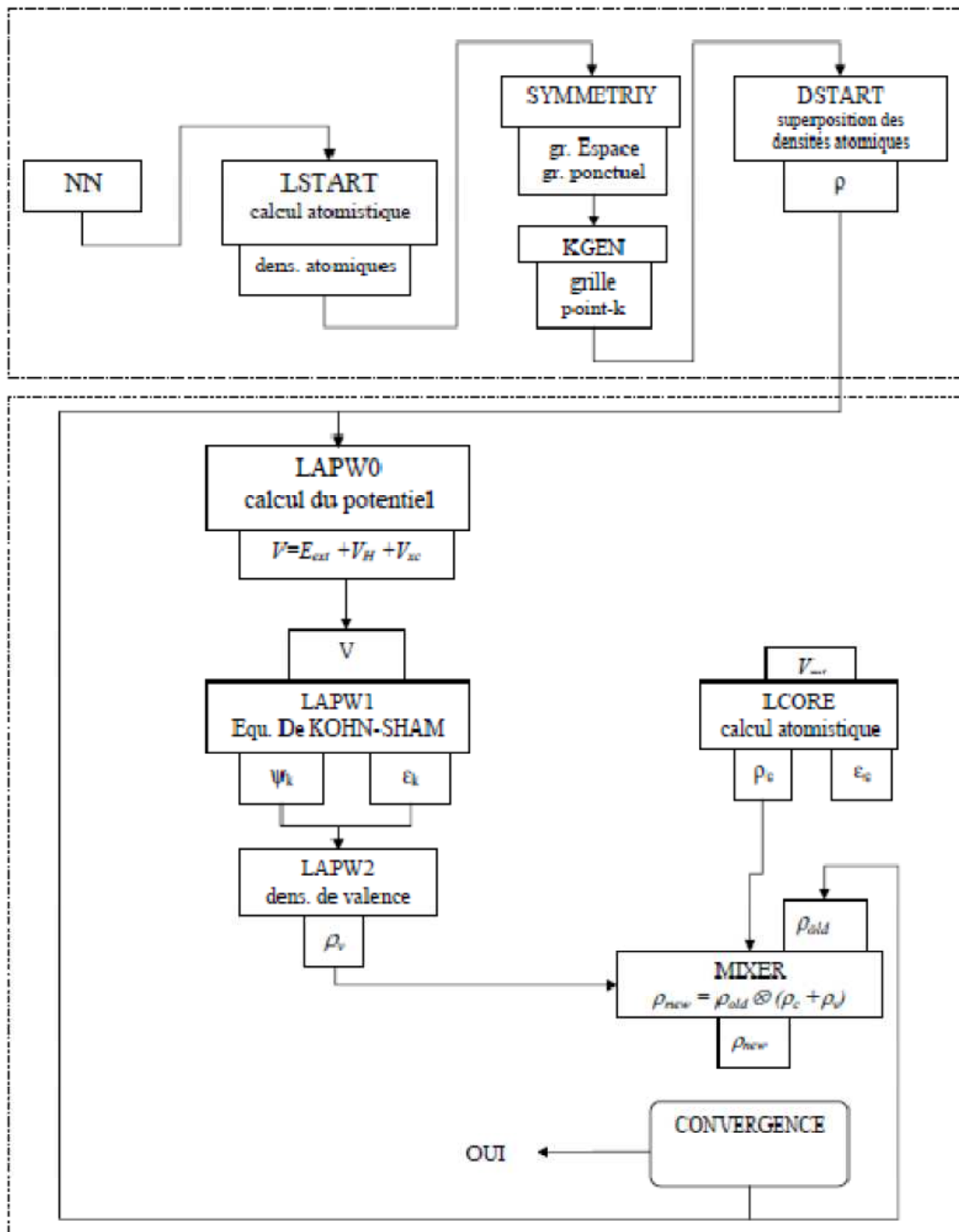


FIG. 2.3 – Organisation des programmes dans Wien2k.

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev. **28** (1926) 1049.
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. **389** (1927) 457.
- [3] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc, **24**, 426(1928)
- [4] A. Zitouni, " modélisation des propriétés optoélectronique et magnétiques du semi conducteur CdTe à désordre corrélé, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [5] V.Z. Fock, Z. Phys, **61**, 126 (1930).
- [6] J.L. Rivail, " Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes ", inter- Editions/Editions du CNRS, Paris (1989).
- [7] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory, An Approach to the Quantum many- Body Problem. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [8] Robert G. Parr and Weitao Yang, Density-Functional Theory of atoms and molecules, university of North Carolina, Oxford university press, New York 1989.
- [9] J. Callaway, N. H. March. Density Functional Methods : Theory and Applications. University of Oxford, England.
- [10] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. **136**. 864 (1964).
- [11] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A. **140**, 1133(1965).
- [12] T. Lantri, " Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite $AMnO_3$ (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe ", Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014).
- [13] C. Frayret, Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2004.
- [14] L.J.Sham,W.Kohn, Phys.Rev,**145**,561(1966).
- [15] A. D. Becke, E. R. Johnson, J. Chem. Phys. **124**, 221101 (2006).
- [16] A. D. Becke, M. R. Roussel, Phys. Rev. A **39**, 3761 (1988)
- [17] J. C .Slater. "Wave Functions in aPeriodic Potential". Physical Review, **51**(10) : 846-

- 851, May 1937.
- [18] J. C. Slater. "Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method Advances in Quantum Chemistry". vol.1 : **35-58**, 1964.
- [19] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, **2041** (1975)..
- [20] T. Takeda and J. Kubler. "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations". Journal of Physics F :MetalPhysics, 9(4) : 661-672, 1979
- [21] D. Singh. "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd". Physical Review B, 44(14) : 7451-7454, October 1991.
- [22] O. Krogh. Andersen. "Linear methods in band theory". Physical Review B, **12**(8) 3060-3083, October 1975.
- [23] D. J. Singh and H. Krakauer. "Ground-state properties of lanthanum : Treatment of extended-core states". Physical Review B, **43**(8) : 6388-6392, March 1991.
- [24] D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha. "Electric-field gradients in $YBa_2Cu_3O_7$: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions". Physical Review B, **46**(9) : **5849-5852**, September 1992.
- [25] D. J. Singh. Physical Review B, B 44 : 7451, 1991.
- [26] S. Goedecker and K. Maschke. "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials". Physical Review B, **42**(14) : **8858-8863**, (1990).
- [27] E. Sjösted, L. Nordström, and D. J. Singh. "An alternative way of linearizing the Augmented plane-wave method. Solid state communications, **114**(1) : 15-20, March (2000).
- [28] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman. "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces : O_2 molecule". Physical Review B, **24**(2) : **864-875**, July (1981).
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59**(1990) 399.
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, Wien2k, an 36 CHAPITRE 2 - CADRE THE'ORIQUE augmented plane wave local orbitals

program for calculating crystal properties (Techn. Universität Wien, Austria, (2001).
ISBN 3-9501031-1-2.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Méthode de calcul

Sur la base de l'étude théorique et expérimentale antérieure sur les anti-pérovskites cubiques isostructuraux M_3AuO (M : Rb, K), les composés anti-pérovskites Rb_3AgO et Rb_3CuO étudiés sont considérés dans la structure cubique avec le groupe d'espace Pm-3m classé 221 dans le tableau cristallographique. La figure(3.1) montre la structure cristalline de ces matériaux. En utilisant le code Wien2k [1], les calculs sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [2,3] avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel Total (FP-LAPW) qui est une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater [4]. La première étape du calcul est le test de convergence qui permet de déterminer les valeurs de $R_{MT} \times K_{max}$ et du nombre de points k à utiliser dans la suite du calcul. Rappelons que R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} est le plus grand des vecteurs du réseau réciproque. Le bon choix de ces paramètres est essentiel pour la précision de la valeur calculée du paramètre du réseau qui est elle-même déterminante pour les propriétés élastiques, électroniques et thermodynamiques. La figure (3.2) illustre le choix du nombre de points k dans la zone de Brillouin. On fixe la valeur de $R_{MT} \times K_{max}$ à 7 et on calcule l'énergie totale en variant la valeur du nombre de points k de 200 à 4500 On remarque que l'énergie totale converge à partir de 2000 points k pour Rb_3CuO et 1500 points k pour Rb_3AgO .Pour le choix de la valeur de $R_{MT} \times K_{max}$, on fixe le nombre de points k à 2000 et on calcule l'énergie totale en variant $R_{MT} \times K_{max}$ de 5 à 10 figure (3.3). Il apparaît que l'énergie totale converge à partir de $R_{MT} \times K_{max}=8$. Afin de calculer le potentiel d'échange et de corrélation, l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE [5] a été utilisée pour trouver les meilleures propriétés structurelles telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression ainsi que les paramètres élastiques. Les propriétés électroniques, sans correction spin-orbite, ont été réalisées au moyen des approximations GGA-PBE et GGA-PBE+ TB-mBJ [6] afin d'obtenir une meilleure valeur de la bande interdite. Pour les propriétés structurelles, un nombre de points k de 3000 correspondant à une grille de Monkhorst-Pack de $14 \times 14 \times 14$ dans la première zone Brillouin est utilisé avec $R_{MT} \times K_{max}=8$ où R_{MT} est le plus petit rayon des sphères et K_{max} est le plus grand vecteur d'onde. Le rayon du muffin-tin des atomes Rb, Cu, Ag et O est pris comme étant respectivement de 2.0 ,2.5, 2.5 et 2.00 (u.a). De plus, les propriétés électroniques et élastiques ont été calculées en utilisant 5000 points k correspondant à une grille Monkhorst-Pack de $17 \times 17 \times 17$. En revanche, les calculs thermoélectriques s'avèrent nécessiter un nombre de points k de 80 000 dans la première zone Brillouin. Les propriétés thermoélectriques de Rb_3AO (A = Cu et Ag) sont calculées à l'aide de la théorie semi-classique de Boltzmann telle qu'implémentée dans le code Boltztrap. Le temps de relaxation constant et les approximations de bandes rigides

sont utilisés pour prédire les phénomènes de transport dans ces composés. Notons que le code BoltzTraP est principalement considéré comme un moyen d'évaluer uniquement la contribution électronique de la conductivité thermique, notée κ_e . De plus, le temps de relaxation est supposé constant puisqu'il ne peut pas être déterminé par des calculs de structure de bande. Le développement des fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin est tronquée à $l_{max} = 10$, alors qu'elle est constante à l'extérieur de la sphère et que l'énergie de coupure utilisée pour séparer les électrons du noyau des électrons de valence est fixée à $-6,0$ Ry. Le critère de convergence de l'énergie est fixé à 10^{-5} Ry.

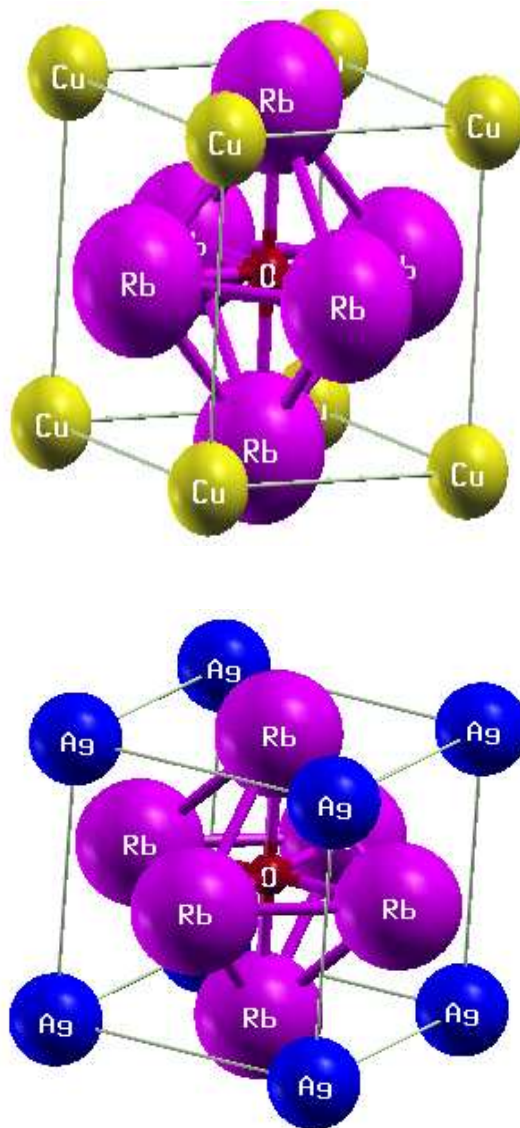


FIG. 3.1 – Cellule unitaire des anti-pérovskites cubiques Rb_3CuO et Rb_3AgO .

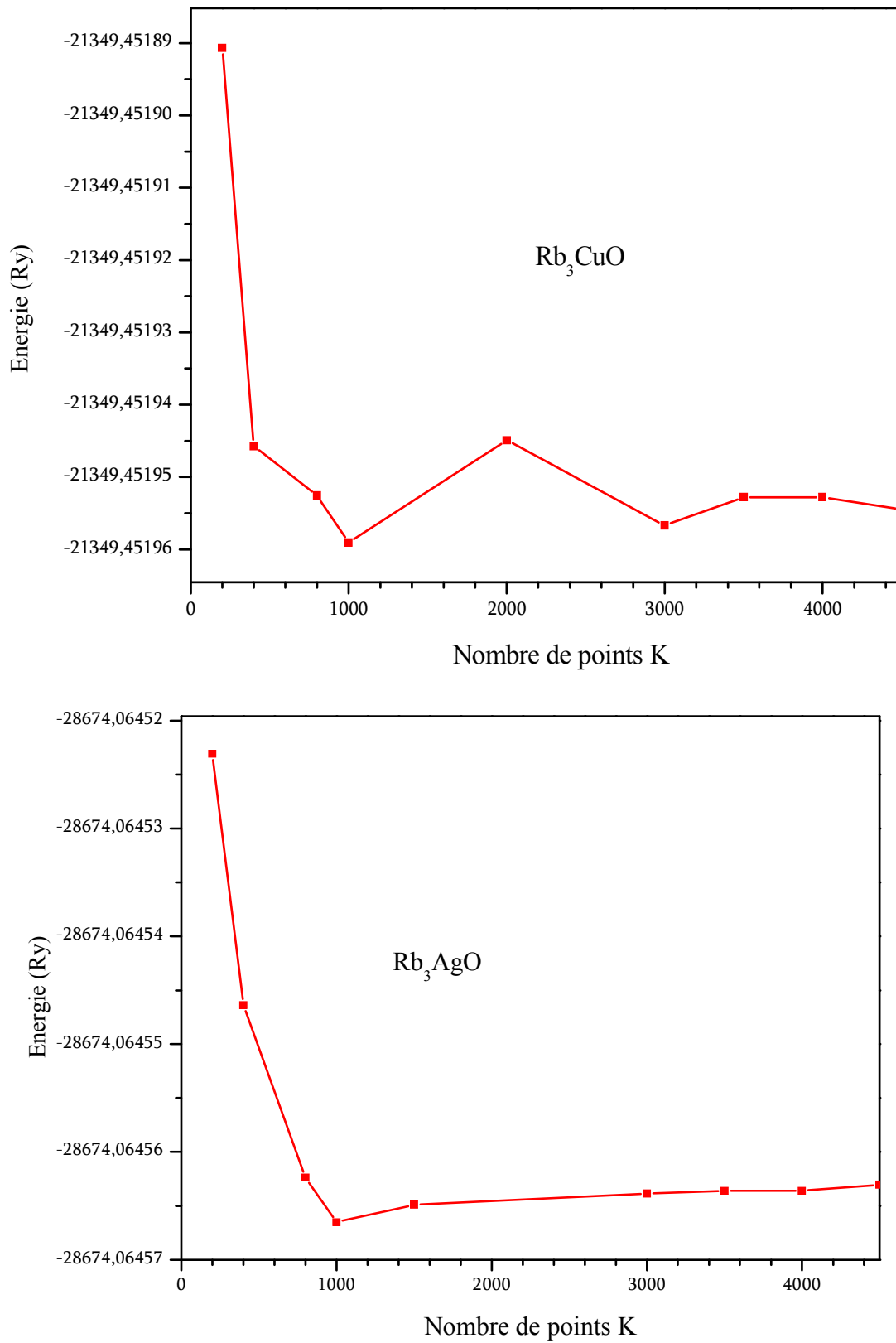


FIG. 3.2 – Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour Rb_3CuO et Rb_3AgO .

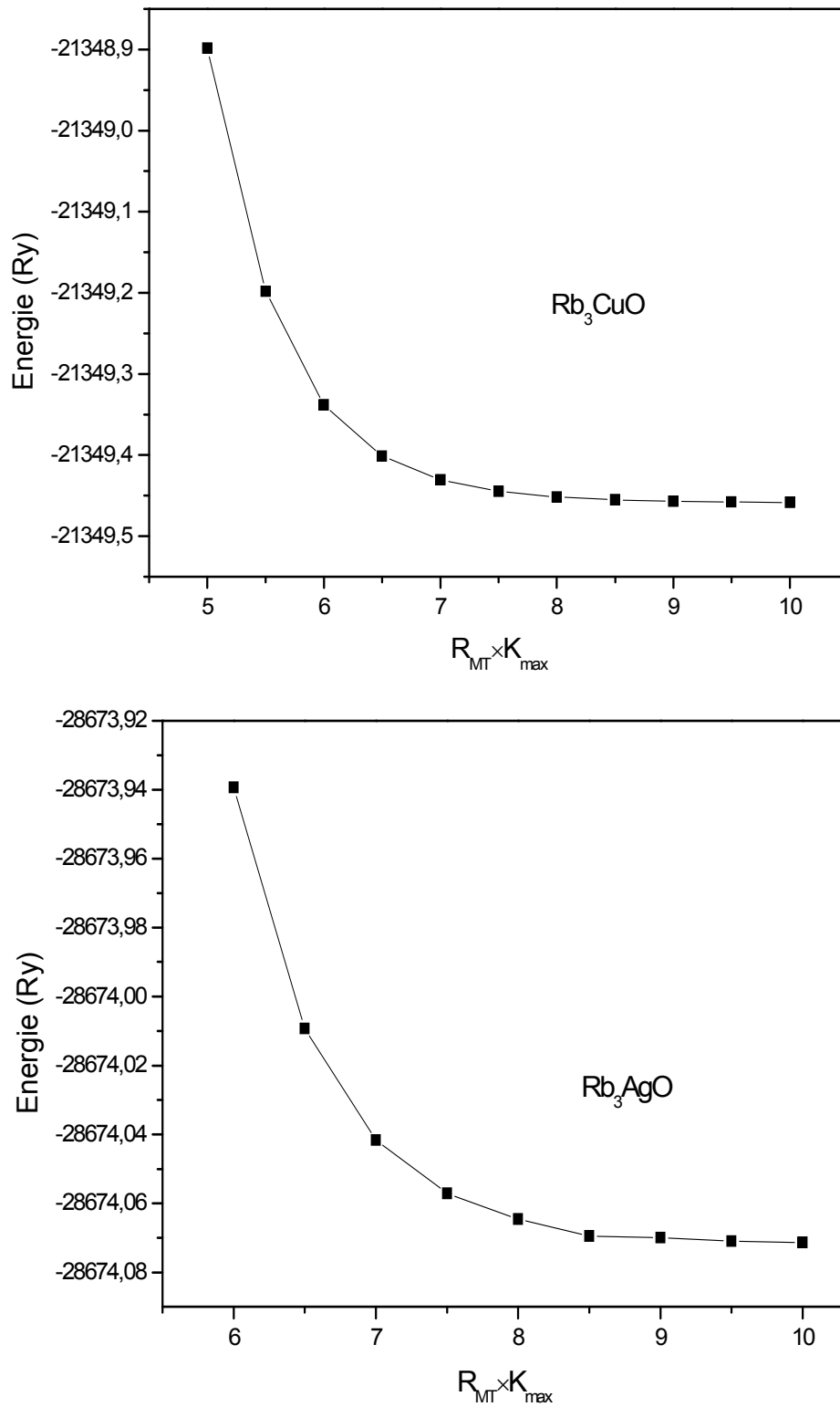


FIG. 3.3 – Variation de l'énergie totale en fonction de $R_{MT} \times K_{max}$ pour Rb_3CuO et Rb_3AgO .

3.2 Résultats et discussions

3.2.1 Propriétés structurales et magnétiques

Dans cette étude, nous avons observé que les phases ferromagnétiques et antiferromagnétiques convergent vers la phase non magnétique (NM) dans les deux matériaux examinés Rb_3CuO et Rb_3AgO . Cela implique que seul l'état non magnétique est présent dans ces composés. Notons qu'il n'y a pas de moment magnétique par atome conduisant à des états d'ordre non magnétiques des composés Rb_3AO ($A = Cu$ et Ag). Les figures (3.4) a et b illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la phase non magnétique des composés étudiés. Les courbes correspondantes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [7].

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (3.1)$$

où P est la pression, V est le volume de la maille, V_0 , B_0 et B'_0 sont les valeurs, à pression nulle, du volume de la maille, du module de compressibilité et de la dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité, respectivement. La relation entre l'énergie, la pression et le volume est donnée par :

$$P = -dE/dV, \quad (3.2)$$

où E_0 est la valeur de l'énergie à pression nulle.

E_0 et V_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E(V)$. Le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure de la fonction $E(V)$ au minimum V_0 :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{P=0}. \quad (3.3)$$

et

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (3.4)$$

Le tableau 3-1 résume les valeurs calculées du paramètre de réseau (a), du module de compressibilité (B) et de sa dérivée par rapport à la pression (B') des composés étudiés dans la phase non magnétique. Il convient de noter que ces résultats représentent une prédiction préliminaire, étant donné qu'à notre connaissance, aucun autre travail théorique ou expérimental sur ce sujet n'existe dans la littérature. Pour garantir la validité de cette étude préliminaire, il est va falloir vérifier la synthétisabilité des composés Rb_3CuO et Rb_3AgO . Par conséquent, leurs énergies de formation ont été calculées à l'aide de la

formule suivante [8,9] :

$$E_{\text{for}}(\text{Rb}_3\text{AO}) = E(\text{Rb}_3\text{AO}) - [3E(\text{Rb}) + E(\text{A}) + 1/2E(\text{O}_2)] \quad (3.5)$$

où $E(\text{Rb}_3\text{AO})$, $E(\text{A})$, $E(\text{Rb})$ et $E(\text{O})$ désignent les énergies totales fondamentales de Rb_3AO ($\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$) et les énergies globales des atomes A, Rb et de la molécule O_2 , respectivement. Comme indiqué dans le tableau 3-1, les énergies de formation négatives calculées de ces composés signifient leur stabilité thermodynamique et suggèrent ainsi leur éventuelle synthèse expérimentale.

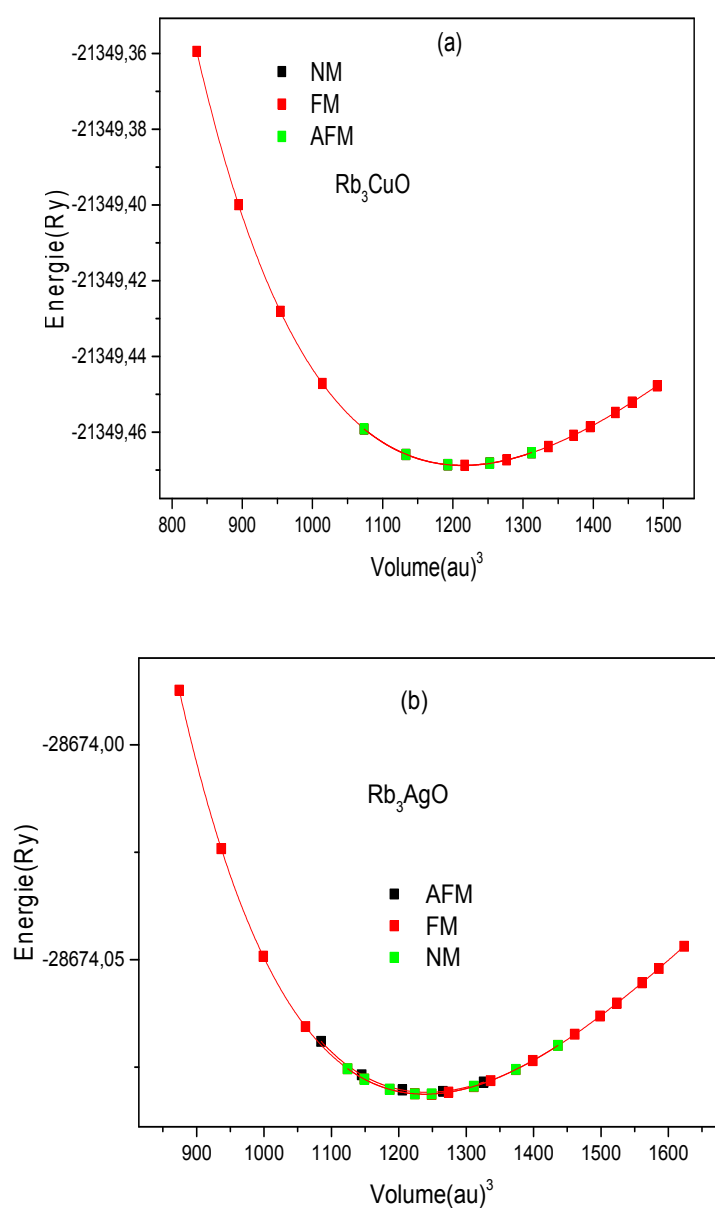


FIG. 3.4 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non magnétiques de (a) Rb_3CuO et (b) Rb_3AgO .

TAB. 3.1 – Paramètres de réseaux calculés " a "(en Å), modules de compressibilité " B_0 "(en GPa),leur dérivée de pression " B' ",énergies globales des éléments Rb, Ag,Cu,énergie totale de la molécule O_2 et énergies totales minimales E_0 (en Ry) et les énergies de formation E_{for} (en Ry) pour Rb_3AO ($A = Cu$, et Ag).

| Matériau | a | B_0 | B'_0 | E_0 | E_{Rb} | E_{Cu} | E_{Ag} | E_{O_2} | E_{for} |
|-----------|-------|--------|--------|-------------|------------|------------|-------------|-----------|-----------|
| Rb_3CuO | 5.644 | 14.080 | 4.408 | -21349.4688 | -5962.9669 | -3310.0617 | | -300.7628 | -0,1209 |
| Rb_3AgO | 5.683 | 13.794 | 4.393 | -28674.0813 | -5962.9669 | | -10634.6089 | -300.7628 | -0,1903 |

3.2.2 Propriétés élastiques

3.2.2.1 Constantes élastiques

Semblables aux paramètres de maillage et aux modules de rigidité, les valeurs des coefficients élastiques servent de moyen rigoureux pour évaluer la précision des calculs *ab initio* lorsque des comparaisons expérimentales sont disponibles. De plus, dans le contexte de l'obtention de potentiels interatomiques pour la dynamique moléculaire, il est essentiel d'ajuster les paramètres du modèle en fonction de données expérimentales ou *ab initio*. L'avantage des données *ab initio* réside dans leur potentiel à offrir un ensemble de données complet et cohérent, ce qui est souvent difficile à réaliser avec des données expérimentales. L'ajustement d'un potentiel interatomique implique de créer la représentation la plus précise d'une surface d'énergie potentielle dépendant des positions atomiques. Pour y parvenir, il est essentiel de modéliser l'énergie du cristal autour de sa région de stabilité, ce qui nécessite de connaître les coefficients élastiques du cristal. Tout au long des discussions suivantes, l'accent est limité aux cristaux non piézoélectriques fonctionnant en l'absence de champ électromagnétique externe. De plus, le cristal subit des changements isothermes. Dans de tels cas, l'énergie libre de Helmholtz, équivalente à l'énergie interne du cristal au zéro absolu (0 K), est utilisée. Au voisinage des positions atomiques d'équilibre, l'énergie du solide peut être exprimée comme une fonction quadratique de ses paramètres. Lorsqu'une contrainte est appliquée au cristal, celui-ci se déforme, entraînant des modifications de ces paramètres. Ces changements sont décrits par les déformations homogènes du cristal. Au voisinage de l'équilibre, l'expansion quadratique de l'énergie permet l'établissement d'une relation linéaire entre contrainte et déformation, communément appelée loi de Hooke. Les coefficients élastiques jouent un rôle essentiel dans la définition de cette relation. De plus, les coefficients élastiques font partie intégrante de la caractérisation de la stabilité mécanique du cristal lorsqu'il est soumis à une déformation. Pour que l'état d'équilibre soit stable, la forme d'énergie quadratique doit être définie positivement, imposant des conditions spécifiques sur les coefficients élastiques.

Définitions

3.2.2.2 Expression de l'énergie et du tenseur des constantes élastiques

La déformation ε est définie comme suit : considérons X_1, X_2, X_3 comme coordonnées initiales le long de n'importe quel axe, et $X_1 = X_1 + u_1, X_2 = X_2 + u_2, X_3 = X_3 + u_3$ comme coordonnées après déformation. E représente l'énergie et V_0 désigne le volume d'équilibre lorsqu'il n'y a aucune contrainte sur le système. Dans ce contexte, le tenseur de déformation est défini comme :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.6)$$

Un développement quadratique de l'énergie par rapport aux variables ε_{ij} donne :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (3.7)$$

où : E_0 est l'énergie au volume d'équilibre V_0 .

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0}, \quad C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad (3.8)$$

Le tenseur C_{ijkl} est communément appelé tenseur des constantes élastiques. De plus, le théorème de Schwartz nous permet d'établir l'égalité des dérivées croisées :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.9)$$

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (3.10)$$

3.2.2.3 Tenseur des contraintes et équilibre mécanique

Le tenseur des contraintes, noté σ_{ij} , est défini comme

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad (3.11)$$

On se positionne au voisinage d'un point d'équilibre, ce qui implique une condition d'énergie minimale : $C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0}$

ce qui donne

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} = 0 \quad (3.12)$$

Par conséquent, on peut exprimer σ_{ij} comme une somme sur les indices kl :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (3.13)$$

Le tenseur des constantes élastiques C_{ijkl} décrit la relation linéaire entre déformation et contrainte, correspondant à la loi de Hooke. La relation entre les matrices représentant le réseau de Bravais initial (a) et le réseau déformé (a') est donnée par :

$$a' = (Id + \varepsilon)a \quad (3.14)$$

où Id est la matrice identité.

3.2.2.4 Notation matricielle

Etant donné que σ et ε sont des matrices symétriques, elles peuvent être représentées comme des vecteurs à six composantes. Cette notation s'applique également à la matrice des constantes élastiques, où la première paire d'indices correspond à σ et la deuxième paire correspond à ε , de telle sorte que C_{ijkl} devient C_{IJ} avec $ij \rightarrow I$ et $kl \rightarrow J$. Par exemple, C_{1312} est représenté par C_{56} car $13 \rightarrow 5$ et $12 \rightarrow 6$. Les indices contractés sont indiqués par des lettres majuscules (1 à 6) pour éviter toute confusion avec les indices non contractés. Sous forme matricielle, on a :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

et sous forme matricielle condensée,

$$\sigma = C\varepsilon \quad (3.16)$$

La relation énergétique est exprimée par :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \frac{V_0}{2} \sigma \cdot \varepsilon \quad (3.17)$$

où σ et ε sont des vecteurs colonnes à 6 composantes et C est une matrice 6x6. La notation de Voigt simplifie la représentation du tenseur C_{ijkl} du quatrième ordre. Cependant, un facteur de 1/2 doit être introduit pour ε afin de tenir compte du double comptage. Dans l'équation 3.13, il y a 9 termes dans la somme, alors que dans la notation réduite (équation 3.16), il n'y a que 6 termes. Pour remédier à cette différence, une correspondance entre la matrice 3x3 et le vecteur à 6 dimensions est définie comme suit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

3.2.2.5 Cristal à symétrie cubique

Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux à symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques prend une forme simplifiée en raison de considérations de symétrie [10] :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

Conditions de stabilité mécanique

Les conditions de stabilité mécanique suivantes s'appliquent pour les cristaux à symétrie cubique :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ C_{11} + 2C_{12} \geq 0 \\ C_{44} \geq 0 \end{array} \right. \quad (3.21)$$

Déformations

Trois types de déformations sont évoqués :

– Déformation par expansion (symétries cristallines inchangées) :

$$\begin{array}{l} X_1 = x_1(1 + \delta) \\ X_2 = x_2(1 + \delta) \\ X_3 = x_3(1 + \delta) \end{array} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

$$E = 9B_V V_0 \frac{\delta}{2} \quad B_V = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (3.23)$$

– Déformation d'allongement (le cristal devient quadratique) :

$$\begin{array}{l} X_1 = x_1(1 + \delta) \\ X_2 = x_2 \\ X_3 = x_3 \end{array} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} C_{12}\delta \\ C_{12}\delta \\ C_{12}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

$$E = V_0 C_{11} \frac{\delta^2}{2}$$

– Déformation par cisaillement (le cristal devient rhomboédrique) :

$$\begin{aligned}
X_1 &= x_1 + \delta(x_3 + x_2) \\
X_2 &= x_2 + \delta(x_3 + x_1) \\
X_3 &= x_3 + \delta(x_1 + x_2) \\
E &= 6V_0 C_{44} \delta^2
\end{aligned}
\quad \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\delta \\ 2\delta \\ 2\delta \end{pmatrix}
\quad \sigma = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \end{pmatrix}
\quad (3.25)$$

La méthode IR elast, développée par J. Morteza et implémentée dans le package WIEN2K, est utilisée pour calculer les constantes élastiques cubiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , et B. La courbe d'énergie totale $E(V)$ est calculée puis ajustée au troisième ordre par l'équation d'état de Birch-Murnaghan. Les constantes élastiques calculées et les propriétés mécaniques sont présentées dans le tableau 3.2. Le module de compressibilité B, le module d'Young E et le coefficient de Poisson σ sont obtenus par le formalisme de Voigt :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (3.26)$$

$$E = 9BG/(G + 3B) \quad (3.27)$$

$$\sigma = 1/2 - E/6B \quad (3.28)$$

La compressibilité β est définie comme l'inverse de B,

$$\beta = 1/B \quad (3.29)$$

Le module de cisaillement G a été calculé par les approximations de Voigt (G_V) [11] et Reuss [12] (G_R). Hill [13] a suggéré que la moyenne arithmétique de G_V de Voigt et du G_R de Reuss fournit une valeur estimée du module de cisaillement.

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (3.30)$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (3.31)$$

$$G_H = (G_R + G_V)/2 \quad (3.32)$$

Le module de cisaillement tétragonal G' et la pression de Cauchy C_P sont liés aux constantes élastiques par les relations suivantes :

$$G' = (C_{11} - C_{12})/2 \quad (3.33)$$

$$C_P = C_{12} - C_{44} \quad (3.34)$$

Le facteur d'anisotropie A est donné par

$$A = G/G' = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (3.35)$$

Les paramètres de Lamé μ et λ sont liés au module d'Young E et du coefficient de Poisson σ par la formule suivante :

$$\mu = E/(2(1 + \sigma)) \quad (3.36)$$

$$\lambda = \sigma E / [(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)] \quad (3.37)$$

La températures de Debye θ_D a été calculées à l'aide de la relation [14,15].

$$\theta = (h/k_B)(3n/4\pi V)^{1/3} v_m \quad (3.38)$$

Où h, k_B , n, V et v_m sont respectivement la constante de Plank, la constante de Boltzmann, le nombre d'atomes, le volume de la cellulaire unitaire et la vitesse moyenne du son. La vitesse moyenne du son pour Rb_3AO (A = Ag, Cu) a été obtenue par [16] :

$$1/v_m^3 = 1/3(1/v_l^3 + 2/v_t^3) \quad (3.39)$$

où v_l et v_t sont les vitesses longitudinale et transversale obtenues à l'aide de l'équation de Navier [17].

$$v_l = [(3B + 4G_H) / 3\rho]^{1/2} \quad (3.40)$$

et

$$v_t = [G_H/\rho]^{1/2} \quad (3.41)$$

Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , le module d'élasticité, le module de cisaillement, le module de cisaillement tétragonal, la pression de Cauchy ($C_P = C_{12} - C_{44}$) et le facteur d'anisotropie pour Rb_3AO (A = Ag, Cu) en utilisant les approximations GGA-PBE sont représentés dans le tableau 3.2. D'après les résultats obtenus pour les constantes d'élasticité et du module de compressibilité, les matériaux Rb_3AO (A = Ag, Cu) sont stables dans la structure cubique puisqu'ils vérifient la condition de stabilités mécaniques :

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad C_{44} > 0 \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad C_{12} < B < C_{11} \quad (3.42)$$

Le module de compressibilité obtenu à partir des constantes élastiques calculées est en bon accord avec celui obtenu avec l'équation de Birch-Murnaghan pour les propriétés

structurelles avec GGA-PBE. Puisqu'il existe une forte corrélation entre le module d'élasticité et la dureté des matériaux [18], Rb_3AgO devrait être plus dur et plus incompressible. La pression de Cauchy est une grandeur importante qui reflète la nature de la liaison chimique à l'échelle atomique. Sur la base du critère de pression de Cauchy énoncé dans [19], une pression de Cauchy positive indique un comportement ionique, tandis qu'une pression de Cauchy négative conduit à une nature de liaison principalement covalente. Dans notre cas, la pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$) est positive, ce qui indique que les matériaux Rb_3AO devraient avoir un caractère ionique. D'après le tableau 3.2, le facteur d'anisotropie A calculé pour les composés Rb_3CuO et Rb_3AgO s'avère différent de l'unité. D'après la référence [20], les deux matériaux étudiés présentent une légère anisotropie élastique. Le module d'Young E , le coefficient de Poisson σ et les paramètres de Lamé μ et λ calculés à partir des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont inclus dans le tableau 3.3 pour les antipérovskites Rb_3AgO ($A = Cu$ et Ag). Malheureusement, aucune donnée expérimentale et théorique n'est disponible pour la comparaison. Les paramètres élastiques sont également calculés dans la phase polycristalline tels que le module de cisaillement de Reuss, le module de cisaillement de Voigt et le module de cisaillement de Hill et le rapport de Pugh G_H/B . La ductilité ou la fragilité d'un matériau est déterminée sur la base de la valeur du rapport G_H/B . En effet, selon le critère de Pugh [21], si $G_H/B < 0,57$, le matériau est ductile, sinon le matériau est fragile. Pour les deux matériaux étudiés ; le rapport Pugh G_H/B est inférieur à 0,57 ce qui suggère que Rb_3CuO et Rb_3AgO présentent un caractère ductile. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux obtenus en utilisant le coefficient de Poisson σ pour lequel les matériaux sont fragiles lorsque $\sigma < 0,33$ et ductiles lorsque $\sigma \geq 0,33$ [18,22]. Les résultats obtenus pour σ confirment le caractère ductiles de nos matériaux avec $\sigma < 0,33$. Le tableau 4 représente les vitesses transversale, longitudinale et moyenne ainsi que la température de Debye des matériaux Rb_3CuO et Rb_3AgO . Nos valeurs estimées de θ_D pour Rb_3AgO et Rb_3CuO sont proches les unes des autres. Nous espérons que l'expérience pourra confirmer ces valeurs prédites puisqu'aucune donnée expérimentales ou théoriques n'est disponible.

TAB. 3.2 – Paramètres élastiques de la phase monocristalline : constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44} , en GPa), module de compression (B , en GPa), module de cisaillement tétragonal (G' , en GPa), compressibilité (β , en GPa^{-1}), pression de Cauchy (C_P , en GPa) et facteur d'anisotropie élastique (A), à $P=0$ GPa et $T=0K$.

| Matériau | C_{11} | C_{12} | C_{44} | B | G' | β | C_P | A |
|-----------|----------|----------|----------|--------|--------|---------|-------|-------|
| Rb_3CuO | 17.136 | 6.495 | 4.560 | 10.039 | 5.320 | 0.099 | 1.935 | 0.857 |
| Rb_3AgO | 28.5364 | 6.472 | 4.548 | 13.826 | 11.032 | 0.072 | 1.924 | 0.412 |

TAB. 3.3 – Paramètres élastiques de la phase polycristalline : module de cisaillement de Reuss (G_R , en GPa), module de cisaillement de Voigt (G_V , en GPa), module de cisaillement de Hill (G_H , en GPa), rapport de Pugh (G_H/B), module de Young (E , en GPa), le coefficient de Poisson (σ) et les coefficients de Lamé (λ et μ , en GPa), à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K.

| Matériau | G_R | G_V | G_H | G_H/B | E | σ | λ | μ |
|-----------|-------|-------|-------|---------|--------|----------|-----------|-------|
| Rb_3CuO | 4.837 | 4.864 | 4.850 | 0.483 | 12.531 | 0.291 | 6.757 | 4.853 |
| Rb_3AgO | 5.946 | 7.141 | 6.543 | 0.473 | 16.954 | 0.295 | 9.419 | 6.546 |

TAB. 3.4 – Vitesse longitudinale (v_l , en ms^{-1}), vitesse transversale (v_t , en ms^{-1}), vitesse moyenne (v_m , en ms^{-1}) et température de Debye (θ_D , en K) à partir de la vitesse moyenne à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K.

| Matériau | v_l | v_t | v_m | θ_D |
|-----------|---------|---------|---------|------------|
| Rb_3CuO | 2306.51 | 1250.29 | 1395.13 | 125.838 |
| Rb_3AgO | 2560.15 | 1379.05 | 1539.52 | 137.914 |

3.2.3 Stabilité dynamique

Afin de s'assurer de la stabilité des composés Rb_3CuO et Rb_3AgO , la stabilité dynamique est déterminée en explorant la courbe de dispersion des phonons et la densité d'états des phonons (DOS). Les figures 3.5 a et b présentent les courbes de dispersion des phonons où l'absence de modes avec des valeurs de fréquence de phonons négatives révèle que les composés Rb_3CuO et Rb_3AgO sont dynamiquement stables. Dans un système, le nombre de modes optiques peut être donné par $d(N-1)$, où N est le nombre d'atomes dans une cellule unitaire et $d = 3$ représente les directions possibles des vibrations. Les vibrations se produisant le long de l'axe de liaison des atomes sont dites longitudinales, tandis que les vibrations perpendiculaires à cet axe sont appelées polarisation transversale. Pour Rb_3CuO et Rb_3AgO dans la structure cubique, qui contient 5 atomes par cellule, 15 modes de vibration sont observés : 3 acoustiques et les 12 modes sont optiques. L'analyse des courbes de dispersion des phonons et de leur densité d'états pour les cristaux Rb_3CuO et Rb_3AgO est effectuée le long des points de haute symétrie $R-\Gamma-X-M-\Gamma$ en utilisant un intervalle de fréquence de 0 à 5,5 THz pour l'état fondamental ($P = 0$ GPa). Dans la gamme de fréquences les plus basses, trois branches acoustiques peuvent être observées. Les 12 autres branches optiques sont situées dans l'intervalle de fréquence le plus élevé. Les deux modes acoustiques transversaux sont doublement dégénérés le long de la direction $\Gamma-X$, et les branches acoustiques et optiques se chevauchent près des points L et $\Gamma-X$ pour Rb_3CuO et le long de $\Gamma-X$ et $\Gamma-R$ pour Rb_3AgO . Le point Γ présente quatre modes optiques doublement dégénérés séparés par des bandes interdites. Ces gaps sont d'environ 1,60 et 0,56 THz. La DOS des phonons autour de 0,31 à 1,44

THz, résulte principalement des vibrations du cation Cu(Ag) et du cation Rb. La DOS à environ 2,01-2,52 THz est principalement composé de vibrations du cation Rb avec une légère contribution de l'anion O. Au-delà de 4,15 THz, la contribution à la DOS est fortement due à la vibration de l'anion O avec une faible contribution du cation Rb.

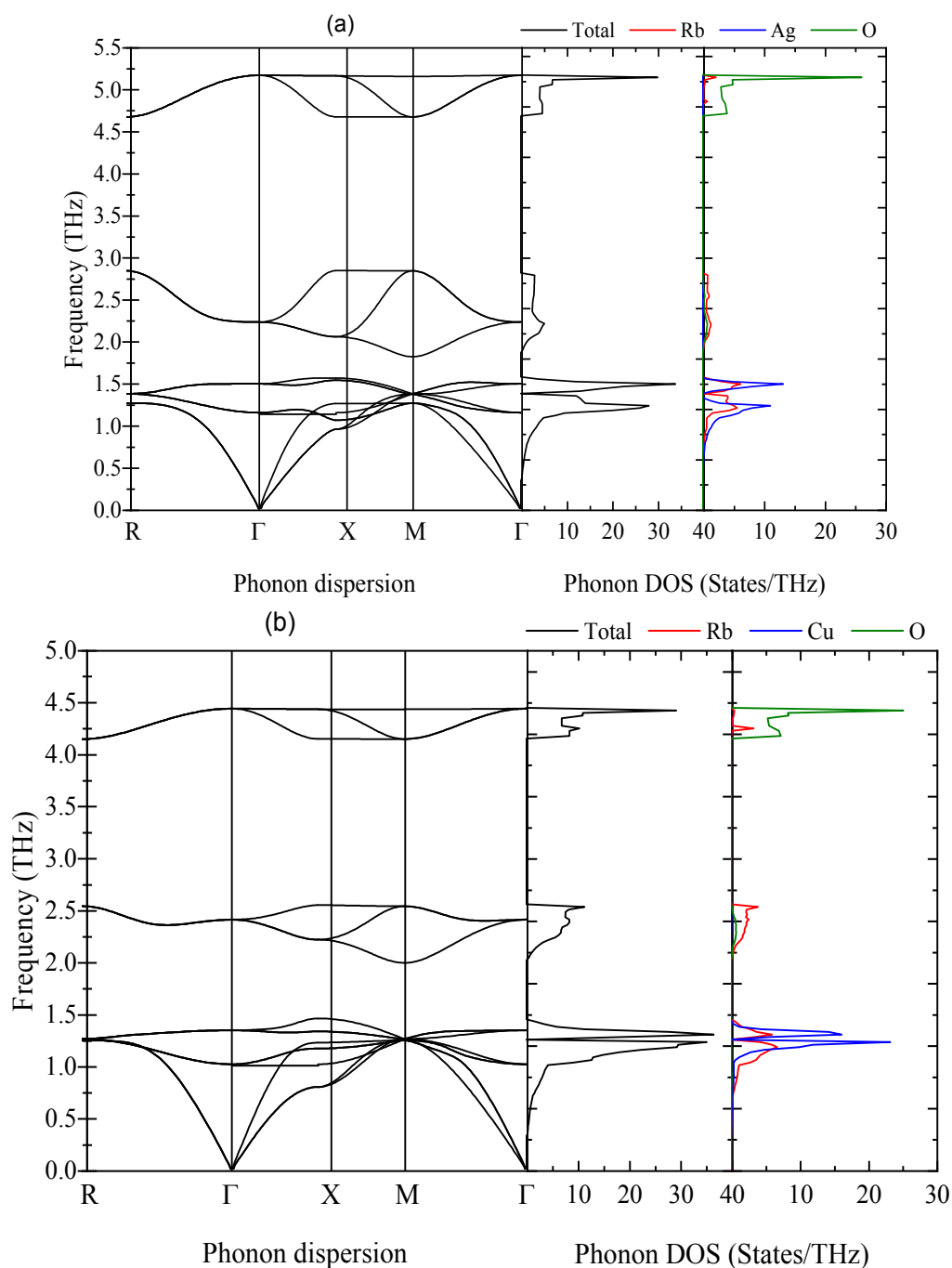


FIG. 3.5 – Dispersion des phonons et densité d'états de (a) Rb_3AgO et (b) Rb_3CuO dans l'état fondamental ($P = 0$ GPa).

3.2.4 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des composés Rb_3CuO et Rb_3AgO sont effectuée dans le cadre de l'approximation GGA-PBE et du Potentiel de Becke- Johnson sous la forme proposée par Tran et Blaha (TB-mBJ) qui est bien connu de fournir une valeur du gap raisonnable par rapport à la valeur expérimentale. De plus, l'effet de couplage spin-orbite a été introduit dans les calculs, ce qui s'est révélé n'avoir aucun impact significatif sur les valeurs du gap (Tableau3.5). Les figures 3.6 a et b montrent la structure de bande des composés antipérovskites Rb_3CuO et Rb_3AgO . Selon les valeurs indiquées dans le tableau3.5, les composés Rb_3CuO et Rb_3AgO sont des semiconducteurs avec une bande interdite indirecte Γ -X de 0,842 eV et 0,882 eV respectivement. Les caractéristiques importantes de la structure de bande électronique sont plus clairement observées sur les figures 3.7 c et d où une bande de conduction dispersive entoure du minimum de bande de conduction (CBM) et une bande de valence plate situé près du maximum de bande de valence (VBM) au point X. Ces structures de bandes peuvent être élucidées en analysant les densités d'états de ces composés, comme illustré sur les figures 3.8 a et b. D'après ces figures, la densité d'états partielle proche du niveau de Fermi (entre -2 et 0 eV) pour les deux matériaux montre respectivement la forte dominance des états O- p avec une faible contribution des états Cu/Ag- s . Nous remarquons l'existence d'un pic intense résultant de l'orbital de Cu- d et de Ag- d situés aux environs de -1,25 eV et -4 eV pour Rb_3CuO et Rb_3AgO respectivement. Pour la deuxième sous-bande comprise entre -12 et -11 eV, la principale contribution aux DOS des deux composés est principalement due à Rb- p avec une participation insignifiante des états O- s . La bande de conduction est divisée en deux parties. Au bas de la bande de conduction entre E_g et 3,25 eV, la densité d'état des composés Rb_3AO ($A = Cu, Ag$) résulte principalement des orbitales p des atomes Cu et Ag respectivement. Le sommet de la bande de conduction est dominé par les états Rb- d avec une faible hybridation des états O- p et Cu/Ag- p .

Les figures 3.9 a et b montrent la densité de charge des matériaux Rb_3AO ($A = Cu$ et Ag) dans le plan (110). Il convient de noter que des liaisons mixtes sont présentes dans les deux matériaux. L'hybridation des états Rb- d et O- p entraîne la formation d'une liaison covalente entre les atomes de Rb et O, ce qui ressort de l'accumulation de charges observée entre ces atomes. Cependant, la forte électronégativité de l'atome O conduit à une concentration de charges autour de cet atome. De plus, un caractère ionique de la liaison Cu/Ag-Rb est apparent en raison du transfert de charge entre les atomes.

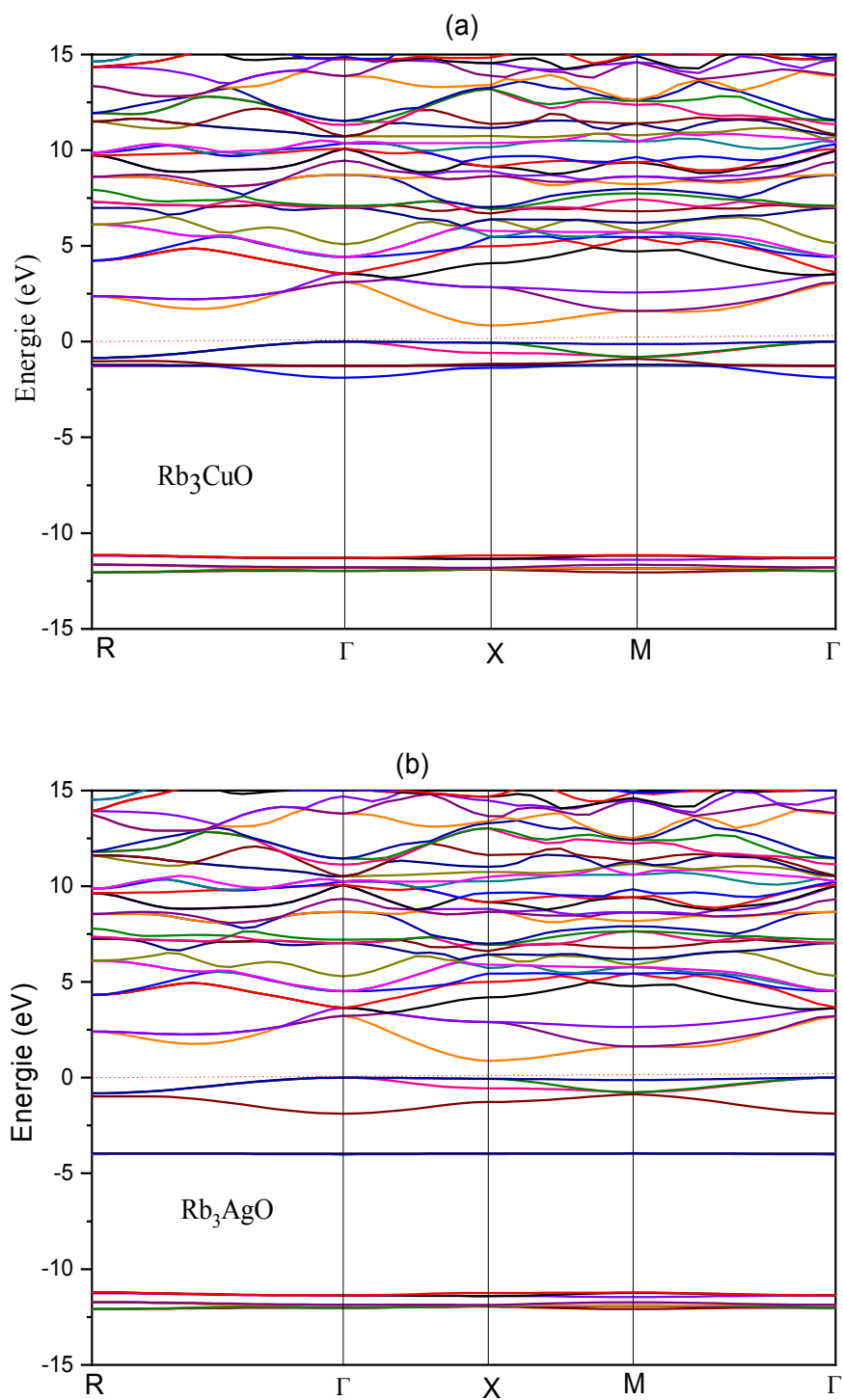


FIG. 3.6 – Les structures de bande de (a) Rb_3CuO et (b) Rb_3AgO .

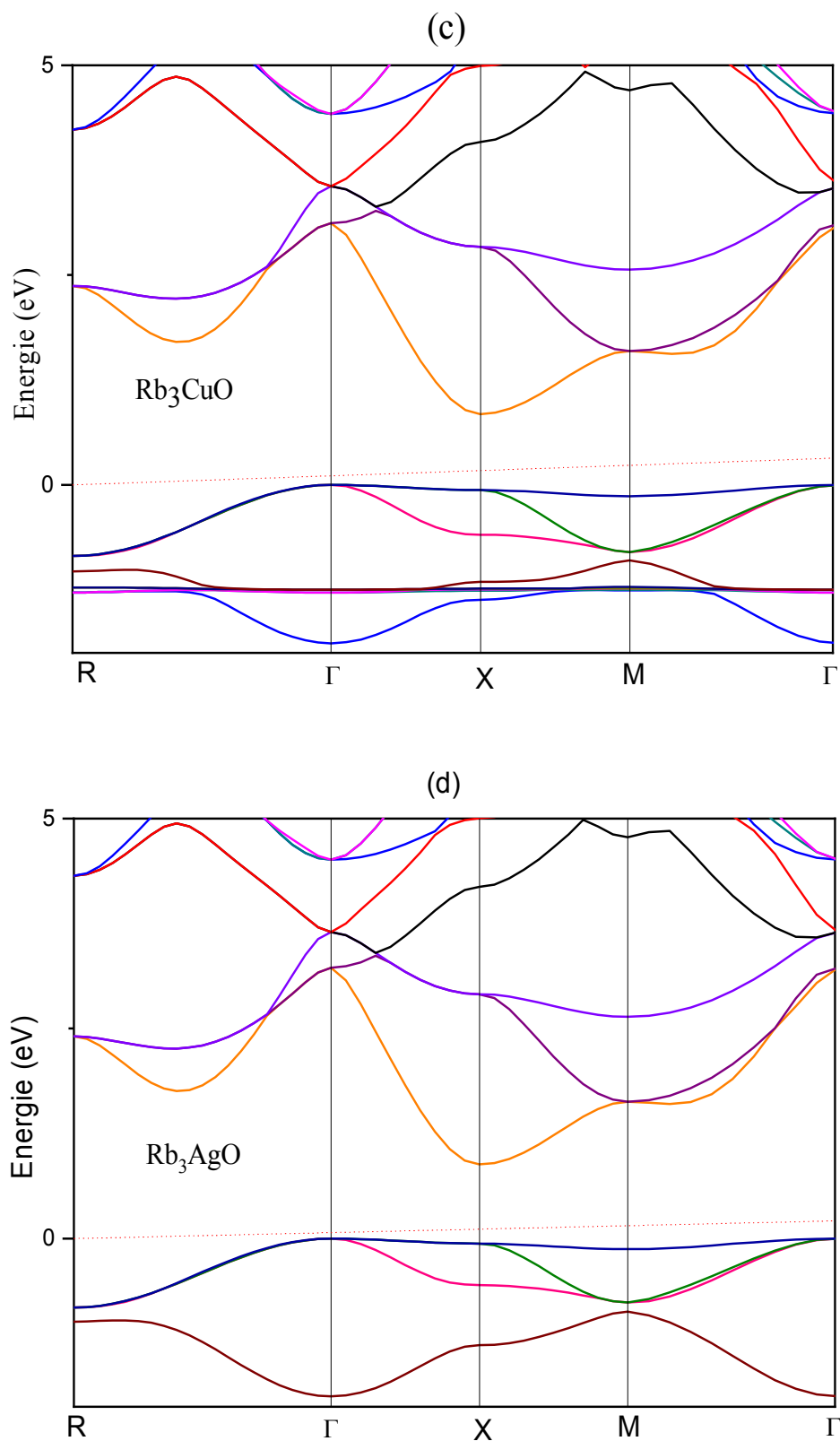


FIG. 3.7 – la structure de bande agrandie correspondante près du niveau de Fermi de (c) Rb_3CuO et (d) Rb_3AgO

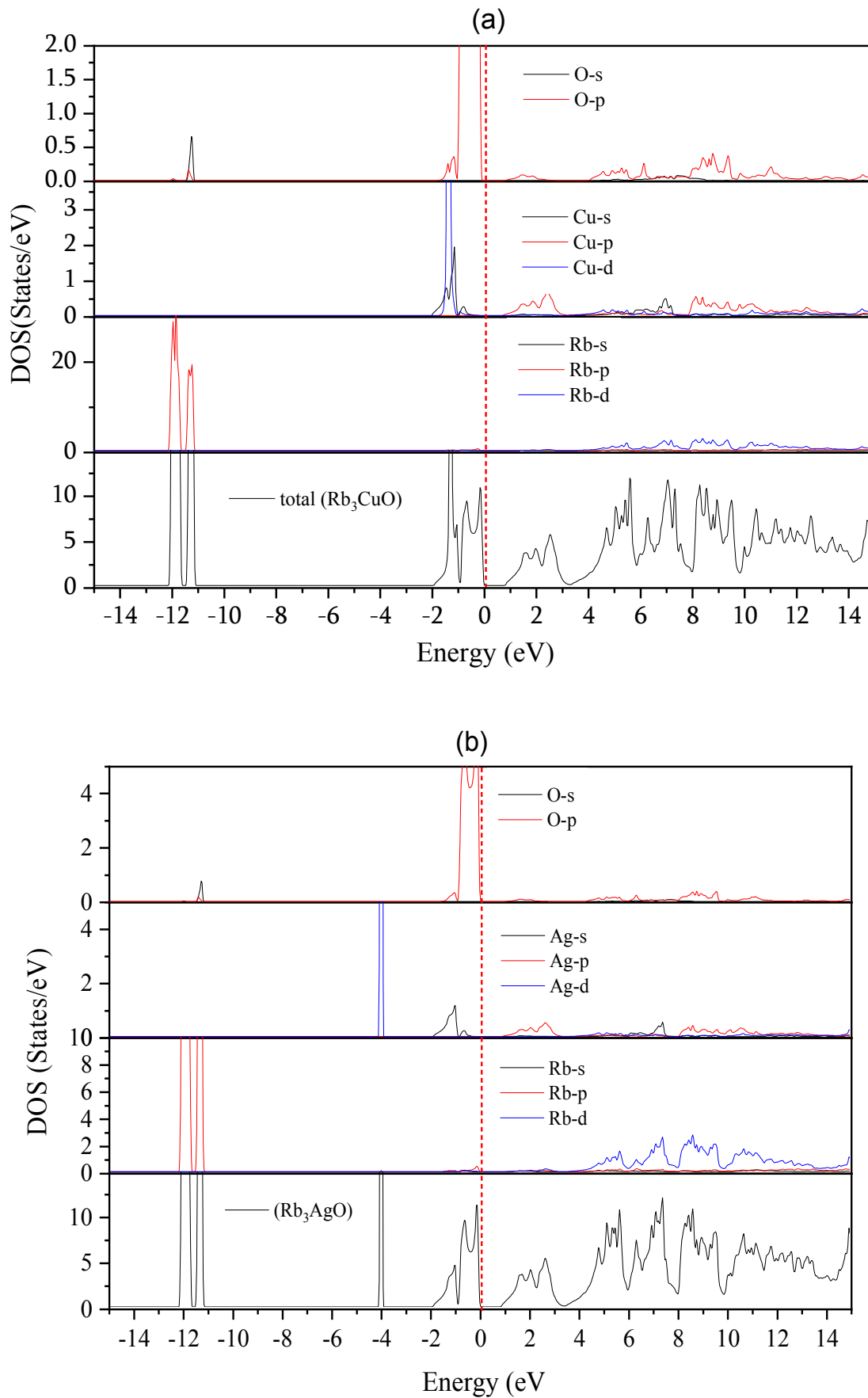


FIG. 3.8 – Densités d'états totales et partielles des composés (a) Rb_3CuO et (b) Rb_3AgO .

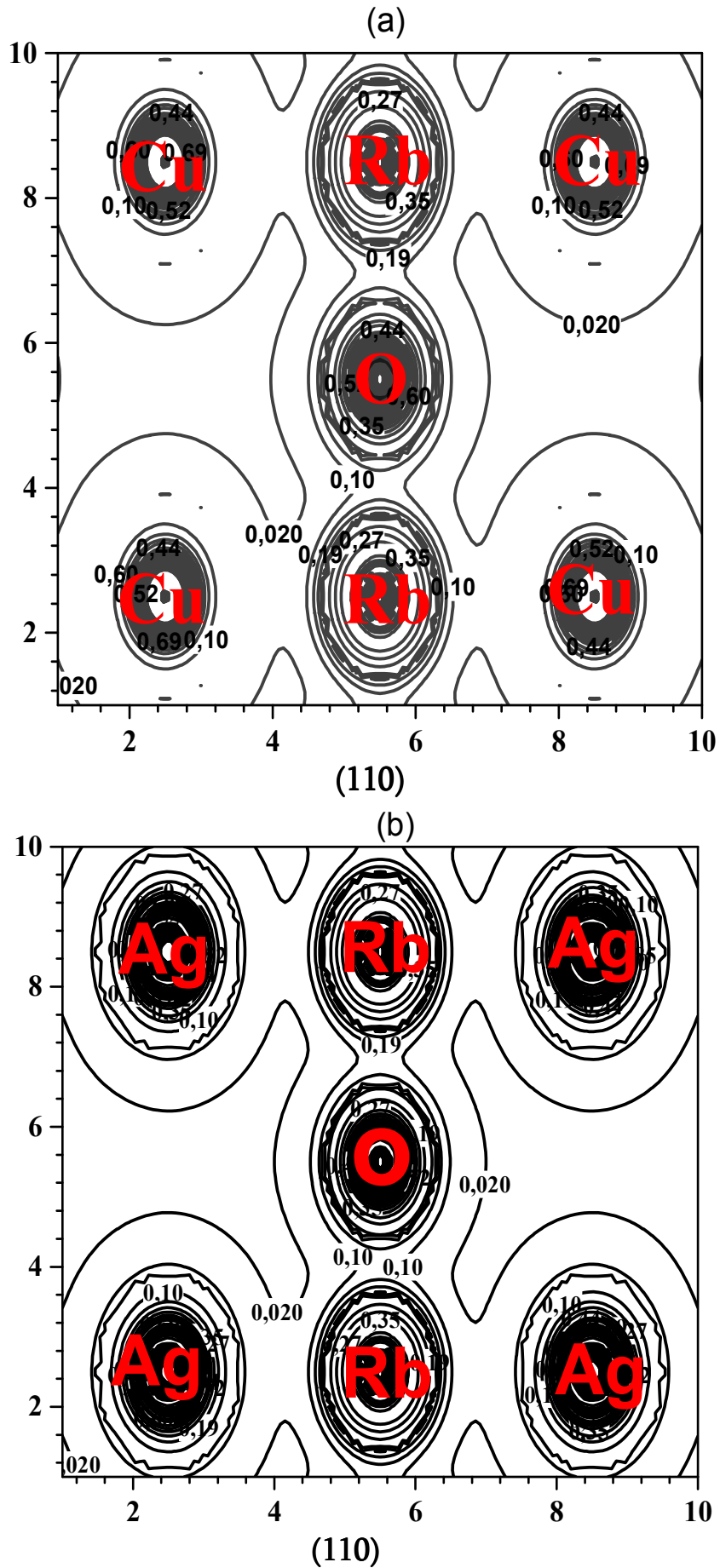


FIG. 3.9 – Densités de charge de (a) Rb_3CuO et (b) Rb_3AgO dans le plan (110).

TAB. 3.5 – Valeurs du gap (en eV) des anti-pérovskites Rb_3AO ($A = Cu$ et Ag), calculés par différentes approximations avec et sans couplage spin-orbite.

| Matériau | GGA-PBE | GGA-PBE + TB-mBJ | TB-mbj + SOC |
|-----------|---------|------------------|--------------|
| Rb_3CuO | 0.236 | 0.846 | 0.842 |
| Rb_3AgO | 0.204 | 0.882 | 0.870 |

3.2.5 Propriétés thermoélectriques

La société moderne est devenue de plus en plus dépendante de niveaux élevés de consommation d'énergie, une part importante de cette énergie étant dérivée de combustibles fossiles par le biais de processus de combustion. Malheureusement, une telle conversion d'énergie basée sur la combustion fonctionne généralement à un niveau d'efficacité inférieur à 30% , ce qui entraîne une quantité importante d'énergie gaspillée sous forme de dissipation thermique. De plus, la combustion de combustibles fossiles libère des quantités importantes de gaz à effet de serre, contribuant à l'effet de serre, à l'élévation du niveau de la mer et à d'autres conséquences environnementales néfastes. Par conséquent, l'exploration et la mise en œuvre de technologies d'énergies renouvelables peuvent générer des avantages économiques substantiels et contribuer à protéger l'environnement.

Une approche prometteuse à cet égard est la thermoélectricité [23], qui se concentre sur la transformation directe et réversible de la chaleur en électricité à l'aide de matériaux solide. La thermoélectricité a le potentiel d'améliorer l'efficacité globale de la conversion d'énergie lorsqu'elle est intégrée à des moteurs à combustion ou à des centrales électriques, en récupérant efficacement l'énergie perdue sous forme de chaleur. De plus, les générateurs thermoélectriques (TEG), sont attrayants en raison de l'absence de pièces mobiles, ce qui se traduit par un fonctionnement silencieux et nécessitant peu d'entretien. Cependant, il est important de noter que l'efficacité de la conversion d'énergie dans les systèmes thermoélectriques est relativement faible et que de nombreux matériaux thermoélectriques couramment utilisés contiennent des substances dangereuses. Par conséquent, comparés aux technologies alternatives de conversion d'énergie comme le photovoltaïque, les TEG pourraient ne pas être aussi avantageux pour les applications à grande échelle. Néanmoins, ils ont attiré une attention considérable dans le contexte de petits appareils, pour lesquels une efficacité de conversion de puissance élevée n'est pas une exigence critique, ne nécessitant souvent que quelques milliwatts de puissance. Outre la production d'énergie thermoélectrique, les effets thermoélectriques sont également utilisés à des fins de refroidissement. Dans ce qui suit on donne un bref aperçu sur développement historique des effets thermoélectriques et de l'évolution de la recherche dans ce domaine.

3.2.5.1 Effets thermoélectrique

Les effets thermoélectriques ont évolué à travers différentes étapes de développement, semblables à de nombreux autres phénomènes physiques. Ces étapes englobent la découverte des phénomènes, la recherche d'explications, la quantification de propriétés, etc. Cependant, en raison de l'inefficacité inhérente de la conversion d'énergie, la thermoélectricité n'a pas été largement adoptée à grande échelle. Par conséquent, l'objectif principal de la recherche scientifique dans ce domaine est d'améliorer les performances thermoélectriques en créant de nouveaux matériaux et en construisant des systèmes innovants.

3.2.5.2 Historique

Dans le contexte historique, le phénomène thermoélectrique [24] a été identifié pour la première fois par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821. Il a observé que lorsqu'une aiguille de boussole était placée entre deux fils conducteurs constitués de matériaux différents et reliés à leurs extrémités, et soumise à une différence de température, l'aiguille a dévié. Initialement, Seebeck attribuait cette déviation à la génération d'un champ magnétique, spéculant qu'une différence de température pourrait créer un tel champ. Cette théorie s'est cependant révélée erronée par la suite, car la déviation de l'aiguille était en réalité causée par une différence de potentiel entre les extrémités du fil. Douze ans plus tard, le physicien français Jean-Charles Peltier a découvert l'effet réciproque [24], selon lequel le courant électrique circulant à travers deux conducteurs de matériaux différents connectés à leurs extrémités pouvait respectivement chauffer et refroidir les jonctions. Cette découverte de l'effet Peltier[25] était également énigmatique au début, mais a ensuite été expliquée en 1838 par Heinrich Friedrich Emil Lenz, qui a attribué les changements de température aux jonctions à l'absorption et au dégagement de chaleur, déterminés par la direction du flux de courant. Lenz a même conçu une expérience utilisant l'effet Peltier pour geler et faire fondre une goutte d'eau à une jonction bismuth-tellure en inversant la direction du courant. Environ trente ans après la découverte de Seebeck, le baron Kelvin William Thomson a établi le lien entre l'effet Seebeck et l'effet Peltier et a décrit l'effet Thomson[26], en fournissant une formulation complète englobant les coefficients de ces trois effets. La thermoélectricité implique des propriétés matérielles telles que la conductivité thermique, la conductivité électronique et le coefficient Seebeck, qui sont toutes influencées par les changements de température, ce qui rend difficile le calcul de l'efficacité de conversion d'énergie. En 1909, le thermodynamicien allemand Edmund Altenkirch [27] a calculé avec précision l'efficacité du générateur sur la base de l'effet Seebeck et a établi des critères pour évaluer les performances thermoélectriques d'un matériau à l'échelle mondiale, introduisant le concept de " facteur de mérite : ZT [28]. Par la suite, une partie importante de la recherche thermoélectrique

s'est concentrée sur l'amélioration des propriétés thermoélectriques des matériaux [29] grâce à l'avènement des matériaux semi-conducteurs et des techniques de fabrication à l'échelle nanométrique. Aujourd'hui, les matériaux thermoélectriques les plus largement utilisés comprennent le tellure de bismuth et l'alliage germanium-silicium. Malgré les limites de la thermoélectricité [30] telles que son faible rendement de conversion et le coût relativement élevé des matériaux thermoélectriques, elle trouve diverses applications dans des situations spécifiques où les avantages des dispositifs thermoélectriques l'emportent sur leurs inconvénients. Les générateurs thermoélectriques, dépourvus de pièces mobiles, fonctionnent silencieusement et nécessitent un entretien minimal. En conséquence, ils sont bien adaptés aux applications à distance et économes en énergie, telles que les générateurs thermoélectriques à radio-isotopes (RTG)[31] pour les sondes spatiales et les couches minces thermoélectriques. La thermoélectricité est également utilisée dans des appareils portables tels que les poêles pour convertir la chaleur du bois en électricité et alimenter des ventilateurs intelligents pour maximiser l'utilisation de l'énergie.

3.2.5.3 L'effet Seebeck

L'effet Seebeck peut être illustré en considérant deux matériaux métalliques distincts, notés 1 et 2, reliés par deux jonctions situées aux points C et F, comme représenté sur la figure 3.10. Lorsqu'une différence de température est appliquée au circuit, le point C étant à une température plus élevée ($T_c > T_f$), elle entraîne une modification des énergies cinétiques des porteurs de charge, englobant les électrons et les ions, en ces deux endroits. Cette altération pousse le système dans un état thermodynamique hors équilibre, où les porteurs de charge présentent un mouvement brownien. En conséquence, une différence de potentiel apparaît aux points A et B pour rétablir l'équilibre au sein du système.

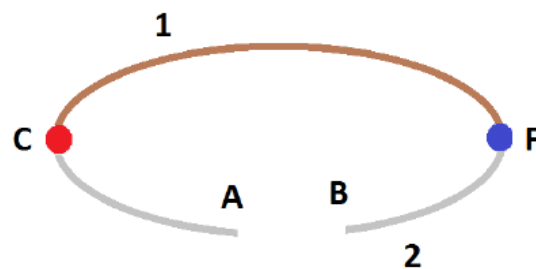


FIG. 3.10 – Schéma démonstratif de l'effet Seebeck. La différence de température est indiquée dans le schéma par deux points de couleurs différentes. La température au point rouge est supérieure à celle du point bleu.

Au sein de ce circuit, la tension électrique est directement proportionnelle à la différence de température. Le coefficient Seebeck, également appelé puissance thermoélectrique, pour la paire de conducteurs 1 et 2, représentée par S_{12} , peut être défini à l'aide de la relation suivante :

$$S_{12} = \frac{dV}{dT} = \frac{V_A - V_B}{T_C - T_F} \quad (3.43)$$

Lorsque la température au point C (T_C) est supérieure à la température au point F (T_F), et que les deux potentiels remplissent la condition où V_A est supérieur à V_B , le coefficient Seebeck S_{12} est orienté positivement. Dans le scénario inverse, S_{12} prend une valeur négative. Le coefficient Seebeck S_{12} est déterminé par la disparité entre les coefficients des deux matériaux :

$$S_{12} = S_2 - S_1 \quad (3.44)$$

Le coefficient Seebeck est donc une caractéristique inhérente aux matériaux et dépend également de la température.

3.2.5.4 Effet Peltier

L'effet Peltier, qui sert d'effet réciproque de l'effet Seebeck, est responsable de la génération d'une différence de température grâce au flux de courant électrique. Pour représenter l'effet Peltier (Figure 3.9), la même configuration montrée dans la Figure 3.11 peut être utilisée, avec une source de courant électrique connectée entre les points A et le point B. Le mouvement du courant électrique entraîne la libération et l'absorption de chaleur aux deux jonctions, noté C et F. Le coefficient Peltier de ce couple de matériaux, désigné par 1 et 2, est défini comme le rapport entre la puissance thermique dégagée (P) et la densité de courant (I) :

$$\Pi_{12} = \frac{P}{I} \quad (3.45)$$

où Π_{12} représente le coefficient de Peltier associé aux matériaux 1 et 2. Il prend une valeur positive lorsque le courant de circulation I conduit à un dégagement de chaleur au point C et à une absorption de chaleur au point F, comme le montre la figure 3.9. Il convient de noter que dans le cas d'un courant inverse, le dégagement et l'absorption de chaleur aux deux jonctions sont inversés. L'explication microscopique de l'effet Peltier repose sur le transport de l'entropie par les porteurs de charge. Lorsque des électrons ou des trous pénètrent dans la matière au point C, ils perdent de l'entropie, ce qui entraîne la libération d'énergie sous forme de chaleur. À l'inverse, lorsque ces électrons ou trous pénètrent dans le matériau 2, ils reprennent de l'énergie, accompagnés d'une perte ou d'une absorption de chaleur par rapport au milieu extérieur.

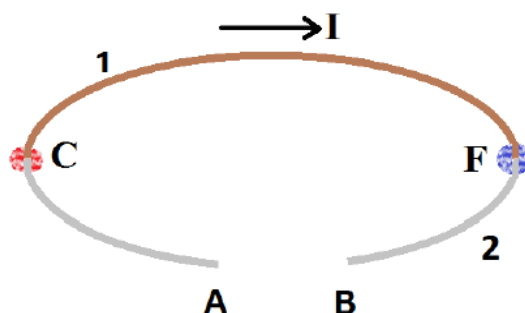


FIG. 3.11 – Schéma illustratif de l'effet Seebeck. L'absorption de chaleur à l'emplacement bleu entraîne une diminution de la température, tandis que le point rouge connaît une augmentation de la température. Ces fluctuations de température sont le résultat du courant I provoquant des pertes et des absorptions de chaleur par rapport au milieu extérieur.

3.2.5.5 Effet Thomson

Contrairement à l'effet Seebeck et à l'effet Peltier, l'effet Thomson fonctionne indépendamment de la nécessité d'une jonction et peut se manifester au sein d'un seul matériau conducteur. Comme le montre la figure 3.12, chaque segment long du conducteur présente soit une absorption, soit une émission de chaleur en raison de la présence simultanée d'un courant électrique et d'un gradient de température. La quantité de chaleur absorbée ou libérée en un point spécifique, notée x , dépend de facteurs tels que le gradient de température, la densité de courant et les propriétés du matériau :

$$\frac{dQ(x)}{dt} = -I \cdot \tau \cdot \left(\frac{dT(x)}{dx} \right) dx \quad (3.46)$$

$dQ(x)$ représente la puissance du flux thermique absorbé ou libéré dans le milieu environnant, I correspond à la densité de courant, τ signifie le coefficient de Thomson, $\frac{dT(x)}{dx}$ caractérise le gradient de température et x désigne la coordonnée spatiale. L'effet Thomson révèle le lien intrinsèque entre l'effet Seebeck et l'effet Peltier. Cela souligne le double rôle des porteurs de charge, qui agissent à la fois comme porteurs de chaleur et d'électricité. Le mouvement de ces porteurs, provoqué par le gradient de température, entraîne la génération soit d'un courant électrique, soit d'une différence de potentiel, et vice versa.

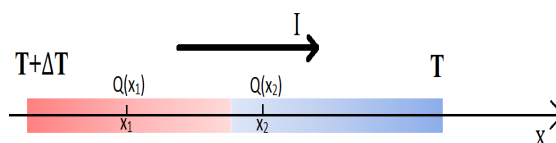


FIG. 3.12 – Schéma démonstratif de l'effet Thomson. Le courant électrique et le gradient de température apparaissent simultanément dans le matériau. L'absorption et le dégagement de chaleur sont marqués respectivement par les couleurs bleue et rouge.

3.2.5.6 Relations de Kelvin

Les relations de Kelvin établissent un lien entre les trois effets thermoélectriques et les coefficients thermoélectriques correspondants. Ces relations sont les suivantes :

$$\Pi = ST \quad (3.47)$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (3.48)$$

La puissance thermoélectrique (Π) est liée au coefficient Seebeck (S) et à la température (T) par $\Pi = ST$.

Le coefficient de Thomson (τ) est lié à la température (T) et à la variation de température (dT) due au transfert de chaleur par $\tau = TdT$.

3.2.5.7 Critères de sélection des matériaux thermoélectriques

Dans les applications thermoélectriques, les performances d'un matériau reposent sur la relation complexe entre le transfert de chaleur et le mouvement des porteurs de charge électrique. Quatre facteurs clés jouent un rôle central dans la détermination des performances thermoélectriques : la conductivité thermique, la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et la température. Un module thermoélectrique couramment utilisé, comme le montre la figure 3.13, comporte deux matériaux semi-conducteurs, à savoir le type P et le type N, interconnectés électriquement en série. Les extrémités de ces matériaux sont reliées par un conducteur supposé avoir un coefficient Seebeck nul. Par conséquent, le courant électrique traversant le module entraîne un mouvement unidirectionnel des porteurs de charge (trous dans le semi-conducteur de type P et électrons dans le semi-conducteur de type N), comme illustré sur le schéma.

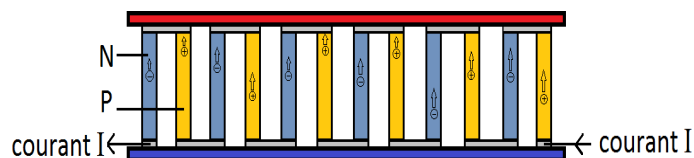


FIG. 3.13 – Schéma explicatif d'un module thermoélectrique traditionnel. Les semi-conducteurs de type P et de type N sont connectés électriquement en série et thermiquement connectés en parallèle. La chaleur et la charge sont transportées simultanément par les trous et les électrons. La direction du courant électrique désignée dans le diagramme entraîne un flux de chaleur du bas vers le haut.

3.2.5.8 Matériaux utilisés

Cette section donne un aperçu des principales catégories de matériaux thermoélectriques, y compris ceux examinés dans cette thèse. Certains de ces matériaux sont couramment utilisés dans les applications thermoélectriques existantes, telles que les chalcogénures de bismuth, tandis que d'autres sont très prometteurs. Dans un scénario idéal, le matériau thermoélectrique idéal conduirait le courant électrique comme un métal tout en offrant une isolation thermique. La recherche d'une efficacité de conversion plus élevée est généralement guidée par deux approches : la modification de la structure électronique et la manipulation de structures à l'échelle nanométrique. D'une part, une structure cristalline complexe réduit efficacement la conductivité thermique en limitant le transport des phonons. D'un autre côté, la présence de bandes d'énergie plates entraîne une masse effective importante, ce qui entrave la mobilité des électrons. Par conséquent, la structure cristalline et la configuration électronique apparaissent comme des attributs essentiels des matériaux thermoélectriques supérieurs. La production d'électricité dans des générateurs thermoélectriques repose sur la conversion physique directe de la chaleur en électricité. Ce phénomène physique a poussé les chercheurs à développer des matériaux caractérisés par des propriétés thermoélectriques (coefficient Seebeck (S), conductivité thermique (κ), conductivité électrique (σ), d'où un facteur de mérite élevé ($ZT = \sigma r S^2 T / \kappa$). Le facteur le mérite indique si un matériau a une efficacité thermoélectrique élevée et constitue une propriété souhaitable pour les applications thermoélectriques. Le coefficient Seebeck mesure l'efficacité avec laquelle un matériau convertit un gradient de température en tension électrique tandis que la conductivité électrique indique la capacité du matériau à conduire l'électricité. La conductivité thermique mesure l'efficacité avec laquelle la chaleur peut être transportée à travers le matériau. Afin de caractériser le comportement thermoélectrique, il est nécessaire d'étudier les variations de ces principales propriétés de transport en fonction de la température (à l'aide du code Boltztrap [32]).

3.2.5.9 Coefficient de Seebeck

Le coefficient Seebeck, également appelé " puissance thermoélectrique ", est défini comme une différence de potentiel créée par le gradient de température. La figure 3.14 illustre la variation du coefficient Seebeck en fonction de la température de 100 à 800 K pour les composés Rb_3AO ($A = Cu$ et Ag). À une température de 150 K, les deux composés présentent une puissance thermoélectrique maximale d'environ 262,89 et 261,48 $\mu V K^{-1}$ pour Rb_3AgO et Rb_3CuO respectivement. Cependant, au-dessus de ces valeurs, le coefficient de Seebeck diminue avec l'augmentation de la température. Il est à noter que les composés étudiés ont un pouvoir thermoélectrique positif sur toute la plage de

température, ce qui signifie que les composés se comportent comme des semiconducteurs de type p.

3.2.5.10 Conductivité électrique

La conductivité électrique est régie par la mobilité des porteurs qui dépend des impuretés et des défauts dans le cristal. Le courant électrique est le résultat du mouvement des électrons de la zone chaude vers la zone froide du matériau. Un bon matériau thermoélectrique doit avoir une conductivité électrique élevée [33]. La figure 3.15 représente la variation de la conductivité électrique par unité de temps en fonction de la température pour les composés Rb_3CuO et Rb_3AgO . Nous remarquons que la conductivité électrique des composés étudiés augmente linéairement avec l'augmentation de la température. De plus, la conductivité électrique présente approximativement les mêmes valeurs pour les deux composés. La valeur maximale de la conductivité électrique de Rb_3CuO et Rb_3AgO est d'environ $2,43 \times 10^{19}$ (unité), ce qui signifie que ces composés possèdent d'excellentes conductivités électriques.

3.2.5.11 Conductivité thermique

Les électrons et les vibrations du réseau (phonons) sont responsables de la conduction thermique dans un matériau. Pour un bon matériau thermoélectrique, la conductivité thermique doit être faible afin que le gradient de température puisse être maintenu. La figure 3.16 montre la variation de la conductivité thermique électronique en fonction de la température pour les composés Rb_3CuO et Rb_3AgO . On constate que l'augmentation de la température provoque une amélioration progressive de la conductivité thermique qui atteint la valeur maximale de $10,18 \times 10^{14} \text{ WmK}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $9,60 \times 10^{14} \text{ WmK}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 800 K pour Rb_3CuO et Rb_3AgO respectivement. A noter que la conductivité thermique des composés examinés reste relativement la même jusqu'à 500K. Il convient de noter aussi que l'augmentation de la conductivité électrique et de la conductivité thermique électronique est due à l'augmentation de la concentration en porteurs à mesure que la température augmente, ce qui est courant pour les composés semiconducteurs.

3.2.5.12 Facteur de mérite ZT

Le facteur de mérite est un nombre sans dimension caractérisant les matériaux thermoélectriques. Un matériau thermoélectrique avec un ZT supérieur ou égal à l'unité devrait être un meilleur candidat pour les dispositifs thermoélectriques [34]. La figure 3.17 représente la variation du facteur de mérite en fonction de la température pour les composés

Rb_3AgO et Rb_3CuO . On voit que le ZT de Rb_3AgO (Rb_3CuO) augmente avec la température et atteint la valeur maximale de 0,795 (0,794) à 400 K. Au-dessus de cette valeur, le coefficient de Seebeck diminue avec l'augmentation de la température. Il est à noter que les composés ont un pouvoir thermoélectrique positif sur toute la plage de température étudiée, ce qui confirme que ces composés se comportent comme des semiconducteurs de type p.

3.2.5.13 Facteur de puissance

La figure 3.18 présente le facteur de puissance FP en fonction de la température pour les composés Rb_3CuO et Rb_3AgO . Cette figure montre que la production d'énergie thermoélectrique augmente avec l'augmentation de la température pour les deux composés. Dans la plage de température de 100 à 500 K, Rb_3CuO et Rb_3AgO présentent pratiquement le même facteur de puissance, tandis qu'à des températures élevées jusqu'à 800K, Rb_3CuO génère plus de puissance que Rb_3AgO . Ces composés conviennent donc aux applications thermoélectriques.

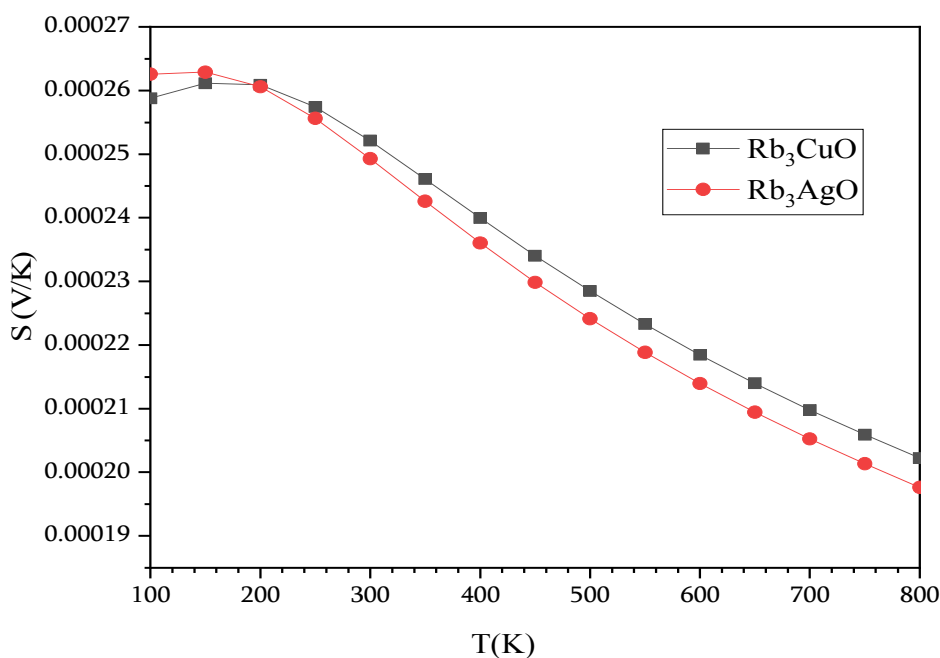


FIG. 3.14 – Coefficient de Seebeck calculé en fonction de la température des antipérovskites Rb_3AO ($A = Cu$ et Ag).

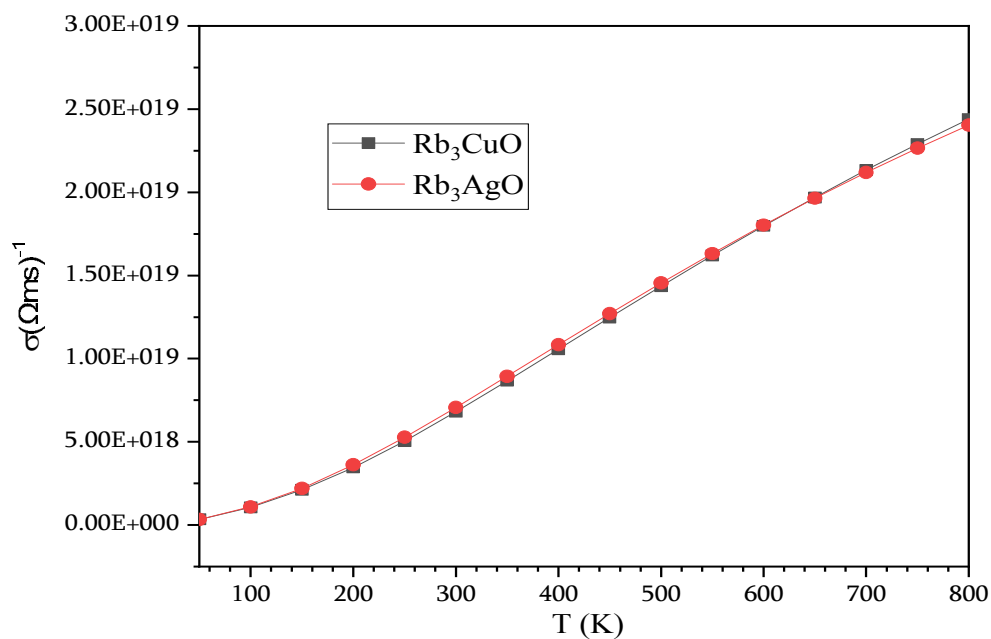


FIG. 3.15 – Conductivité électrique calculée en fonction de la température des antipérovskites Rb_3AO ($A=\text{Cu}$ et Ag).

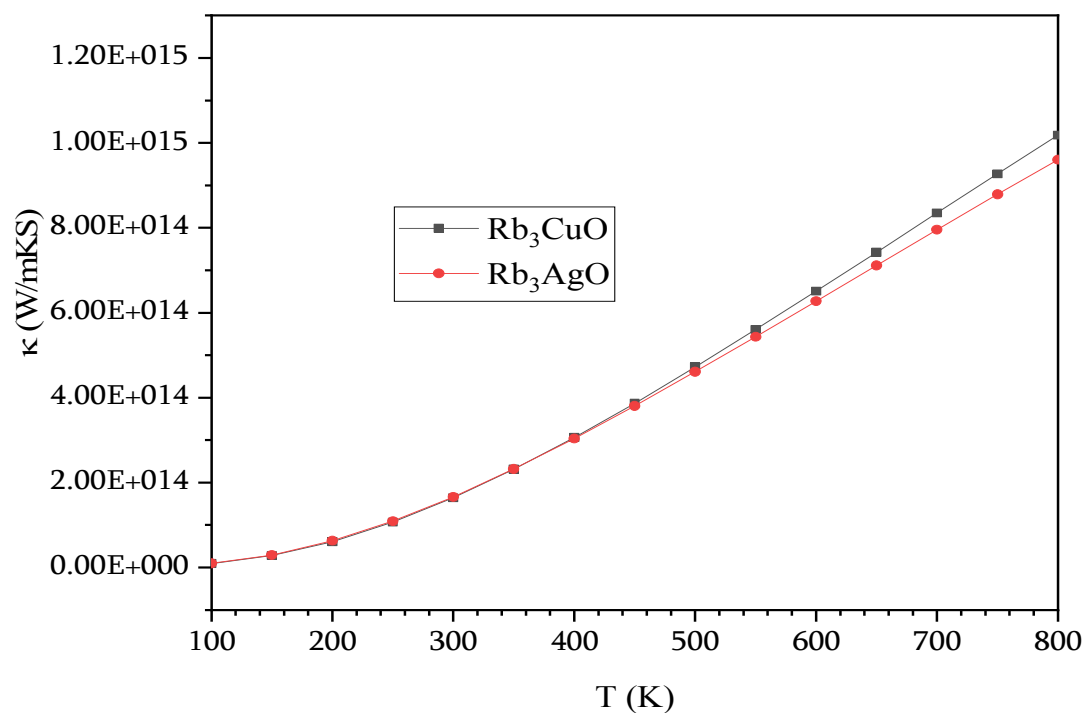


FIG. 3.16 – Conductivité thermique calculée en fonction de la température des antipérovskites Rb_3AO ($A=\text{Cu}$ et Ag).

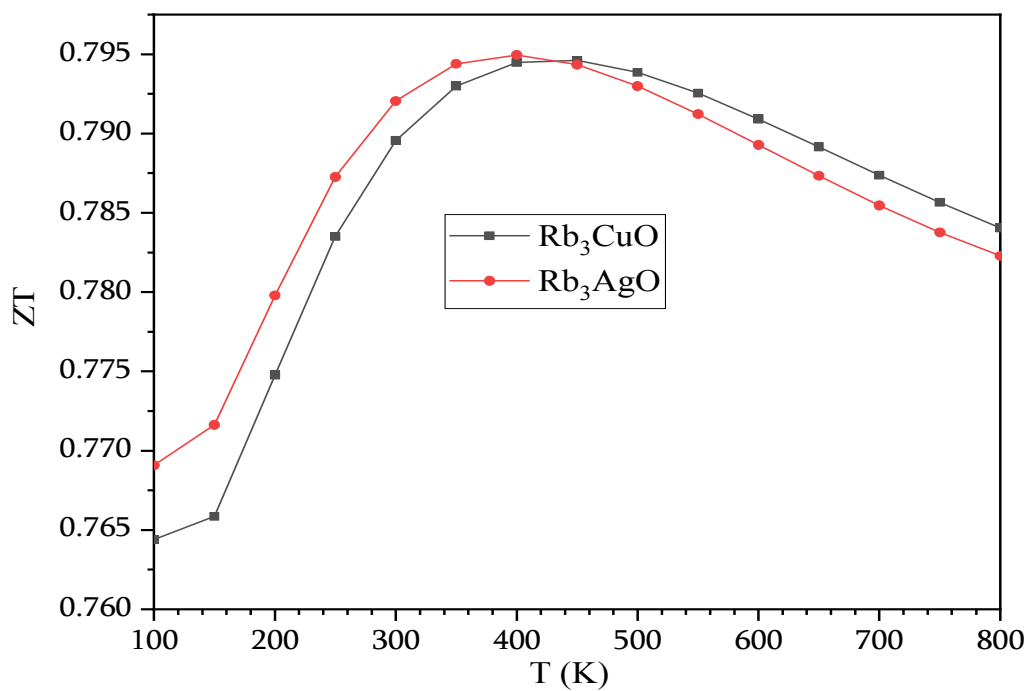


FIG. 3.17 – Dépendance en température du facteur de mérite ZT des antipérovskites Rb_3AO ($A = Cu$ et Ag).

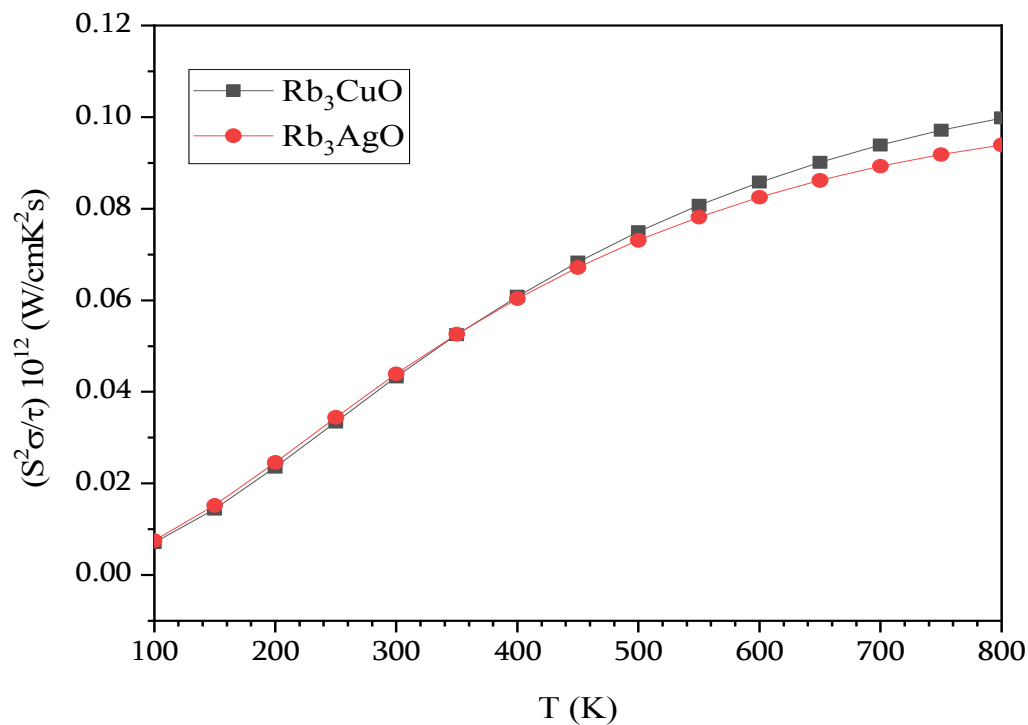


FIG. 3.18 – Facteur de puissance calculé en fonction de la température des antipérovskites Rb_3AO ($A = Cu$ et Ag).

3.2.6 Propriété thermodynamique

Au cours de cette phase de notre analyse, nous nous sommes lancés dans la tâche de prévoir le comportement thermodynamique de ces composés en réponse aux fluctuations de température. Notre approche impliquait l'utilisation du modèle quasi-harmonique de Debye, parfaitement intégré au code de Gibbs.

3.2.6.1 Le modèle quasi-harmonique de Debye

Le modèle quasi-harmonique de Debye, également connu sous le nom de modèle de Debye, repose sur le lien fondamental entre les propriétés thermodynamiques d'un matériau et les vibrations ayant lieu au sein de sa structure de réseau, en particulier les modes vibrationnels appelés phonons. La compréhension et la détermination de ces propriétés reposent sur deux facteurs critiques : l'équation d'état (EOS) et le potentiel chimique (μ). L'EOS, pierre angulaire de cette étude, caractérise la façon dont une phase cristalline réagit aux changements de paramètres macroscopiques comme la pression et la température. Simultanément, le potentiel chimique μ , joue un rôle central dans la gouvernance des transitions de phase et dans la garantie de leur stabilité. Cependant, mesurer expérimentalement μ est loin d'être simple et les paramètres de l'EOS sont déterminés par un processus d'ajustement, alignant les données expérimentales du volume et de la pression avec une équation empirique. Théoriquement, le calcul de ces grandeurs thermodynamiques à l'aide de méthodologies fondées sur les premiers principes constitue un objectif central dans les domaines de la physique et de la chimie du solide. Atteindre cet objectif nécessite une compréhension approfondie du concept d'équilibre thermodynamique. Lorsqu'un système est soumis à une température spécifique T et subit une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre de la phase cristalline est atteint en minimisant l'énergie de Gibbs dans des conditions hors-équilibre, comme décrit dans la référence [35].

$$G^*(P,T) = E(V) + PV + A_{vib} \quad (3.49)$$

où $E(V)$ est l'énergie totale du cristal, obtenue par différentes méthodes de simulations (classiques ou ab-initio), A_{vib} : est l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz qui contient la contribution vibrationnelle.

$$A_{vib}(T) = \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}) \right] g(\omega) d\omega \quad (3.50)$$

$g(\omega)$: est la densité d'état des phonons et k_B est la constante de Boltzman

Dans ce contexte, ce sont les interactions vibratoires au sein du réseau du matériau qui facilitent le transfert d'énergie thermique. Lorsque la température subit un changement,

les atomes acquièrent une énergie thermique supplémentaire, entraînant des vibrations dont la fréquence est influencée par le module élastique et la densité du matériau. Ces vibrations sont ensuite transmises d'un atome à ses homologues voisins, générant des ondes élastiques mesurables, également appelées phonons. Par conséquent, un matériau peut gagner ou perdre de la chaleur par acquisition ou perte de phonons. Leur impact (contribution) se trouve dans le terme d'énergie libre de Helmholtz (A_{vib}), qui joue un rôle crucial dans l'équation énergétique de Gibbs du système.

Dans le modèle de Debye, la température de Debye reste constante et est généralement dérivée des constantes élastiques d'un solide présentant les mêmes caractéristiques géométriques. Ce modèle traite harmonieusement les vibrations du réseau et propose une approche simple mais efficace pour intégrer l'influence des phonons dans la description de l'énergie de Gibbs. Cependant, cela ne tient pas compte de l'interaction entre la température et la géométrie du système. Pour remédier à cette limitation, l'approximation quasi-harmonique est introduite. Cette approche préserve la simplicité du comportement harmonique tout en introduisant des effets anharmoniques, principalement provoqués par des facteurs externes comme la pression, comme expliqué dans les références [36,37]. De plus, la densité d'état des phonons peut varier en fonction de la configuration du cristal. Ce modèle modifié est alors appelé modèle de Debye quasi-harmonique.

La température de Debye d'un solide est intrinsèquement liée à la vitesse moyenne du son, conformément à la théorie de Debye, qui considère les vibrations au sein d'un solide comme des ondes élastiques. Dans le cas d'un solide isotrope avec un coefficient de Poisson (σ) [36] connu, la température de Debye peut être définie précisément par :

$$\theta = \frac{h}{k_B} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (3.51)$$

M désigne la masse moléculaire du composé, n représente le nombre d'atomes par unité moléculaire, (σ) représente le coefficient de Poisson, qui s'obtient à partir des constantes élastiques et la fonction $f(\sigma)$ est explicitement définie dans la référence [38].

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{3/2} + \left(\frac{(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (3.52)$$

La dépendance de θ s'étend également au module de compressibilité adiabatique, $B_s(V,T)$, mais dans la plupart des cas, l'utilisation du module statique est suffisante, qui est déterminé par la courbure de la fonction :

$$B \cong B_{(static)} = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (3.53)$$

$E(V)$ représente l'énergie totale du cristal à une température $T = 0$ K. En considérant toutes les valeurs (E, V) acquises grâce à la méthode FP-LAPW dans des conditions statiques à $T = 0$ K, le modèle quasi-harmonique permet de dériver la fonction de Gibbs hors équilibre G^* comme suivante :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{Vib}[\theta(V); T] \quad (3.54)$$

Le modèle de Debye, qui caractérise la densité d'états de phonons [36,39] permet donc de calculer l'énergie de Helmholtz.

$$A_{Vib}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (3.55)$$

θ représente la température de Debye, " n " désigne le nombre d'atomes dans la cellule unitaire et l'intégrale de Debye est définie comme suit.

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad x = \frac{h\omega}{k_b T} \quad (3.56)$$

Minimiser G^* conduit à la détermination de l'équation d'état thermique (EOS)[40], du volume V (P, T) et du potentiel chimique de la phase correspondante, G^* . Lorsqu'un état d'équilibre est établi pour une pression (P) et de température (T) données, nous déterminons en outre les propriétés thermiques grâce à des principes thermodynamiques établis. Dans le modèle quasi-harmonique, l'énergie interne (U_{vib}), la chaleur spécifique ($C_{V,vib}$) et l'entropie (S_{vib}) sont calculées à l'aide des équations suivantes :

$$U_{vib} = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D(\theta/T) \right] \quad (3.57)$$

$$S_{vib} = nk_B \left[4D(\theta/T) - 3 \ln(1 - e^{-(\theta/T)}) \right] \quad (3.58)$$

$$C_{V,vib} = 3nk_B \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (3.59)$$

Le paramètre de Grüneisen est obtenu par la relation suivante :

$$\gamma = \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (3.60)$$

Ainsi, le paramètre Grüneisen dépend uniquement du volume. Néanmoins, il est essentiel d'effectuer cette dérivation pour chaque volume d'équilibre dans différentes conditions de température et de pression. L'équation (3.60) sert de méthode directe pour déterminer γ , mais une approche plus rigoureuse consiste à le calculer via l'équation de

Mie-Grüneisen.

$$P - P_{static} = \gamma \frac{U_{vib}}{V} \quad (3.61)$$

Le second membre de l'équation (3.60) donne la contribution thermique à la pression. D'autres propriétés thermodynamiques, telles que le coefficient de dilatation (α), la chaleur spécifique à pression constante ($C_{p,vib}$) et le module de compressibilité adiabatique (B_s), peuvent être déterminées à l'aide des relations suivantes :

$$\alpha = \gamma \frac{C_{V,vib}}{B_T V} \quad (3.62)$$

$$C_{p,vib} = C_{V,vib}(1 + \alpha\gamma T) \quad (3.63)$$

$$B_s = B_T(1 + \alpha\gamma T) \quad (3.64)$$

Par ailleurs, le module de compressibilité thermique est défini par l'équation thermodynamique d'équilibre suivante :

$$B_T(P,T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (3.65)$$

où V est le volume d'équilibre. A l'aide du modèle de Debye quasi-harmonique, nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques de nos matériaux, où la température de Debye (fréquence des phonons) notée $\theta(V)$ dépend uniquement du volume du cristal. Cette méthodologie est intégrée au code Gibbs, une suite de programmes développés par Blanco et al. [40]. Cela nécessite un ensemble de données de points d'énergie totale $E(V)$ en fonction du volume V autour de la géométrie d'équilibre. Dans notre cas, nous avons obtenu cet ensemble de valeurs $E(V)$, V grâce à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées. Par conséquent, les effets thermiques sont incorporés dans l'équation d'état thermique du solide $V(p, T)$, à partir de laquelle diverses propriétés thermodynamiques sont dérivées. L'équation thermique d'état $V(p, T)$, représentant le volume d'équilibre du système à chaque pression et température, est établie grâce à la minimisation de l'énergie de Gibbs G^* .

$$\left(\frac{\partial G^*(V; p, T)}{\partial V} \right)_{p, T} = 0 \quad (3.66)$$

La courbure de la fonction $E(V)$ varie avec le volume, présentant des augmentations significatives à mesure que le volume du cristal se contracte et diminue à mesure qu'il se dilate. Cette asymétrie de courbure de part et d'autre du volume d'équilibre est responsable de

la dépendance du volume à la température [41] (Voir l'équation (3.53)). Il s'agit d'un facteur clé permettant au modèle quasi-harmonique de Debye de prédire le comportement du cristal à basse température, y compris la dépendance de $V(T)$.

Grâce au modèle quasi-harmonique de Debye, on pourrait calculer les quantités thermodynamiques à des températures et pressions données des composés Rb_3CuO et Rb_3AgO à partir des données $E - V$ obtenues à $T = 0$ et $P = 0$. Les propriétés thermodynamiques des composés d'intérêt ont également été étudiées sous haute pression et à haute température. Pour cela, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye. Nous commençons par calculer d'énergie totale en fonction du volume de la cellule primitive ($E-V$) dans l'approximation statique. Ensuite, les données obtenues sont ajustées par l'équation d'états afin d'obtenir les paramètres structuraux à pression et température nulles, et de dériver les propriétés macroscopiques en fonction de la pression et de la température à l'aide de relations thermodynamiques standards.

3.2.6.2 Volume de la maille unitaire

La variation du volume de la maille unitaire en fonction de la température pour diverses pressions des deux composés est montrés dans la figure 3.19. Notons que pour une pression donnée, la constante de réseau augmente de façon monotone avec l'augmentation de la température. Néanmoins, le taux d'augmentation semble très modéré. En revanche, pour une température donnée, la constante de réseau diminue avec l'augmentation de la pression (figure 3.20). Dans le présent travail, les volumes calculés pour les composés Rb_3CuO et Rb_3AgO à pression nulle et à température ambiante sont respectivement de 1283.62 et 1312.78 ($u.a$)³.

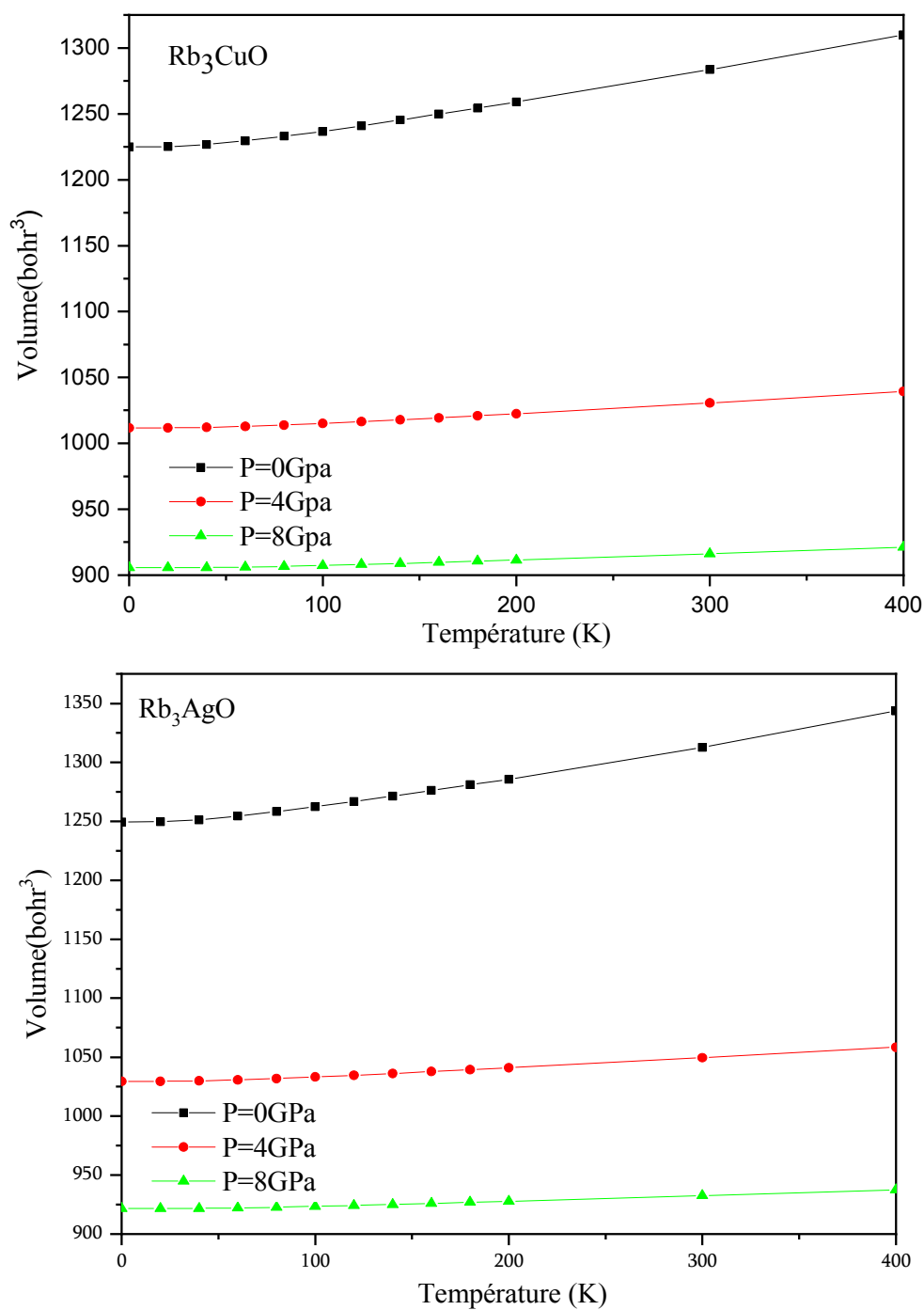


FIG. 3.19 – Variations du Volume de la maille unitaire en fonction de la température, entre 0 et 400 K pour différentes pressions de Rb_3CuO et Rb_3AgO , à $P = 0, 4, 8$ GPa.

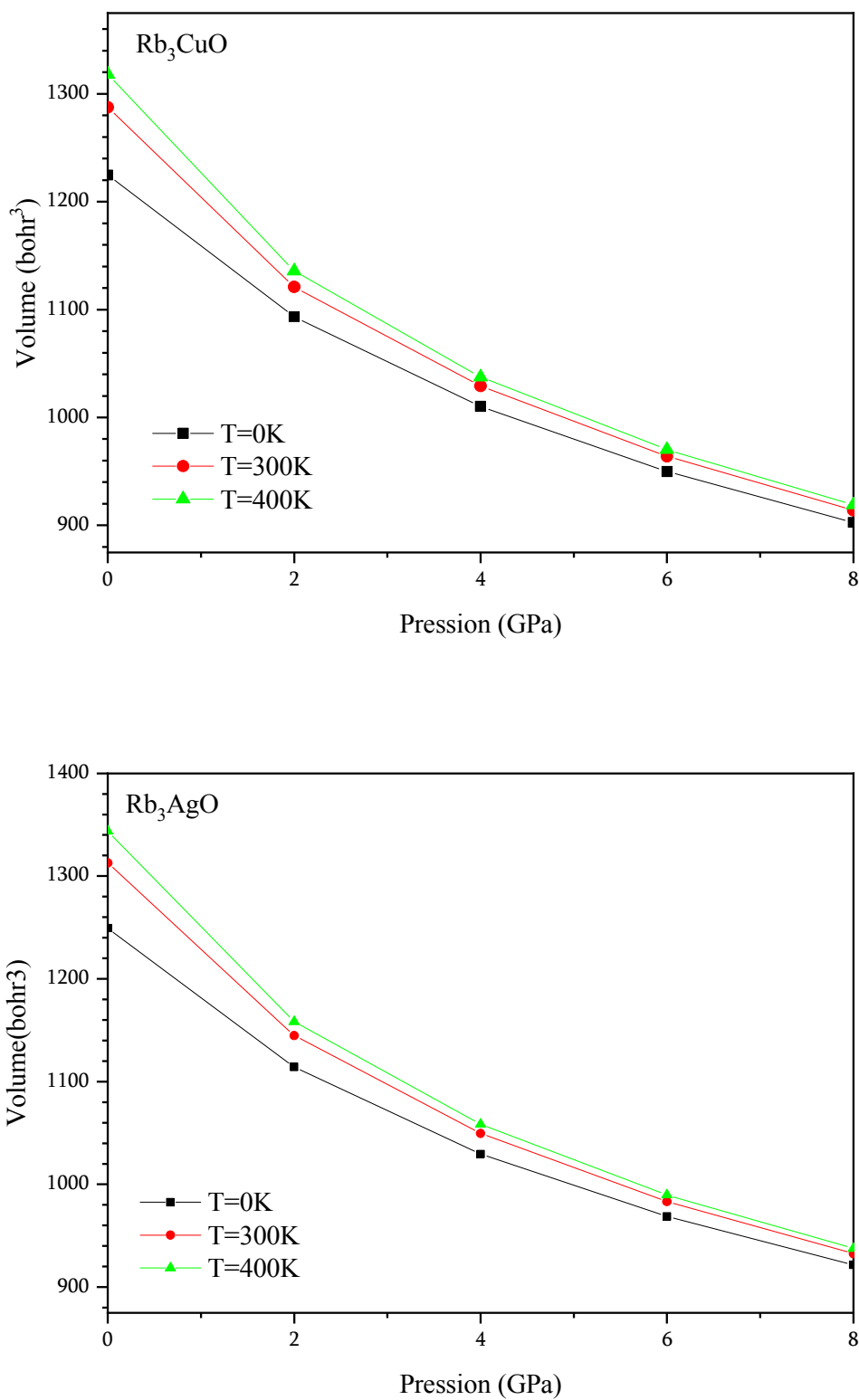


FIG. 3.20 – Variations du Volume de la maille unitaire en fonction de la pression entre 0 et 8 GPa de Rb_3CuO et Rb_3AgO , pour $T=0,300,400K$.

3.2.6.3 Module de compressibilité

Le module de compressibilité (B) est une propriété matérielle indiquant le degré de résistance d'un matériau à la compression. Plus le module d'encombrement est grand, plus le degré de résistance est élevé. La variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions allant de 0 à 8 GPa est représentée sur la figure 3.21. Nous observons que le module de compressibilité (B) varie presque linéairement en fonction de la température pour toutes les pressions utilisées. B diminue de façon monotone et très lentement avec l'augmentation de la température mais augmente avec l'augmentation de la pression. Ce changement de module de compressibilité est provoqué par un changement du volume unitaire de la cellule en fonction de la température et de la pression. Cela montre également que le degré de résistance du Rb_3CuO et Rb_3AgO diminue avec l'augmentation de la température mais augmente avec l'augmentation de la pression. Nos calculs du module de compressibilité à une température de 300 K et à une pression nulle ont donné des valeurs de 10.65 et 10.60 GPa pour les composés Rb_3CuO et Rb_3AgO , respectivement.

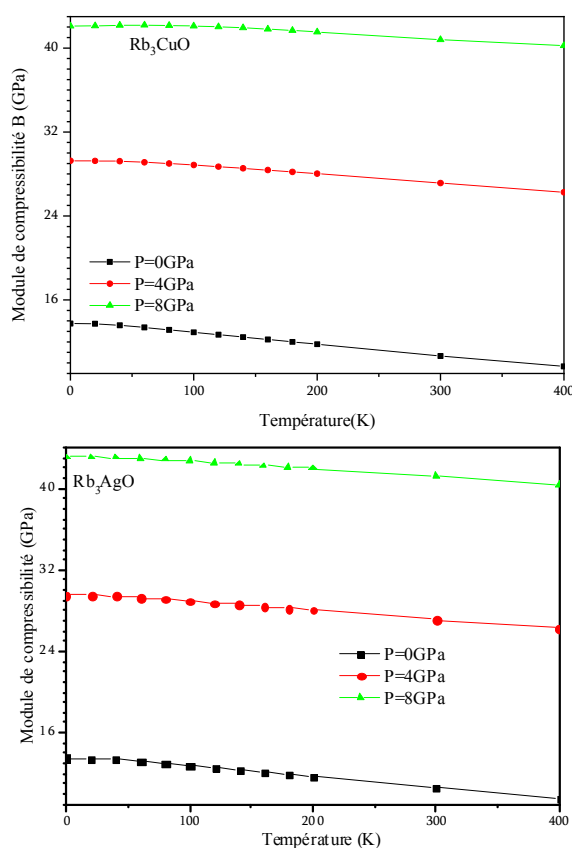


FIG. 3.21 – Variations du Module de compressibilité B en fonction de la température de Rb_3CuO et Rb_3AgO , pour $P = 0, 4, 8$ GPa.

3.2.6.4 Chaleur spécifique

L'évolution de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à diverses pressions allant de 0 à 8 GPa est présentée dans la figure 3.22. On peut voir sur cette figure que C_V augmente avec jusqu'à $T = 100$ K (suivant la loi de Debye T^3) et à température $T > 100$, C_V se rapproche d'une valeur constante (limite de Dulong et Petit), indiquant que la température a plus d'impact sur la capacité calorifique. Le comportement semble rapide à basse température mais devient lent à haute température. Pour des températures inférieures à 100 K, C_V dépend à la fois de la température et de la pression. À haute température, C_V atteint respectivement environ 124.11 et 124.19 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ pour les composés Rb_3CuO et Rb_3AgO . La figure 3.23 indique que la pression a des influences opposées sur la capacité calorifique, C_V et que l'effet de la température sur la capacité calorifique est plus significatif que celui de la pression. Le comportement de C_V pour tous les composés présente des caractéristiques similaires dans une large gamme de pressions et de températures. À pression nulle et à une température de 300 K, les valeurs de C_V est d'environ 123.52 et 123.69 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ pour les composés Rb_3CuO et Rb_3AgO , respectivement.

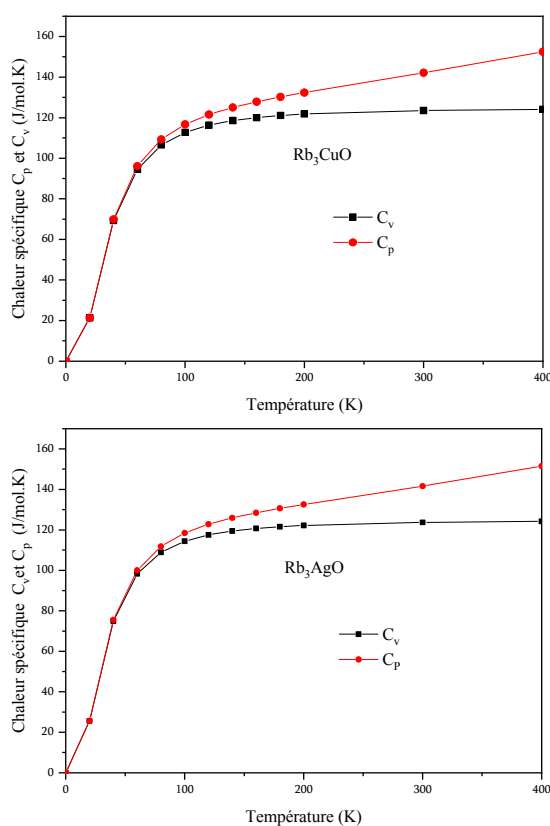


FIG. 3.22 – Variations de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) et de la chaleur spécifique à pression constante (C_P) en fonction de la température, entre 0 et 400 K pour $P = 0$ GPa de Rb_3CuO et Rb_3AgO .

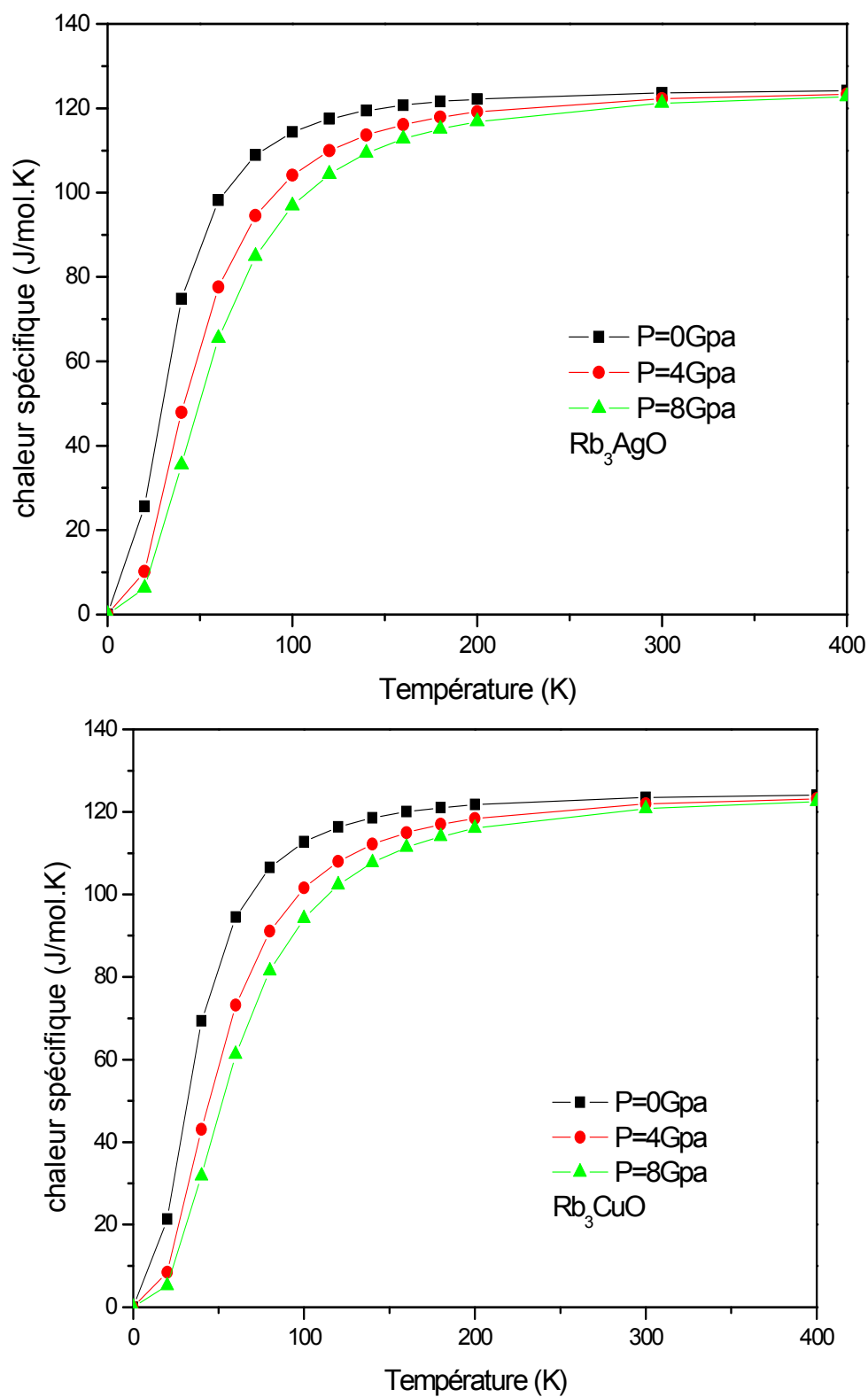


FIG. 3.23 – Variations de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) en fonction de la température, entre 0 et 400 K, pour $P = 0, 4, 8$ GPa de Rb_3CuO et Rb_3AgO .

3.2.6.5 Température de Debye

La température de Debye (θ_D) est liée à la fréquence maximale de vibration thermique d'un solide. La variation de la température de Debye avec la température et la pression reflète le fait que la fréquence de vibration thermique des particules change avec la pression et la température. Afin de refléter la dépendance du volume en température, la température de Debye est calculée en utilisant l'approximation quasi-harmonique de Debye. La figure 3.24 montre que θ_D reste presque constante entre 0 et 100 K et diminue rapidement lorsque la température augmente à pression nulle. Les figures 3.25 montrent que la température de Debye de tous les composés en question montrent que la température de Debye, θ_D diminue lentement avec l'augmentation de la température et augmente rapidement avec l'augmentation de la pression (voir figure 3.26). La lente variation de θ_D avec la température reflète le faible effet de la température sur θ_D tandis que la variation rapide de θ_D avec la pression montre un impact important de la pression sur θ_D . Dans le cas de Rb_3AgO et Rb_3CuO , la variation de la température de Debye, θ_D avec la température et la pression reflète le fait que la fréquence de vibration thermique des particules change lentement avec la température mais change rapidement avec la pression. Il convient de noter aussi que la température de Debye diminue avec l'augmentation du numéro atomique de A (A= Ag et Cu).

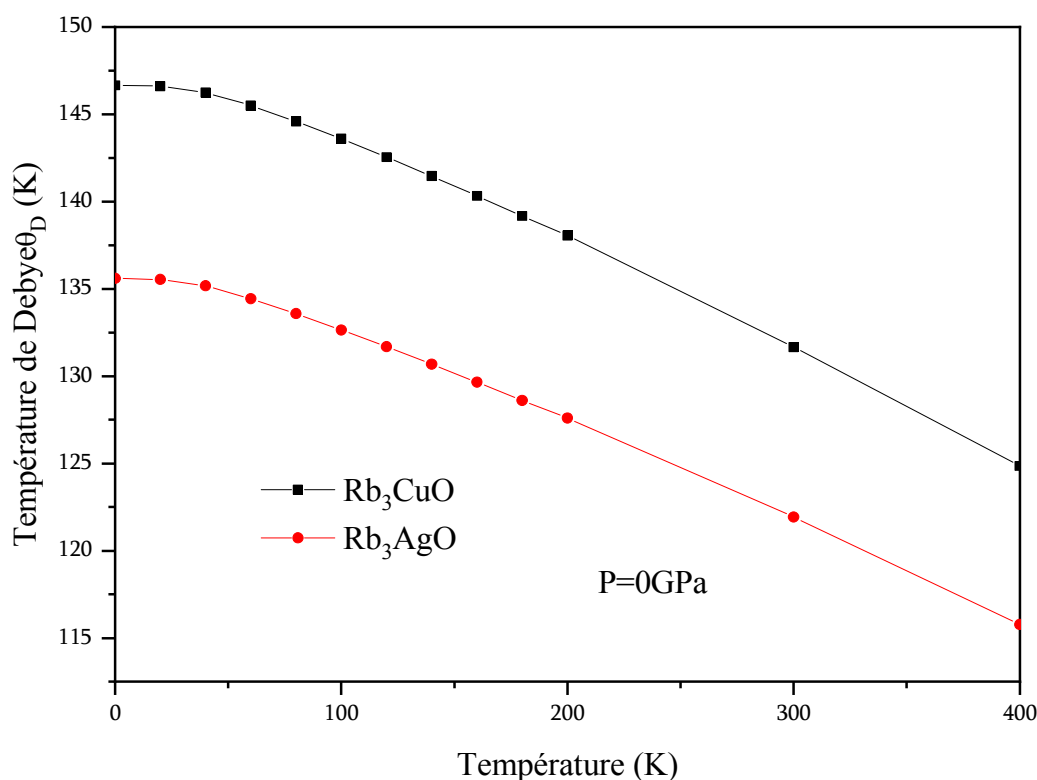


FIG. 3.24 – Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température, pour $P = 0$ GPa de Rb_3CuO et Rb_3AgO .

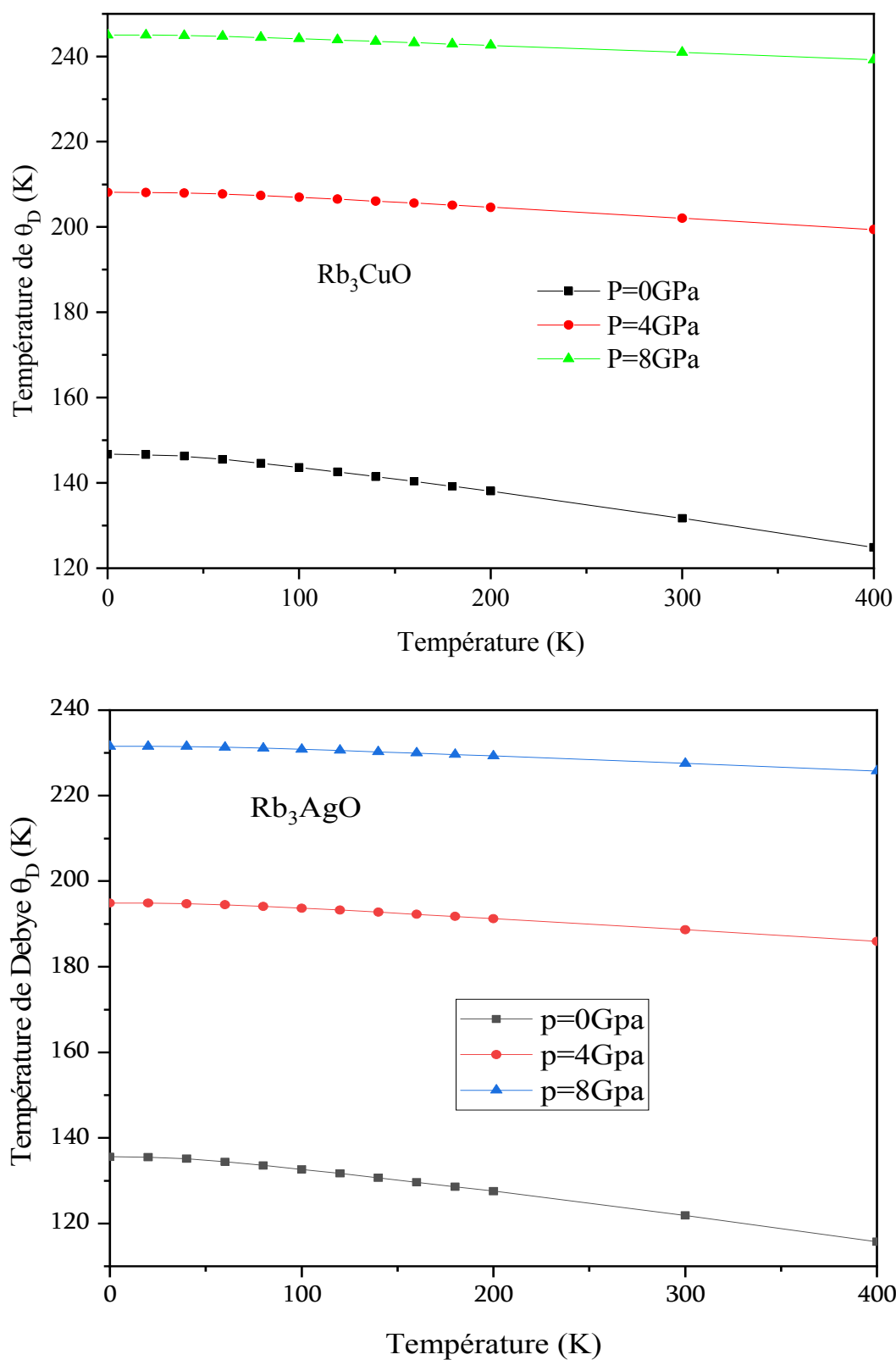


FIG. 3.25 – Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la pression, entre 0 et 400k, pour $P = 0, 4, 8$ GPa de Rb_3CuO et Rb_3AgO .

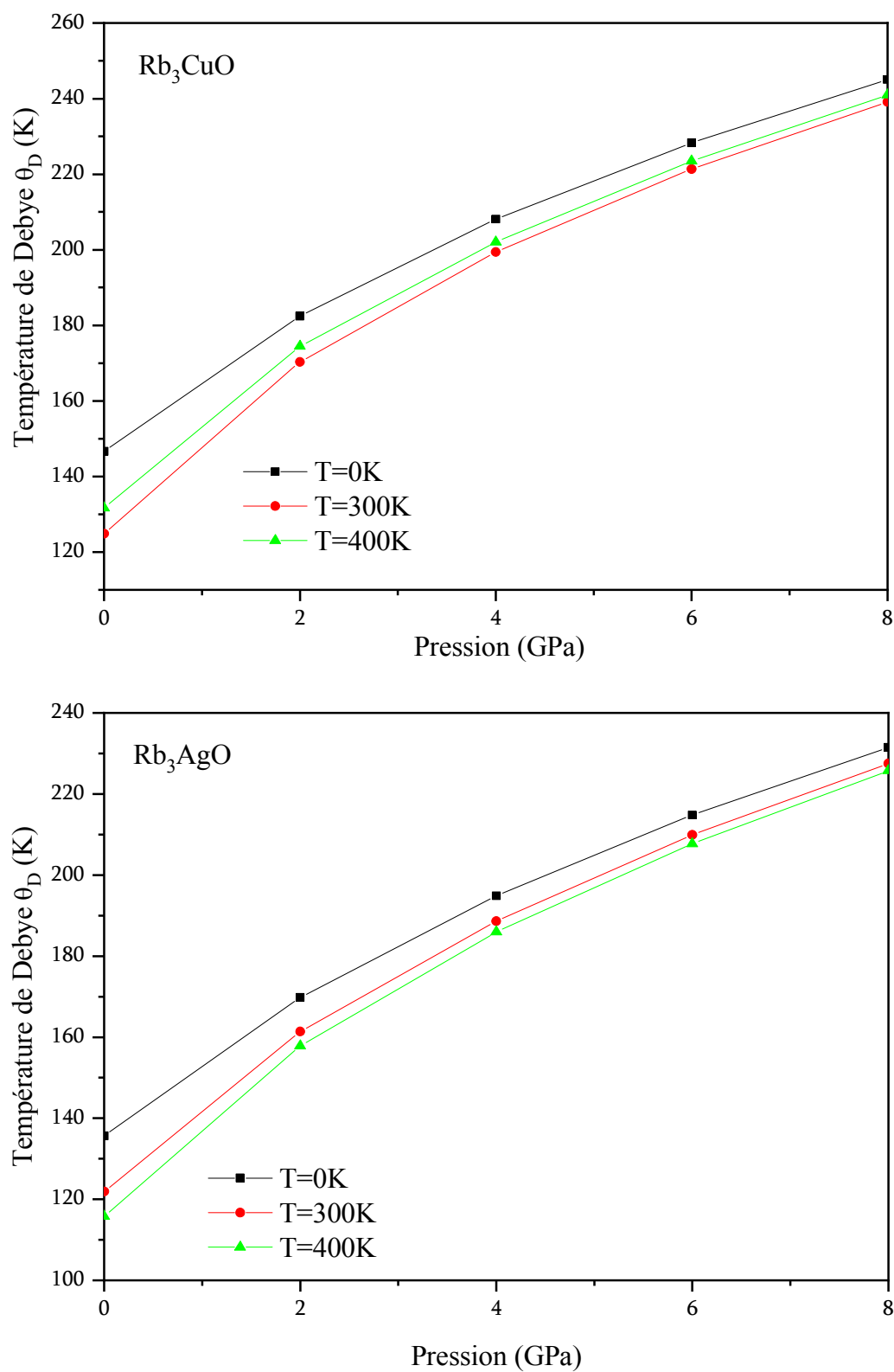


FIG. 3.26 – Variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la pression, entre 0 et 8 GPa, pour $T = 0, 300, 400K$ de Rb_3CuO et Rb_3AgO .

3.2.6.6 L'entropie

La dispersion de l'énergie et de la matière est décrite par la fonction d'état thermodynamique entropie (S). La figure 3.27 et 3.28 représente l'entropie calculée de Rb_3AgO et Rb_3CuO sous diverses pressions en fonction de la température. L'entropie obtenue dans le présent travail à 0 GPa est de $279.08969 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $269.58766 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour Rb_3AgO et Rb_3CuO respectivement. De plus, on peut voir que l'entropie augmente avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation de la pression.

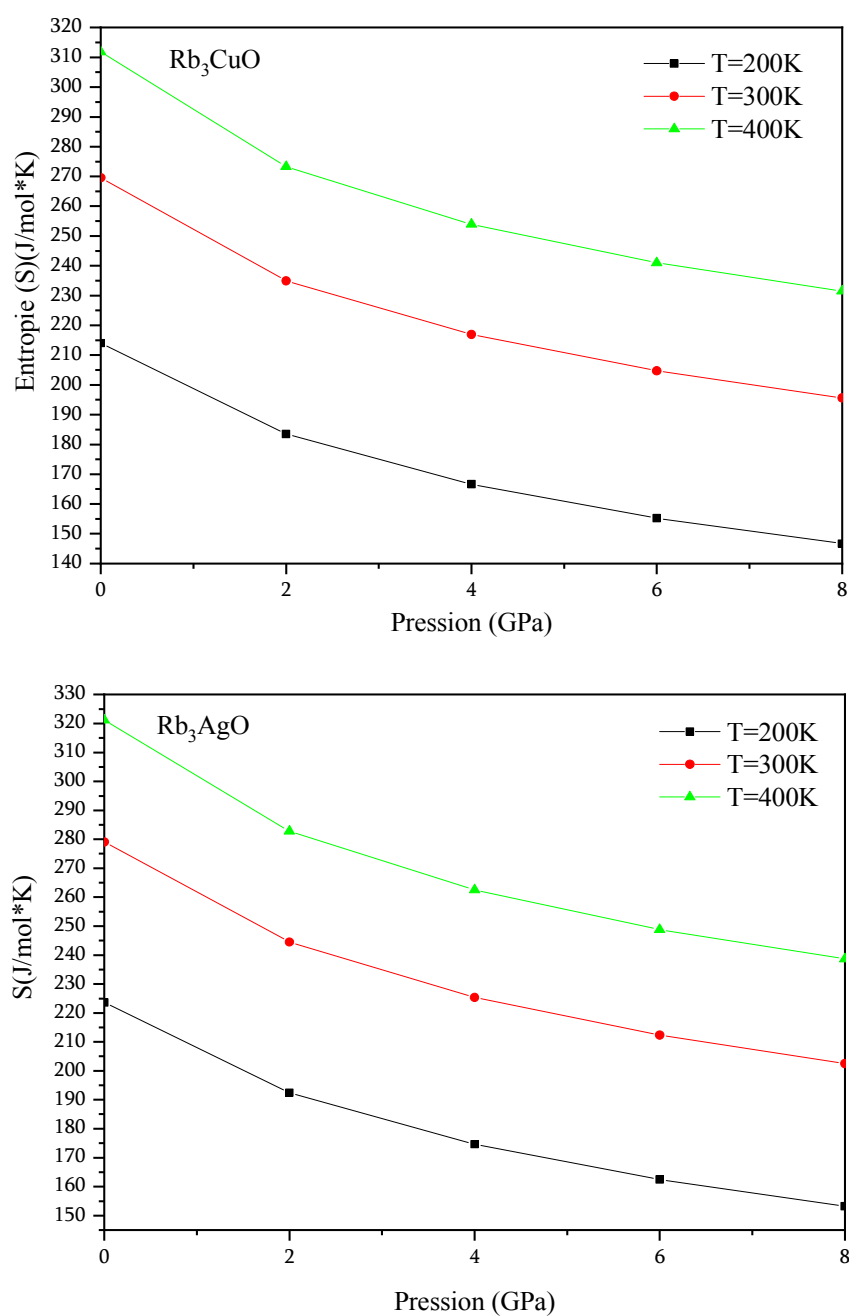


FIG. 3.27 – Variations de l'entropie (S) en fonction de pression entre 0 et 8 GPa, à $T=0,300,400\text{K}$. de Rb_3CuO et Rb_3AgO .

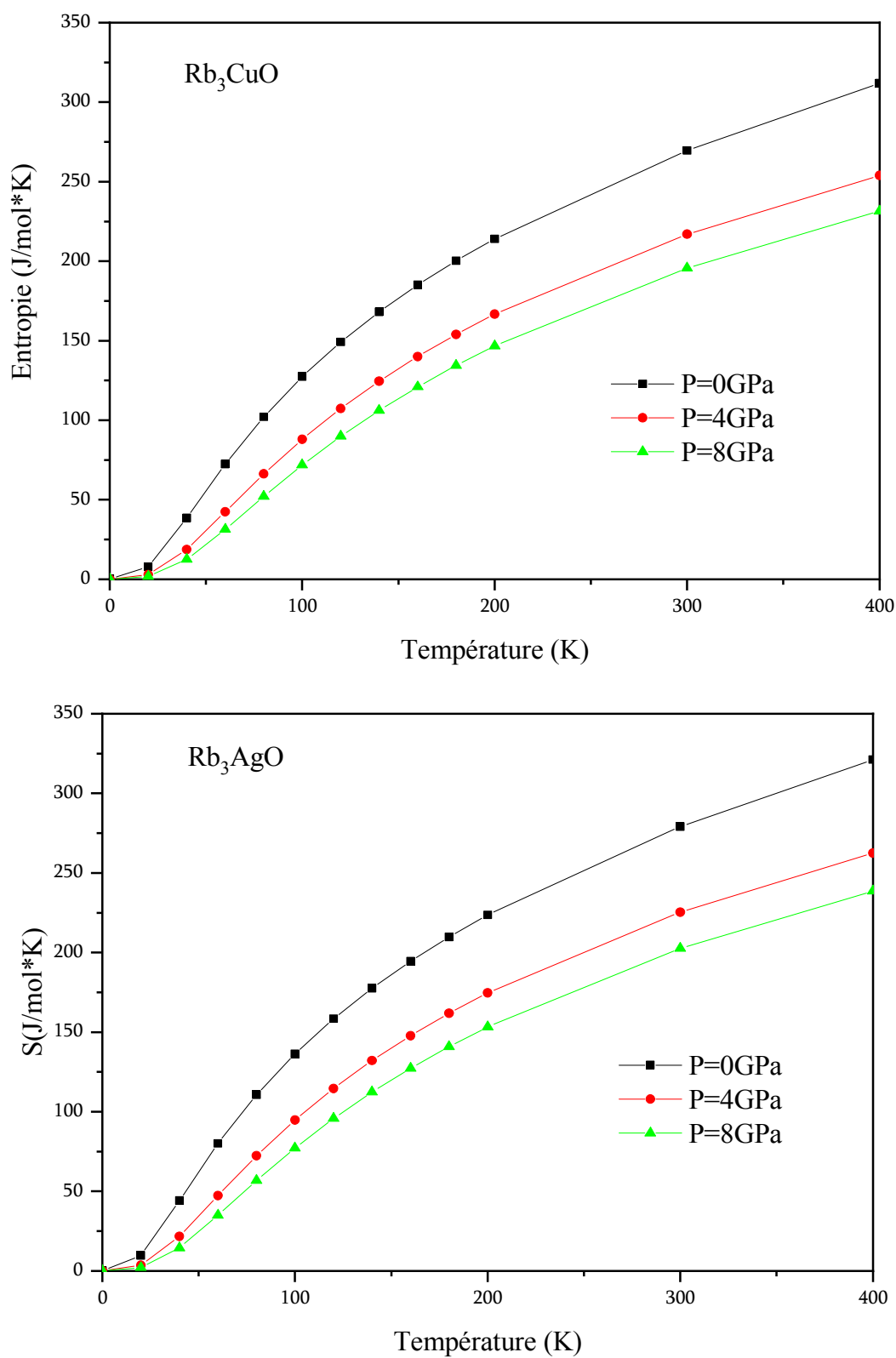


FIG. 3.28 – - Variations de l'entropie (S) en fonction de la température, entre 0 et 400 K, à $P = 0, 4, 8$ GPa de Rb_3CuO et Rb_3AgO .

Bibliographie

- [01] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, An augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties (2001). Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [02] P. Hohenberg and W. Kohn, Physical review. 136 (1964) B864.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Physical review. 140 (1965) A1133.
- [04] J. C. Slater, Physical Review. 51 (1937) 846. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>
- [05] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Physical review letters. 77 (1996) 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [06] TRAN Fabien, BLAHA Peter (2009) Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange correlation potential. Physical review letters 102 : 226401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>
- [07] F. Birch, Phys. Rev. 71, 809(1947). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809>
- [08] N. Karimian, F. Ahmadian, Electronic structure and half-metallicity of new quaternary Heusler alloys NiFeTiZ (Z= Si, P, Ge, and As), Solid State Commun. 223 (2015)60-66 <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2015.09.005>
- [09] X.-H. Kang, J.-M. Zhang, The structural, electronic and magnetic properties of a novel quaternary Heusler alloy TiZrCoSn, J. Phys. Chem. Solid. 105 (2017) 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.01.016>
- [10] J. Nye, Propriétés Physiques des Cristaux (Edition Dunod, Paris, 1961).
- [11] R. Hill, Proceedings of the Physical Society. Section A 65 (1952) 349. DOI 10.1088/0370-1298/65/5/307
- [12] W. Voigt, Ann Arbor, Mich (1928).
- [13] A. Reuss, ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik. 9 (1929) 49. <https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104>
- [14] G. Gökoğlu, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 69 (2008) 2924- 2927
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.08.012>
- [15] P. Wachter, M. Filzmoser, and J. Rebizant, Physica B : Condensed Matter.

- 293(2001)199- 223. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00575-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00575-5)
- [16] E. Scriver, O. Anderson, and N. Soga, McGrawHill, New York. (1973).
- [17] O. L. Anderson, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 24 (1963) 909.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90067-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90067-2)
- [18] J. Haines, J. Leger, and G. Bocquillon, Annual Review of Materials Research. 31 (2001) 1-23.<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.31.1.1>
- [19] Pettifor, D. G. Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. Mater. Sci. Technol. 8, 345 (1992).
- [20] J. Wang, S. Yip, S. Phillpot, and D. Wolf, Physical Review Letters. 71 (1993) 4182.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.4182>
- [21] S. Pugh, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 45 (1954) 823-843.<https://doi.org/10.1080/14786440808520496>
- [22] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, in Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook, edited by I.N. Frantsevich (Naukova Dumka, Kiev, 1983) p. 60
- [23] Goldsmid, H. J. (2010). Introduction to thermoelectricity, Volume 121. Springer. (p. 1).
- [24] Rowe, D. M. (1995). CRC handbook of thermoelectrics. CRC press. (p. 2))
- [25] Kittel, C. (2005). Introduction to solid state physics. Wiley. (p. 3) Kohan, A. G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle (2000). Firstprinciples study of native point defects in zno. Physical Review B **61** (22), 15019. (p. 46).
- [26] Goldsmid, H. J. (2017). The Physics of Thermoelectric Energy Conversion. 2053-2571. Morgan Claypool Publishers. (p. 3))
- [27] Altenkirch, E. (1911). Elektrothermische K?lterzeugung und reversible elektrische heizung. Physikalische Zeitschrift 12, 920,924.(p.3)Ashcroft,N.W.N.D. Mermin, and S. Rodriguez (1998). Solid state physics.(p. 64))
- [28] Jacquot, A. (2003). Ingénierie des matériaux et de microgénérateurs thermo-électriques

planaires.(p. 3))

- [29] Snyder, G. J. and E. S. Toberer (2008). Complex thermoelectric materials. *Nature materials* 7 (2), 105-114.(p.3).
- [30] (Twaha, S., J. Zhu, Y. Yan, and B. Li (2016). A comprehensive review of thermoelectric technology : Materials, applications, modelling and performance improvement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 65, 698-726.(p.3)),
- [31] Fradkin, G. and V. Kodyukov (1969). Radioisotope thermoelectric generators. *Atomic Energy* 26 (2), 193-198.(p.3))
- [32] G. K. Madsen and D. J. Singh, "BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities," *Computer physics communications*, vol. 175, pp. 67-71, 2006 <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>
- [33] Rabin, L. Yu-Ming, M.S. Dresselhaus, *Applied Physics Letters*, 79.81(2001) <https://doi.org/10.1063/1.1379365>
- [34] D. Bérardan, J. Li, E. Amzallag, S. Mitra, J. Sui, W. Cai and N. Dragoë, *Structure and Transport Properties of the BiCuSeO-BiCuSO Solid Solution*, *MPDI. Mater*, 2015, 8,1043-1058.<https://doi.org/10.3390/ma8031043>
- [35] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss and I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, 1971
- [36] M. A. Blanco, *Local quantum methods for the simulation of ionic materials. Fundamentals, algorithms, and applications*, PhD Thesis, Universidad de Oviedo, 1997,
- [37] R. Terki, *Simulation du comportement des barrières thermiques déposées par projection thermique. Thèse de doctorat*, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard école Doctorale Sciences pour l'Ingénieur Microtechnique, 2005
- [38] FRANCISCO E, RECIO J M, BLANCO M A, PENDÁS A M. Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding, *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998,

properties of MgF₂102 : 1595 1601

[39] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco and A. Martín Pendàs,

"Firstprinciples study of the rocksalt-cesium chloride relative

phase stability in alkali halides", *Phys. Rev. B*, 66 144112, 2002

[40] M.A.Blanco, E.Francisco, V.Luaña, "GIBBS : isothermal-isobaric

thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model",

Computer Physics Communications, *Comput.Phys. Commun.*158, (2004) 57-72..

[41] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, V. Luaña, B. Amrani,

Comput. Mater. Sci. 47 (2010) 655-659

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans cette étude, des calculs premiers principes sont menés afin de déterminer les propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermoélectriques et thermodynamiques des composés antiperovskites Rb_3AgO et Rb_3CuO . Les calculs ont été achevés dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel Total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE pour trouver les meilleures propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression ainsi que les paramètres élastiques. Les approximations GGA-PBE et GGA-PBE + TB-mBJ ont été utilisées afin d'obtenir une meilleure valeur de la bande interdite. Les propriétés thermoélectriques de Rb_3AO ($A = Cu$ et Ag) sont calculées à l'aide de la théorie semi-classique de Boltzmann telle qu'implémentée dans le code Boltztrap. Il est à noter que cette étude consiste en une première prédiction des propriétés de ces matériaux du fait qu'aucune étude théorique ou expérimentale n'a été menée auparavant. Les valeurs du paramètre de réseau (a), du module de compressibilité (B) et de sa dérivée par rapport à la pression (B') des composés en question sont calculées dans la phase la plus stable non magnétique. Les énergies de formation calculées de ces composés sont négatives impliquent leur stabilité thermodynamique et suggèrent ainsi leur éventuelle synthèse expérimentale. Les propriétés élastiques de Rb_3AO ($A = Ag, Cu$) telles que les constantes élastiques indiquent que ces composés étudiés sont mécaniquement stables dans la structure cubique puisqu'ils vérifient la condition de stabilité mécanique. En outre, le module de compressibilité obtenu à partir des constantes élastiques calculées est en bon accord avec celui calculé avec l'équation de Birch-Murnaghan pour les propriétés structurales. D'autre part, la pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$) est positive, ce qui indique que les matériaux Rb_3AO devraient

avoir un caractère ionique. Par ailleurs, les deux matériaux étudiés présentent une légère anisotropie élastique. Les valeurs du rapport de Pugh montrent que Rb_3CuO et Rb_3AgO présentent un caractère ductile. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux obtenus en utilisant le coefficient de Poisson σ .

D'un autre côté, les courbes de dispersion des phonons où l'absence de modes avec des valeurs de fréquence de phonons négatives révèle que les composés Rb_3CuO et Rb_3AgO sont dynamiquement stables. L'investigation des propriétés électroniques a montré que les composés Rb_3CuO et Rb_3AgO sont des semi-conducteurs avec une bande interdite indirecte ($\Gamma - X$) de 0,882 eV et 0,842 eV respectivement. L'effet de couplage spin-orbite a été introduit dans les calculs et a révélé n'avoir aucun impact significatif sur les valeurs du gap.

L'exploration des propriétés thermoélectriques des composés étudiés ont fourni un facteur de mérite impliquant que ces matériaux sont de bons candidats pour les applications thermoélectriques. L'étude des propriétés thermoélectriques en fonction de la température montre que le coefficient de Seebeck diminue avec l'augmentation de la température. Les composés étudiés ont un pouvoir thermoélectrique positif sur toute la plage de température, ce qui signifie qu'ils se comportent comme des semi-conducteurs de type p. Les valeurs de la conductivité électrique de Rb_3CuO et Rb_3AgO révèlent que ces composés possèdent d'excellentes conductivités électriques.

Les résultats obtenus des propriétés thermodynamiques montrent que la chaleur spécifique à volume constant augmente avec l'augmentation de la température et atteint respectivement environ 124.11 et 124.19 J/mol.K pour les composés Rb_3CuO et Rb_3AgO . D'autre part, la température de Debye diminue lentement avec l'augmentation de la température et augmente rapidement avec l'augmentation de la pression pour les deux matériaux. Enfin, l'entropie augmente avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation de la pression.

Résumé

Les propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermoélectriques et thermodynamiques des composés antipérovskites Rb_3AgO et Rb_3CuO ont été étudiées à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code wien2k. L'analyse des propriétés structurales et élastiques de ces composés antipérovskites ont été réalisées avec l'approximation du gradient généralisée développée par Perdew - Burke - Ernzerhof (GGA-PBE). Les résultats trouvés des constantes élastiques vérifient les conditions de stabilité mécanique dans la structures cubique et que ces matériaux sont élastiquement anisotropes. Les propriétés électroniques et thermoélectriques ont été calculées à l'aide de l'approximation GGA-PBE + TBmBJ. Dans tous les calculs la correction du couplage spin-orbite est testée et révèle son effet insignifiant sur les propriétés électroniques et les propriétés associées. Ces matériaux se révèlent être des semiconducteurs à bande interdite étroite indirecte et présentent de bonnes performances thermoélectriques avec un facteur de mérite $ZTe \sim 1$. D'autre part, l'étude sur la dispersion des phonons et l'énergie de formation indiquent la possible synthèse de ces matériaux. Les propriétés thermodynamiques ont aussi été calculées en utilisant le code Gibbs. En l'absence d'autres résultats théoriques et expérimentaux, ce travail est considéré comme une première prédiction.

Mots-clés : anti-pérovskites Rb_3AgO et Rb_3CuO , DFT, FP-LAPW, GGA-PBE, couplage spin-orbite , l'énergie de formation

Abstract

The Structural, elastic and electronic and thermoelectric properties of anti-perovskites Rb_3AgO and Rb_3CuO compounds have been investigated using the full potential linearised augmented plane waves (FP-LAPW) method based on the density functional theory (DFT) implemented in the wien2k code. The analysis of the structural and elastic properties of Rb_3AgO and Rb_3CuO antiperovskites compounds were performed with mean of the generalized gradient potential approximation developed by Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). The results found from the elastic findings verify the conditions of mechanical stability in the cubic structures and the these materials are elastically anisotropic. The electronic and thermoelectric properties have been calculated using the GGA-PBE +TBmBJ approximation. In all calculations the spin-orbit coupling correction is tested which revealed it insignificant effect on the electronic properties and the related properties. These materials are found to be indirect narrow band gap semiconductors and exhibit good thermoelectric performance with a figure of merit $ZTe \sim 1$. On the other hand, investigation of the phonon dispersion and the formation energy indicate the possible synthesize of these materials. In the absence of other theoretical and experimental results for Rb_3AgO and Rb_3CuO , this work is considered as a first prediction.

Keywords : anti-pérovskites Rb_3AgO and Rb_3CuO , DFT, FP-LAPW, GGA-PBE, spin-orbit coupling , formation energy

الملخص:

في عملنا هذا قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، المرونية، الإلكترونية، الكهروحرارية والحرارية لمركبات البيروفسكايت العكسي المكعبة Rb_3CuO و Rb_3AgO باستخدام طريقة الموجات المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكلي (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام برنامج Wien2k باستعمال تقريب GGA-PBE لحساب الخصائص البنيوية والمرونية. حيث أظهرت النتائج أن هذه المركبات تحقق شروط الاستقرار للبنية المكعبة وغير متمائل المناحي. كما قمنا بحساب الخواص الإلكترونية والكهروحرارية باستخدام تقريب GGA-PBE+TB-mbJ حيث أظهرت النتائج المتحصل عليها أن هذه المركبات هي عبارة عن أشباه نواقل ذات فجوة طاوقية ضيقة غير مباشرة. ومن ناحية أخرى، تشير دراسة الفونون وطاقة التكوين إلى إمكانية تصنيع هذه المواد تم حساب الخواص الحرارية أيضًا باستخدام برنامج Gibbs. وفي غياب نتائج نظرية وتجريبية أخرى، يعتبر هذا العمل بمثابة دراسة نظرية الأولية.

كلمات مفتاحية: البيروفسكايت، Rb_3CuO و Rb_3AgO ، DFT، FP-LAPW، GGA-PBE، طاقة التكوين.