

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

و البحث العلمي وزارة التعليم العالي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA  
Stambouli



جامعة مصطفى اسطمبولي  
معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

Laboratoire de physique quantique de la matière et modélisations mathématiques : LPQ3M

**THESE de DOCTORAT de 3<sup>ème</sup> cycle**

**Spécialité: Matériaux pour les énergies nouvelles**

**Présentée par: SI ZIANI Nacera**

**Intitulé :**

**Optimisation des propriétés physico-chimiques des  
chalcopyrites en vue de l'obtention d'un haut rendement  
thermoélectrique**

**Soutenue le 30/06/2021.**

**Devant le jury :**

<b>Président</b>	<b>BENTATA Samir</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Mascara</b>
<b>Examineur</b>	<b>BALTACH Hadj</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Mascara</b>
<b>Examineur</b>	<b>DJAFRI Taieb</b>	<b>MCA</b>	<b>Université de Saida</b>
<b>Encadreur</b>	<b>BELFEDAL Abdelkader</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Mascara</b>
<b>Co-Encadreur</b>	<b>BOUHANI-BENZIANE</b>	<b>MCB</b>	<b>Université de chlef</b>
	<b>Hamida</b>		

**Année Universitaire: 2020/2021**

# *Remerciement*

Le présent travail a été effectué au « Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et Modélisations Mathématiques » à l'université MUSTAPHA Stambouli de Mascara, faculté des sciences exactes département de Physique.

Je tiens à remercier le Pr. **A. Belfedal** pour son encadrement et sa contribution, j'ai appris de lui d'aller toujours du concret vers l'abstrait et du simple vers le complexe, pour tout ce qu'il a fait pour moi, et pour ses conseils précieux le long de ma formation. Je réserve une reconnaissance particulière au Pr. **M. Sahnoun**, Dr. **T.Seddik** et **Dr. H. Bouhani Benziane** qui m'ont donné le goût du travail, son esprit critique et leurs précieux conseils m'ont aidé dans l'interprétation des résultats et dans la rédaction de cette thèse.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à Pr **S. Bentata** Recteur de l'université de Mascara qui m'a honorée en acceptant d'être président de ce jury.

Je remercie aussi très vivement Pr **H. Baltach**; professeur à l'université de Mascara, M<sup>r</sup> **T. Djafri** maître de conférence (A) à l'université de Saida, pour avoir accepté d'examiner mon travail, afin de l'enrichir par leurs précieux conseils et d'apporter les critiques nécessaires à la mise en forme finale de cette thèse.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à tous les formateurs ayant contribué à mon parcours avec ma profonde reconnaissance, pour leurs conseils, leurs encouragements et leurs qualités humaines leurs compétences ainsi que leurs expériences dans le domaine qui m'ont été d'une grande utilité.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à ma famille pour sa sacrifice et soutien inestimables.

# *Dédicace*

*À mon père et ma mère.*

*À mon mari et ma petite princesse « Roua »*

*À toute ma famille et tous mes collègues et mes amis*

*À tous ceux qui m'ont aidé pour l'élaboration de cette thèse*

***Nacera SI ZIANI***

# *Sommaire*

Liste des figures.	vii
Liste des tableaux.	xii
Nomenclature.	xiii
Introduction générale.	01

## *Chapitre I*

### *Généralités sur les chalcopyrites*

<b>I.1</b>	Introduction.	05
<b>I.2</b>	Les matériaux chalcopyrites	06
<b>I.3</b>	Structure des matériaux chalcopyrites	08
<b>I.4</b>	Les différents types des matériaux chalcopyrites	09
<b>I.4.1</b>	Les chalcopyrites pures	09
<b>I.4.1.1</b>	Structure des composés chalcopyrites pures	09
<b>I.4.1.2</b>	Propriétés électroniques des composés chalcopyrites pures	11
<b>I.4.1.3</b>	Propriétés optiques des composés chalcopyrites pures	12
<b>I.4.1.4</b>	Propriétés thermoélectriques des composés chalcopyrites pures	13
<b>I.4.2</b>	Les chalcopyrites défauts	13
<b>I.4.2.1</b>	Structure des composés chalcopyrites défauts	15
<b>I.4.2.2</b>	Propriétés électroniques des composés chalcopyrites défauts	16
<b>I.4.2.3</b>	Propriétés optiques des composés chalcopyrites défauts	16
<b>I.4.2.4</b>	Propriétés thermoélectriques des composés chalcopyrites défauts	17
<b>I.4.3</b>	Les chalcopyrites dopées	18
<b>I.4.3.1</b>	Structure des composés chalcopyrites dopées	18
<b>I.4.3.2</b>	Propriétés électroniques des composés chalcopyrites dopées	19
<b>I.4.3.3</b>	Propriétés thermoélectriques des chalcopyrites dopées	19
<b>I.5</b>	Les applications des composés chalcopyrites	20
<b>I.6</b>	Importance des composés chalcopyrites	20
<b>I.7</b>	Conclusion	21
	Références bibliographie	

## *Chapitre II*

### *La thermoélectricité*

<b>II.1</b>	Introduction.	27
<b>II.2</b>	Historiques	28
<b>II.3</b>	Équations fondamentales de la thermoélectricité	32
<b>II.4</b>	Principes de la conversion d'énergie par effet thermoélectrique	32
<b>II.5</b>	Le facteur de mérite ZT	34
<b>II.6</b>	Application de la thermoélectricité	37
<b>II.6.1</b>	Application en mode « génération de courant »	37
<b>II.6.2</b>	Application en mode « réfrigération »	38
<b>II.7</b>	Les matériaux thermoélectriques	39
<b>II.7.1</b>	Les matériaux pour les basses températures ( $T < 200\text{K}$ )	40
<b>II.7.2</b>	Matériaux pour une température ambiante	40
<b>II.7.3</b>	Matériaux pour une température moyenne	40
<b>II.7.3.1</b>	Les composés à base de tellure de plomb	40
<b>II.7.3.2</b>	Les composés à base de tellure-antimoine-germanium-argent dits TAGS	40
<b>II.7.4</b>	Matériaux pour les hautes températures	42
<b>II.8.</b>	Nouveaux matériaux	42
<b>II.8.1</b>	Les skutterudites	42
<b>II.8.2</b>	Les clathrates	44
<b>II.8.3</b>	Les oxydes	45
<b>II.8.4</b>	Les semi-Heuslers	46
<b>II.8.5</b>	Les chalcopyrites	46
<b>II.9</b>	Conclusion	47
	Références bibliographiques	

## *Chapitre III*

### *Méthodes de calculs*

<b>III.1</b>	Introduction.	55
<b>III.2</b>	L'équation de Schrödinger	55
<b>III.2.1</b>	L'approximation de Born – Oppenheimer	56
<b>III.2.2</b>	L'approximation de Hartree-Fock	57

<b>III.3</b>	Fondement de la DFT	58
<b>III.4</b>	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	59
<b>III.5</b>	Equations de Kohn et Sham	60
<b>III.5.1</b>	Traitement de l'échange et de corrélation	61
<b>III.5.1.1</b>	L'approximation de la densité locale (LDA)	61
<b>III.5.1.2</b>	L'approximation du gradient générale (GGA)	62
<b>III.5.1.3</b>	Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	63
<b>III.6</b>	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	64
<b>III.6.1</b>	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	64
<b>III.6.2</b>	Principe de la méthode LAPW	67
<b>III.7</b>	Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )	68
<b>III.8</b>	Développement en orbitales locales	69
<b>III.8.1</b>	La méthode linéaire des ondes planes augmentées avec orbitales locales (Local Orbitals ou LAPW+Lo)	69
<b>III.8.2</b>	La méthode APW+lo	69
<b>III.9</b>	Le concept de la méthode FP-LAPW	72
<b>III.10</b>	Le code Wien2k	72
<b>III.11</b>	Conclusion	75
	Références bibliographiques	

## *Chapitre IV*

### *Investigation théorique des propriétés électroniques et thermoélectriques des chalcopyrites $BeSiPn_2$ , $ZnSiPn_2$ et $CdSiPn_2$ ( $Pn=P, As$ ).*

<b>IV.1</b>	Introduction.	81
<b>IV.2</b>	Tests de convergence pour $BeSiPn_2$ , $ZnSiPn_2$ et $CdSiPn_2$ ( $Pn = P$ and $As$ ).	82
<b>IV.2.1</b>	Optimisation de l'énergie de séparation	82
<b>IV.2.2</b>	Optimisation de $R_{mt} * K_{max}$	82
<b>IV.2.3</b>	Optimisation du nombre de Points K	84
<b>IV.2.4</b>	Optimisation de $G_{max}$	86
<b>IV.3</b>	Propriétés structurales	88
<b>IV.4</b>	Propriétés électroniques	95

<b>IV.4.1</b>	Structure de bande	95
<b>IV.4.2</b>	La densité électronique	97
<b>IV.5</b>	Propriétés thermoélectriques	99
<b>IV.6</b>	Conclusion	124
	References bibliographies	
	Conclusion générale	128

## *Liste des figures*

<b>I.1</b>	La structure cristalline de $\text{CuFeS}_2$	06
<b>I.2</b>	Portion de tableau périodique montre les deux familles de semi-conducteur en phase chalcopyrite	07
<b>I.3</b>	La structure Zink-Blend ( $\text{ZnS}$ )	08
<b>I.4</b>	Une cellule élémentaire « a » de la chalcopyrite défaut $\text{CuInSe}_2$ et sa substitution par le Li « b »	14
<b>I.5</b>	Structure cristalline de chalcopyrite dopée $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$	18
<b>II.1</b>	Schéma de principe de l'effet Seebeck	28
<b>II.2</b>	Diffusion de porteurs de charge par L'effet Seebeck	29
<b>II.3</b>	Schéma de principe de l'effet Peltier	30
<b>II.4(a,b,c,d)</b>	L'effet Peltier : (a) et (d) dégagement de chaleur, (b) et (c) absorption de chaleur, selon le sens du courant. Le coefficient de Peltier d'un couple est mesurable	30
<b>II.5</b>	Schéma d'un Thermocouple	33
<b>II.6</b>	Module connecté en série électriquement et en parallèle thermiquement	33
<b>II.7</b>	Génération d'électricité (effet Seebeck) et réfrigération (effet Peltier)	39
<b>II.8</b>	Performances des matériaux conventionnels en fonction de la température	40
<b>II.9</b>	Structure cristalline des Skutterudites	43
<b>II.10</b>	Prototype de générateur thermoélectrique destiné à remplacer les générateurs à base de Si-Ge pour les futures missions spatiales. Il s'agit de branches segmentées. La partie au contact de la source froide est constituée de matériaux conventionnels alors que la partie au contact de la source chaude est réalisée à l'aide de skutterudites	44
<b>II.11</b>	Matériaux thermoélectriques de structure complexe : (a) clathrate type I ( $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ) et (b) clathrate type II	45
<b>III.1</b>	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques: sphères $\alpha$ et $\beta$ de rayons muffn-tin $R_\alpha$ et $R_\beta$ , respectivement	65
<b>III.2</b>	Le code Wien2k	74
<b>IV.1(a)</b>	La convergence d'énergie en fonction de $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$ du composés <b><math>\text{BeSiPn}_2</math> (Pn= P, As).</b>	83



IV.1(b)	La convergence d'énergie en fonction de $R_{mt} * K_{max}$ du composés <b>ZnSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As)</b> .	83
IV.1(c)	La convergence d'énergie en fonction de $R_{mt} * K_{max}$ du composés <b>CdSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As)</b> .	84
IV.2(a)	La convergence d'énergie en fonction de points <b>K</b> du composés <b>BeSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As)</b> .	85
IV.2(b)	La convergence d'énergie en fonction de points <b>K</b> du composés <b>ZnSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As)</b> .	85
IV.2(c)	La convergence d'énergie en fonction de points <b>K</b> du composés <b>CdSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As)</b> .	86
IV.3(a)	La convergence d'énergie en fonction de <b>Gmax</b> du composés <b>BeSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As)</b> .	87
IV.3(b)	La convergence d'énergie en fonction de <b>Gmax</b> du composés <b>ZnSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As)</b> .	87
IV.3(c)	La convergence d'énergie en fonction de <b>Gmax</b> du composés <b>CdSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As)</b> .	88
IV.4	. La structure cristalline des chalcopyrites <b>BeSiPn<sub>2</sub></b> , <b>ZnSiPn<sub>2</sub></b> et <b>CdSiPn<sub>2</sub></b> ( <b>Pn= P, As</b> ) en utilisant XCrySDen	89
IV.5(a)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composé <b>BeSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As)</b> .	90
IV.5(b)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composé <b>ZnSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As)</b> .	90
IV.5(c)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composé <b>CdSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As)</b> .	91
IV.6(a)	La variation de l'énergie totale en fonction du <b>c/a</b> pour <b>BeSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As)</b>	91
IV.6(b)	La variation de l'énergie totale en fonction du <b>c/a</b> pour <b>ZnSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As)</b>	92
IV.6(c)	La variation de l'énergie totale en fonction du <b>c/a</b> pour <b>CdSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As)</b>	92
IV.7(a)	Structures de bande de <b>BeSiPn<sub>2</sub> (Pn= P, As)</b> obtenues par les approximations PBE-GGA et GGA-TB-mBJ.	96
IV.7(b)	Structures de bande de <b>ZnSiPn<sub>2</sub> (Pn= P, As)</b> obtenues à travers les approximations PBE-GGA et GGA-TB-mBJ.	96
IV.7(c)	Structures de bande de <b>CdSiPn<sub>2</sub> (Pn= P, As)</b> obtenues à travers les approximations PBE-GGA et GGA-TB-mBJ.	97

<b>IV.8(a)</b>	La densité d'états totale et partielle de <b>BeSiPn<sub>2</sub></b> ( <b>Pn= P, As</b> ) en utilisant l'approche GGA-TB-mBJ.	98
<b>IV.8(b)</b>	La densité d'états totale et partielle de <b>ZnSiPn<sub>2</sub></b> ( <b>Pn= P, As</b> ) en utilisant l'approche GGA-TB-mBJ.	98
<b>IV.8(c)</b>	La densité d'états totale et partielle de <b>CdSiPn<sub>2</sub></b> ( <b>Pn= P, As</b> ) en utilisant l'approche GGA-TB-mBJ.	99
<b>IV.9(a,b)</b>	La variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>BeSiP<sub>2</sub></b> .	101
<b>IV.10(a,b)</b>	La variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>BeSiAs<sub>2</sub></b> .	102
<b>IV.11(a,b)</b>	La variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>ZnSiP<sub>2</sub></b> .	102
<b>IV.12(a,b)</b>	La variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>ZnSiAs<sub>2</sub></b> .	103
<b>IV.13(a,b)</b>	La variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>CdSiP<sub>2</sub></b> .	103
<b>IV.14(a,b)</b>	La variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>CdSiAs<sub>2</sub></b> .	104
<b>IV.15(a,b)</b>	La variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>BeSiP<sub>2</sub></b>	105
<b>IV.16(a,b)</b>	La variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>BeSiAs<sub>2</sub></b>	105
<b>IV.17(a,b)</b>	La variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>ZnSiP<sub>2</sub></b>	106
<b>IV.18(a,b)</b>	La variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>ZnSiAs<sub>2</sub></b>	106
<b>IV.19(a,b)</b>	La variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>CdSiP<sub>2</sub></b>	107
<b>IV.20(a,b)</b>	La variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>CdSiAs<sub>2</sub></b>	107
<b>IV.21(a,b)</b>	La variation de la conductivité thermique électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>BeSiP<sub>2</sub></b>	108
<b>IV.22(a,b)</b>	La variation de la conductivité thermique électrique en fonction de la	109

	concentration des porteurs de charge du composé <b>BeSiAs<sub>2</sub></b>	
<b>IV.23(a,b)</b>	La variation de la conductivité thermique électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>ZnSiP<sub>2</sub></b>	109
<b>IV.24(a,b)</b>	La variation de la conductivité thermique électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>ZnSiAs<sub>2</sub></b>	110
<b>IV.25(a,b)</b>	La variation de la conductivité thermique électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>CdSiP<sub>2</sub></b>	110
<b>IV.26(a,b)</b>	La variation de la conductivité thermique électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>CdSiAs<sub>2</sub></b>	111
<b>IV.27(a,b)</b>	La variation du facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>BeSiP<sub>2</sub></b>	112
<b>IV.28(a,b)</b>	La variation du facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>BeSiAs<sub>2</sub></b>	112
<b>IV.29(a,b)</b>	La variation du facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>ZnSiP<sub>2</sub></b>	113
<b>IV.30(a,b)</b>	La variation du facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>ZnSiAs<sub>2</sub></b>	113
<b>IV.31(a,b)</b>	La variation du facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>CdSiP<sub>2</sub></b>	114
<b>IV.32(a,b)</b>	La variation du facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé <b>CdSiAs<sub>2</sub></b>	114
<b>IV.33</b>	La variation de coefficient de Seebeck à la concentration de trous / électrons pour <b>BeSiPn<sub>2</sub> (Pn = P et As)</b> en fonction de la température.	115
<b>IV.34</b>	La variation de coefficient de Seebeck à la concentration de trous / électrons pour <b>ZnSiPn<sub>2</sub> (Pn = P et As)</b> en fonction de la température.	116
<b>IV.35</b>	La variation de coefficient de Seebeck à la concentration de trous / électrons pour <b>CdSiPn<sub>2</sub> (Pn = P et As)</b> en fonction de la température.	116
<b>IV.36</b>	Variation du conductivité électrique en fonction de la température des composés <b>BeSiPn<sub>2</sub>(Pn=P, As)</b> .	117
<b>IV.37</b>	Variation du conductivité électrique en fonction de la température des composés <b>ZnSiPn<sub>2</sub>(Pn=P, As)</b> .	118
<b>IV.38</b>	Variation du conductivité électrique en fonction de la température des composés <b>CdSiPn<sub>2</sub>(Pn=P, As)</b> .	118

<b>IV.39</b>	Variation du conductivité thermique électronique en fonction de la température des composés <b>BeSiPn<sub>2</sub>(Pn=P, As)</b>	119
<b>IV.40</b>	Variation du conductivité thermique électronique en fonction de la température des composés <b>ZnSiPn<sub>2</sub>(Pn=P, As)</b>	120
<b>IV.41</b>	Variation du conductivité thermique électronique en fonction de la température des composés <b>CdSiPn<sub>2</sub>(Pn=P, As)</b>	121
<b>IV.42</b>	Variation du facteur de mérite électronique en fonction de la température des composés <b>BeSiPn<sub>2</sub>(Pn=P, As)</b> .	122
<b>IV.43</b>	Variation du facteur de mérite électronique en fonction de la température des composés <b>ZnSiPn<sub>2</sub>(Pn=P, As)</b> .	122
<b>IV.44</b>	Variation du facteur de mérite électronique en fonction de la température des composés <b>CdSiPn<sub>2</sub>(Pn=P, As)</b> .	123

## *Liste des tableau*

<b>I.1</b>	La formule chimique des composés ternaire de type I-III-VI <sub>2</sub> et II-IV-V <sub>2</sub> et leur analogue binaire.	07
<b>I.2</b>	Les paramètres du réseau <b>a</b> et <b>c</b> , le paramètre interne <b>u</b> , le module de compressibilité <b>B</b> et sa dérivé <b>B'</b> du quelle que exemples des chalcopyrites pures.	10
<b>I.3</b>	Valeur du gap de quelques matériaux chalcopyrite.	11
<b>I.4</b>	L'indice de réfraction pour quelque ternaires de type chalcopyrites.	13
<b>I.5</b>	les paramètres du réseau <b>a</b> et <b>c</b> , le paramètre interne <b>u</b> , le module de compressibilité <b>B</b> et sa dérivé <b>B'</b> du quelle que exemples des chalcopyrites défauts.	15
<b>I.6</b>	Valeur du gap pour quelques matériaux chalcopyrites défauts.	16
<b>IV.1(a)</b>	Le paramètre du réseau <b>a</b> , le rapport <b>c/a</b> , le paramètre interne ( <b>u</b> ), le module de Compressibilité <b>B</b> et sa dérivé <b>B'</b> , du <b>BeSiPn<sub>2</sub> (Pn= P, As)</b> .	93
<b>IV.1(b)</b>	Le paramètre du réseau <b>a</b> , le rapport <b>c/a</b> , le paramètre interne ( <b>u</b> ), le module de Compressibilité <b>B</b> et sa dérivé <b>B'</b> , du <b>ZnSiPn<sub>2</sub> (Pn= P, As)</b> .	93
<b>IV.1(c)</b>	Le paramètre du réseau <b>a</b> , le rapport <b>c/a</b> , le paramètre interne ( <b>u</b> ), le module de Compressibilité <b>B</b> et sa dérivé <b>B'</b> , du <b>CdSiPn<sub>2</sub> (Pn= P, As)</b> .	94

## *Nomenclature*

<b>a</b>	Constante de réseau
<b>APW</b>	Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave)
<b>Be</b>	Berilium
<b>B</b>	Module de compressibilité
<b>Cd</b>	Cadmium
<b>Zn</b>	Zinc
<b>c</b>	Constante de réseau
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
<b>E<sub>F</sub></b>	Energie de Fermi (Fermi Energy)
<b>FP</b>	Plein potentiel (Full Potential)
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)
<b>H</b>	Opérateur hamiltonien
<b>K</b>	Conductivité thermique
<b>LAPW</b>	Onde plane augmentée et linéarisée (Linearized Augmented Plane Wave)
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)
<b>Lo</b>	Orbitales locales (Local Orbital)
<b>P</b>	Phosphore
<b>S</b>	Coefficient de Seebeck
<b>Si</b>	Silicium
<b>T</b>	Température
<b>TB-mBJ</b>	potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (Potential Becke and Johnson modified by Tran and Blaha)

<b>TE</b>	L'effet Thermoélectrique
<b>T<sub>e</sub></b>	Energie cinétique des électrons
<b>T<sub>n</sub></b>	Energie cinétique des noyaux
<b>V<sub>ee</sub></b>	Energie potentielle de répulsion électron-électron
<b>V<sub>ne</sub></b>	Energie potentielle d'attraction électron-noyau
<b>V<sub>nn</sub></b>	Energie potentielle de répulsion noyau-noyau
<b>V<sub>0</sub></b>	Volume d'équilibre
<b>ZT</b>	Facteur de mérite
<b>Ψ</b>	Fonction d'onde

# *Introduction générale*

Aujourd'hui, le plus grand pourcentage ( $\approx 85\%$ ) [1] d'énergie utilisé dans le monde provient de gisement de combustible fossile (charbon, pétrole, gaz) ou d'uranium, constitués au fil des âges et de l'évolution géologique [2].

Étant donné que la quantité de ces précautions est limitée, la crise successive du pétrole (en 1973) et la forte demande pour ces énergies dans tous les pays du monde a fait pousser les pays industriellement développés de chercher des nouvelles sources d'énergie à long terme [3].

Les chercheurs ont développé une autre forme d'énergie dite « *énergie renouvelable* » ces énergies renouvelables ont toutes l'immense avantage d'être d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes puisqu'elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre, comme  $\text{CO}_2$ .

Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer la production d'électricité d'origine thermique par l'effet thermoélectrique des matériaux qui est l'une des grandes clés de l'avancement de la technologie énergétique. Pour ce but, en n'utilisant pas un matériau unique mais des assemblages de matériaux que l'on appelle « modules thermoélectriques ». C'est la base d'applications de réfrigération et de génération d'électricité, où on peut choisir la famille des composés chalcopyrites.

En effet, pour étudier les propriétés structurales et thermoélectriques des matériaux qui peuvent être utilisés dans les applications thermoélectrique, nous avons utilisé dans cette thèse, la méthode des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-APW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k [4] pour des composés ternaires  $\text{BeSiPn}_2$  ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ),  $\text{ZnSiPn}_2$  ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ) et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ) cristallisants avec la structure tétragonale.

Les résultats obtenus sur ces composés montrent clairement ils ont une bande interdite directe d'environ **1.84 (1.64) eV** pour  $\text{BeSiP}_2(\text{As}_2)$ , **2.07(1.867) eV** pour  $\text{ZnSiP}_2(\text{As}_2)$  et **2.05(1.629) eV** pour  $\text{CdSiP}_2(\text{As}_2)$ , déterminé par l'approche TB-mBJ.



Les calculs des propriétés thermoélectriques montrent que le ZT augmente avec l'augmentation de la température pour tous les composés, et que nos composés **BeSiPn<sub>2</sub>**, **ZnSiPn<sub>2</sub>** et **CdSiPn<sub>2</sub>** (**Pn= P, As**) ont des propriétés thermoélectriques intéressantes lorsqu'ils sont dopés type n ou type p. Ce qui favorisera davantage leurs applications dans le domaine de la thermoélectricité.

Ce manuscrit est organisé en plus d'une introduction générale en quatre chapitres et une conclusion générale qui résume l'essentiel de nos résultats

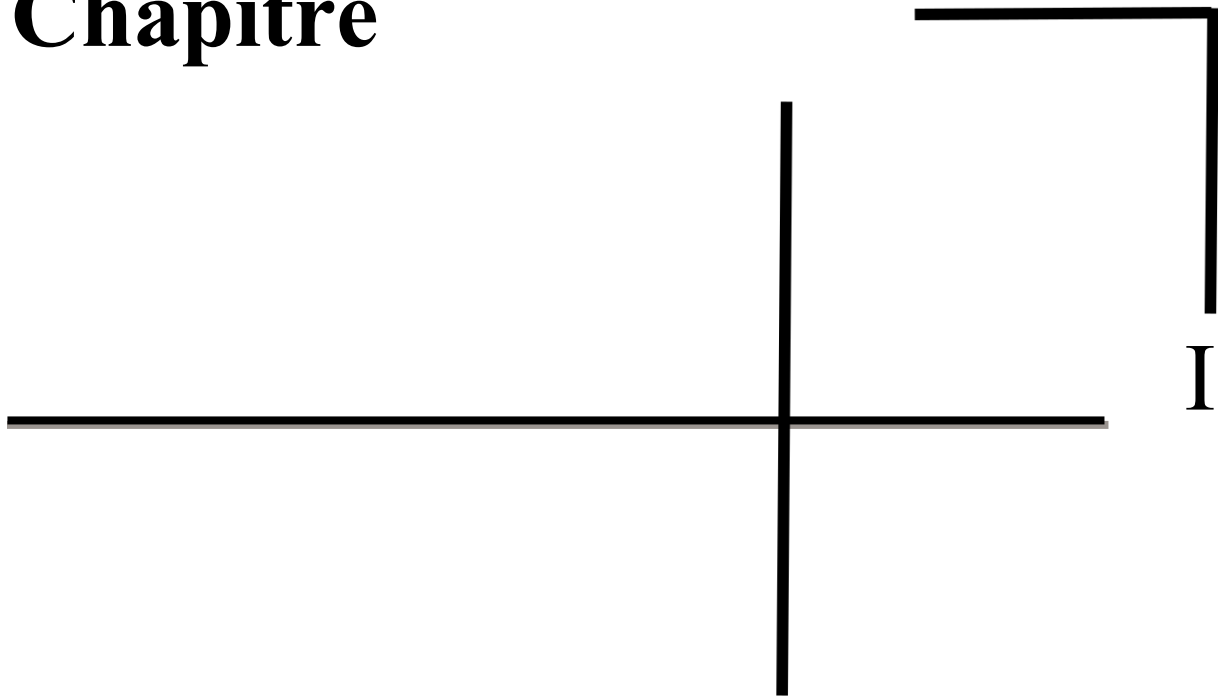
Le premier chapitre représente une description générale sur les structures chalcopyrites et leurs domaines d'application. Dans le deuxième chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le troisième chapitre fait l'objet de la théorie des matériaux thermoélectriques, où nous présentons leurs effets, leurs applications et le principe de conversion.

Dans le quatrième chapitre, nous analysons et nous interprétons les résultats obtenus sur les différentes propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des composés ternaires **BeSiPn<sub>2</sub>** (**Pn= P, As**), **ZnSiPn<sub>2</sub>** (**Pn= P, As**) et **CdSiPn<sub>2</sub>** (**Pn= P, As**). Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale dans laquelle nous résumons brièvement les résultats les plus marquants de ce travail.

### Références bibliographiques

- [1] Laboratoires de Systèmes Energétiques, [www.fifel.ch/includes/asp](http://www.fifel.ch/includes/asp), (2001).
- [2] A. PAGES, L'utilisation des énergies renouvelables pour l'électrification rurale décentralisée des pays en développement, Octobre (2000).
- [3] S-H. Wei, S.Chen and X.G .Gong, Phys. Rev B 75,205209 (2007).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

# Chapitre



## *Généralité sur les Chalcopyrites*

I.1. Introduction

---

I.2. Les matériaux chalcopyrites

I.3. Structure des matériaux chalcopyrites

I.4. Les différents types des matériaux chalcopyrites

I.5. Les applications des composés chalcopyrites

I.6. Importance des composés chalcopyrites

I.7. Conclusion

Références bibliographiques

## I.1. Introduction

Depuis plusieurs années, les composés semi-conducteurs de structure chalcopyrite intéressent les scientifiques à cause de leurs propriétés physico-chimiques [1], et rend ces matériaux très prometteurs pour les applications photovoltaïques: diodes électroluminescentes, et conversion de fréquences [2]. De nombreux travaux scientifiques aussi bien théorique qu'expérimentaux sont effectués dans cette dernière décennie sur ces matériaux, et ont montré l'existence de 240 semi-conducteurs qui se cristallisent en phase chalcopyrite, dont 30 sont réalisés expérimentalement. Ces derniers représentent 12.5% des semi-conducteurs: 7.5 % appartenant à la famille I-III-VI<sub>2</sub> et 5% appartenant à la famille II-IV-V<sub>2</sub> [3].

Dans ce chapitre, nous décrivons brièvement la structure chalcopyrite. Ensuite, nous entamons les propriétés électroniques et optiques de ces matériaux et nous présentons aussi quelques exemples sur leurs applications technologiques.

## I.2. Les matériaux chalcopyrites

L'expression 'chalcopyrite' ou bien le 'cuivre jaune' est lancé à l'origine sur l'espèce et l'opaque minérale de formule «  $\text{CuFeS}_2$  - sulfure de cuivre et de fer » (figure I.1) composée de sulfure double (35 %), de cuivre (34,5 %) et de fer (30,5 %) (décrite par Henckel en 1725)[4, 5].

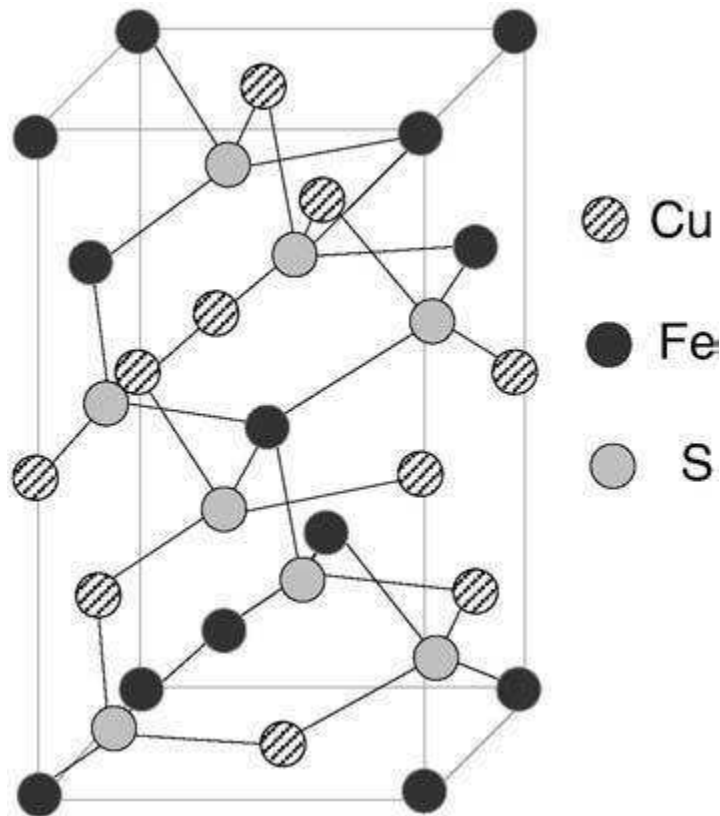


Figure I.1. La structure cristalline de  $\text{CuFeS}_2$  [6].

Ces matériaux sont des semi-conducteurs et ont une formule chimique:  $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$  ( $N=3, 2$ ) [4,7] (Figure I.2) avoir la même structure cristalline tétragonale et appartenant au même groupe d'espace ( $I\bar{4}2d$ ) du  $\text{CuFeS}_2$  avec de nombreuses propriétés physiques intéressantes qui promettent d'être utiles pour les applications de la technologie des semi-conducteurs, d'où l'étude de ces propriétés présente une extension logique à l'étude de leurs plus proches analogues des semi-conducteurs Zinc blende de type  $B^N C^{8-N}$  ( $N=3,2$ ) (tableau I.1) [4,7].

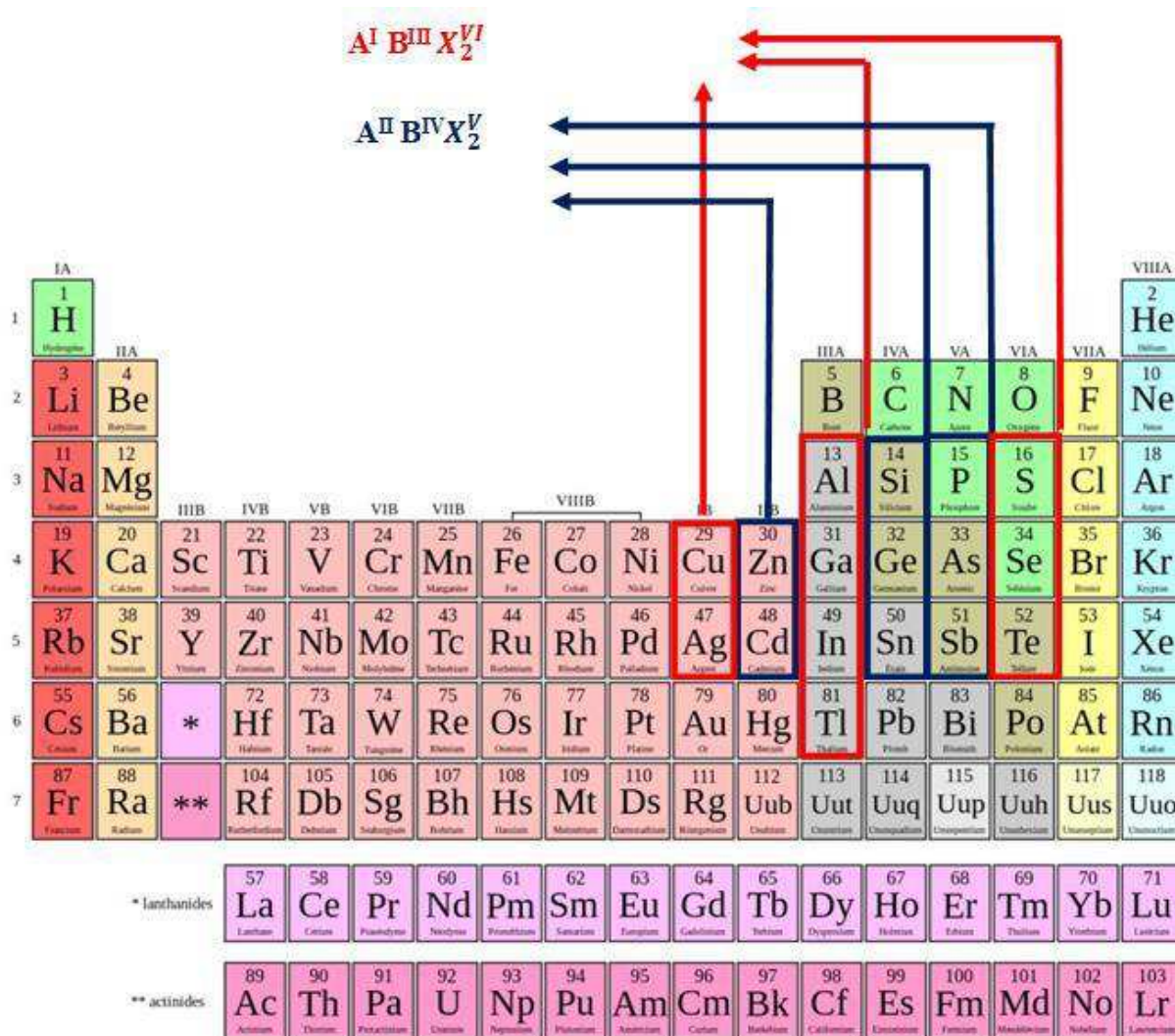


Figure I.2. Portion de tableau périodique montre les deux familles de semi-conducteur en phase chalcopyrite [8].

Tableau I.1. La formule chimique des composés ternaire de type I-III-VI<sub>2</sub> et II-IV-V<sub>2</sub> et leur analogue binaire [7].

	Le composé $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$	L'analogue binaire $B^N C^{8-N}$
N=2	$A^I B^{III} C_2^{VI}$ (I-III-VI <sub>2</sub> )	$B^{II} C^{VI}$ (II-VI)
N=3	$A^{II} B^{IV} C_2^V$ (II-IV-V <sub>2</sub> )	$B^{III} C^V$ (III-V)

### I.3. Structure des matériaux chalcopyrites

Les semi-conducteurs ternaires de type chalcopyrite se cristallisent dans le système cristallin tétragonal, à groupe d'espace ( $I4\bar{2}d$ ). Ils sont constitués de trois éléments : un métal de transition (le cuivre, gallium ...), un élément de la troisième colonne tel que l'indium ou le gallium.... et d'un chalcogène, sélénium ou soufre...etc.

Généralement les chalcopyrites  $ABX_2$  sont composés d'un mélange entre deux structures Zinc-Blende introduit un changement de groupe de symétrie du ( $F-43m$ ) au ( $I4\bar{2}d$ ) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux. En doublant son cube unité le long de l'axe  $z$  qui devient l'axe  $c$  de la structure chalcopyrite. Dans les cristaux chalcopyrites les plus réels, le rapport  $c/a$  est approximativement égal à 2. Pour une structure idéale chalcopyrite  $c=2a$  [4].

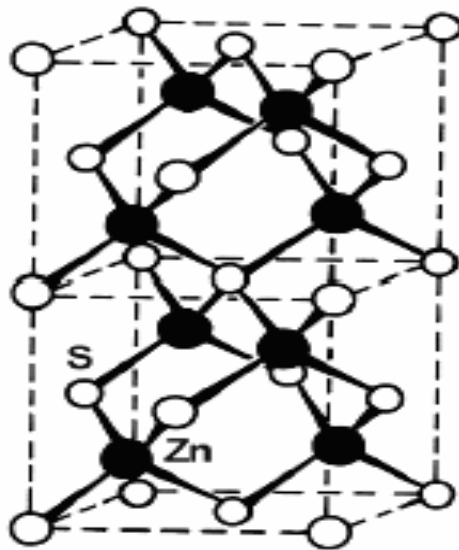


Figure I.3. La structure Zinc-Blend (ZnS)[4].

## I.4. Les différents types des matériaux chalcopyrites

On distingue trois types de ses matériaux citons:

- Les chalcopyrites pures.
- Les chalcopyrites défauts.
- Les chalcopyrites dopées.

### I.4.1. Les chalcopyrites pures

#### I.4.1.1. Structure des composés chalcopyrites pures

Les chalcopyrites pures sont des semi-conducteurs avec les formules générales  $A^I B^{III}C^{VI}_2$  et  $A^{II}B^{IV}C^V_2$  qui se cristallisent dans une structure tétragonale d'où les atomes dans cette maille occupent les positions de Wyckoff suivantes: l'atome du groupe I / II en 4a: (0, 0, 0), l'atome du groupe III / IV à 4c: (0, 0, 0.5) et l'atome du groupe VI / V à 8d: ( $u$ , 0.25, 0.125), d'où le paramètre « $u$ » est le paramètre géométrique de déplacement d'anion est inférieure à 1. Ce paramètre réfère uniquement à position 'x' des anions pour de tels systèmes purs, tandis que les composantes y et z restent les mêmes pour le cas idéal. Pour une structure de type zinc blende (figure I.3) idéale comme le cas de GaAs, chaque anions a quatre cations similaires comme plus proche voisin. Ainsi, les quatre longueurs de liaisons sont égales et la distribution de charge est identique autour de chaque liaison.

Généralement; la structure cristalline des matériaux chalcopyrites peut être obtenue par une superposition de la structure zinc-blende avec deux atomes par chaque maille élémentaire chalcopyrite est quatre fois plus grand que celui de zinc-blende. Nous prenons par exemple le cas de  $CuInS_2$  est un matériau parmi les chalcopyrites pures. Dans sa structure ( $CuInS_2$ ), l'anion C à quatre liaisons deux avec l'atome A et deux liaisons avec B dans chaque cellule chalcopyrite. La présence de deux cations différents dans la structure mène à deux liaisons chimiques différentes A-C et B-C, de longueurs de liaisons différentes. ( $R_{AC} \neq R_{BC}$ ). Par conséquent, la déformation de la maille élémentaire tétragonale est définie par un paramètre  $\eta$  égal à  $c/2a$  ou: c et a correspondent aux paramètres de maille de la cellule tétragonale. Le déplacement d'anion dans la structure  $u$  est défini par:

$$U = \frac{1}{4} + \frac{R_{AC}^2 - R_{BC}^2}{a^2} \quad \text{I.1}$$



## Chapitre I: Généralité sur les chalcopyrites

Dans une cellule tétragonale idéale,  $u=1/4$ . Les longueurs de liaisons peuvent être liées à ces deux paramètres par les relations suivantes [8]:

$$R_{AC} = a \sqrt{u^2 + \frac{1+y^2}{16}} \quad \text{I.2}$$

$$R_{BC} = a \sqrt{\left(u - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1+y^2}{16}} \quad \text{I.3}$$

Le tableau ci-dessous représente les paramètres du réseau  $a$  et  $c$ , le paramètre interne  $u$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivé  $B'$  de quelques exemples chalcopyrites semi-conducteurs purs [8].

**Tableau I.2.** Les paramètres du réseau  $a$  et  $c$ , le paramètre interne  $u$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivé  $B'$  de quelques chalcopyrites purs.

Matériau	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$u(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	$B'$
CuGaSe <sub>2</sub>	5.614 <sup>9</sup>	11.022	0.250	-	-
	5.718 <sup>10</sup>	11.264	0.245	61.24	5.6953
CuInSe <sub>2</sub>	5.718 <sup>9</sup>	11.642	0.226	-	-
	5.865 <sup>10</sup>	11.989	0.222	56.301	3.545
AgAlS <sub>2</sub>	5.72 <sup>11</sup>	10.13	0.265	73.19 <sup>12</sup>	-
	-	-	-	75.2 <sup>13</sup>	-
AgAlSe <sub>2</sub>	5.95 <sup>11</sup>	10.75	0.270	62.15 <sup>12</sup>	-
	-	-	-	62.8 <sup>13</sup>	-
AgAlTe <sub>2</sub>	6.29 <sup>11</sup>	11.83	0.260	56.02 <sup>12</sup>	-
	-	-	-	40.4 <sup>13</sup>	-
AgGaS <sub>2</sub>	2.755 <sup>14</sup>	10.278	-	77.6	4.00
AgGaSe <sub>2</sub>	5.992 <sup>14</sup>	10.886	-	65	4
AgGaTe <sub>2</sub>	6.280 <sup>15</sup>	11.940	-	67.6	-
AgInS <sub>2</sub>	5.807 <sup>16</sup>	11.35	0.261	65	4.72
AgInSe <sub>2</sub>	6.086 <sup>16</sup>	11.80	0.265	54	4.75
ZnSnP <sub>2</sub>	5.65 <sup>17</sup>	11.30	0.230	75.44 <sup>12</sup>	-
	-	-	-	84.2 <sup>18</sup>	-
ZnSnAs <sub>2</sub>	5.85 <sup>18</sup>	11.70	0.236	67.43 <sup>1</sup>	-
	-	-	-	67.0 <sup>16</sup>	-

### I.4.1.2. Propriétés électroniques des composés chalcopyrites pures

Les matériaux chalcopyrite sont des semi-conducteurs bien connus avec une bande interdite d'énergie allant de 1 à 3 eV [19,20]. La nature semi-conductrice de ces matériaux attire la recherche actuelle, car ces matériaux trouvent des applications prometteuses dans les cellules solaires, les détecteurs, les dispositifs optiques non linéaires et bien d'autres [21,22]. L'étude des propriétés électroniques des chalcopyrites présente un intérêt considérable et fournit des informations critiques sur la structure de bande électronique [23]. Le tableau suivant représente les énergies des gaps théoriques et expérimentaux de quelques matériaux chalcopyrites pures.

**Tableau I.3.** Valeur du gap de quelques matériaux chalcopyrites

Matériau	Valeur du gap (eV)
CuGaSe <sub>2</sub>	1.68 <sup>24</sup>
CuInSe <sub>2</sub>	1.04 <sup>25,26,27</sup>
AgAlS <sub>2</sub>	3.13 <sup>25,26</sup>
AgAlSe <sub>2</sub>	2.55 <sup>25,26</sup>
AgAlTe <sub>2</sub>	2.27 <sup>25,26</sup>
AgInS <sub>2</sub>	1.87 <sup>25,26,27</sup>
AgInSe <sub>2</sub>	1.24 <sup>25,26,27</sup>
ZnSnP <sub>2</sub>	0.95 <sup>25,26</sup>
ZnSnAs <sub>2</sub>	0.5112 <sup>25,26</sup>

### I.4.1.3. Propriétés optiques des composés chalcopyrites pures

Parmi les matériaux chalcopyrites,  $\text{AgInS}_2$  et  $\text{AgInSe}_2$  sont des excellents matériaux cristallins transparents à mi-IR car ils sont transparents aux photons à faibles énergies montrant une valeur nulle du coefficient d'absorption dans cette région. L'étude de la conductivité optique de ces deux composés montre que ces derniers présentent une photoconductivité maximale située dans la région UV du spectre électromagnétique [28]. D'autre part, le  $\text{AgGaS}_2$  est transparent dans l'infrarouge lointain pour les longueurs d'onde variant de 0,45 à 13  $\mu\text{m}$ . Bien que le  $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2$  et  $\text{AgGaTe}_2$  montrent une forte réflexion dans la gamme d'énergie 7-20eV. et pour des longueur d'onde infinie, ces derniers atteintes les valeurs 0,17, 0,2 et 0,25 pour  $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2$  et  $\text{AgGaTe}_2$ , le coefficient d'extinction ( $k$ ) est également nul pour ces composants [29]. Par ailleurs, A.A. Lavrentyev et *al.* [30] ont montré que le coefficient d'absorption de  $\text{LiGaSe}_2$  augmente impétueusement pour des énergies de photons supérieures à 3,4 eV et que la région de forte absorption s'étend jusqu'à environ 21.5 eV. Les valeurs maximales de l'indice de réfraction calculé  $n(\omega)$  de  $\text{LiGaSe}_2$  obtenues pour des énergies de photons allant d'environ 1 à 7 eV avec diverses petites particularités de structure fine émergeant à des énergies plus élevées. Ces propriétés optiques ont rendu le matériau très utile pour la seconde génération harmonique et comme une paramétrique oscillateur optique [31].

**Tableau I.4.** L'indice de réfraction pour quelque ternaires de type chalcopyrites.

Les composés	Indice de réfraction
$\text{CuGaS}_2$	2.437 <sup>32</sup>
$\text{CuGaSe}_2$	2.692 <sup>33</sup>
$\text{CuInS}_2$	2.532 <sup>32</sup>
$\text{AgGaS}_2$	2.349 <sup>32</sup>
$\text{AgGaSe}_2$	2.592 <sup>33</sup>
$\text{AgInSe}_2$	2.623 <sup>33</sup>
$\text{AgInTe}_2$	2.777 <sup>34</sup>

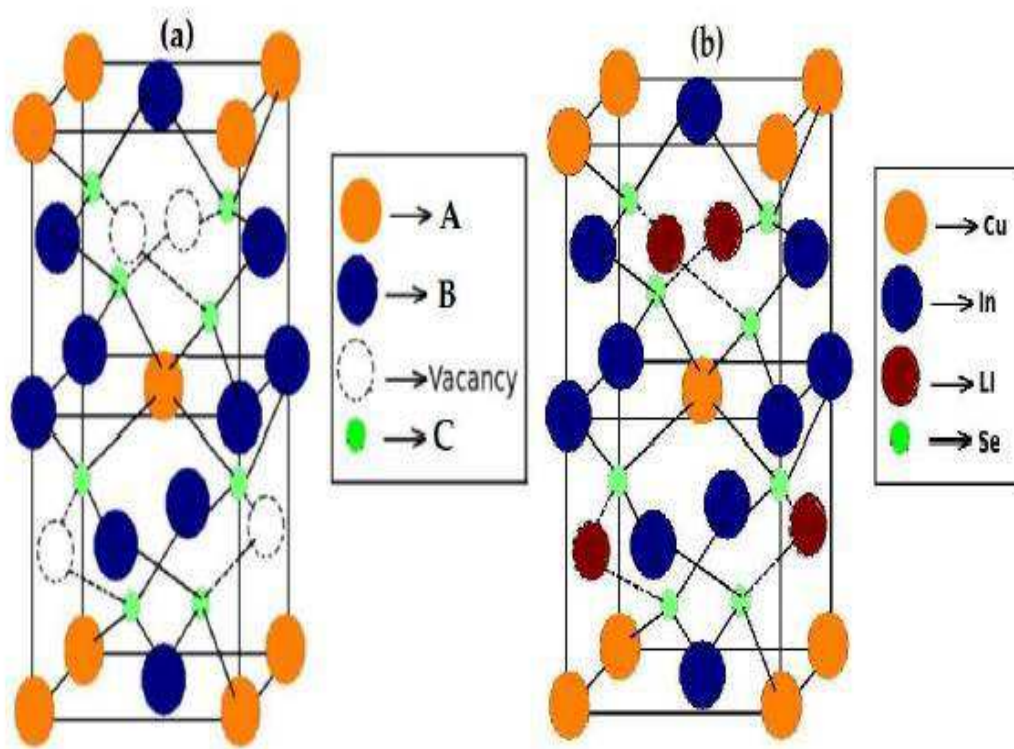
### I.4.1.4. Propriétés thermoélectriques des composés chalcopyrites pures

Les matériaux thermoélectriques ont attiré une grande attention en raison des applications potentielles dans le pompage de chaleur et la production d'électricité [35,36]. La performance des matériaux thermoélectriques est déterminée par le facteur thermoélectrique unidimensionnel  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$  d'où  $\alpha$  est le coefficient Seebeck,  $\sigma$  est la conductivité électrique,  $T$  est la température et  $\kappa$  est la conductivité thermique. La stratégie de maximisation de  $ZT$  consiste à obtenir un facteur de puissance élevé ( $\alpha^2 \sigma$ ) ainsi qu'une faible conductivité thermique [37]. La chalcopyrite  $\text{CuGaTe}_2$  à base de Cu a montré une valeur de facteur de mérite d'environ 1.4 à partir d'une étude expérimentale [22]. En effet, des études théoriques des propriétés thermoélectriques dépendant de la concentration et de la température ont également trouvé un  $ZT$  de 1.69 obtenu pour une température de 950 K et pour une concentration de trous de  $3.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [38]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux déduits expérimentalement confirmant que  $\text{CuGaTe}_2$  est un matériau prometteur pour les applications thermoélectriques à haute température [22]. Une autre famille aussi de composés à structure de type diamant, tels que  $\text{CuInTe}_2$  et  $\text{CuGaTe}_2$  [39-41], est apparue comme des matériaux thermoélectriques prometteurs ces dernières années comme le  $\text{AgGaTe}_2$  qui montre un facteur de mérite de 0.8 à une température de 850 K. D'un autre côté, le  $\text{CuFeS}_2$  présente un coefficient Seebeck de  $480 \mu\text{V} / \text{K}$  et pour une concentration de porteur de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à température ambiante comme reporté dans les travaux [42]. Ces résultats montrent que  $\text{CuFeS}_2$  est un bon semi-conducteur dans la gamme des matériaux fortement dopés, et ceux-ci sont particulièrement adaptés aux matériaux thermoélectriques avancés.

### I.4.2. Les chalcopyrites défauts

Dans une chalcopyrite défaut, il y a 50% de lacune dans un type de cation par rapport à la chalcopyrite pure [43, 44], lorsque la substitution de 50% est introduite à la place de l'un de ces cations, on trouve trois types de cations dans une cellule. Généralement, dans cette chalcopyrites défaut ou bien substituées, les lacunes / atomes substitués sont occupés de telle manière que le cristal conserve la périodicité. Dans ce cas, ces systèmes sont des composés à défauts ordonnés [45]. Dans une cellule élémentaire, on trouve deux atomes A à la position 2a (0, 0, 0), deux lacunes / substitués, quatre B et huit C. dans telle système tétragonale  $\text{AB}_2\text{C}_4$ , les atomes

occupent les positions de Wyckoff suivantes: l'atome A sur site 2a (0 0 0), B1 sur site 2b (0, 0, 0.5), B2 sur site 2d (0, 0.5, 0.75), lacune / substitué sur site 2c (0, 0.5, 0.25) et C sur site 8g (ux uy uz) d'où «ux», «uy» et «uz» sont des paramètres de déplacement d'anions le long de trois axes. Dans le cas où les lacunes sont créées à la place des cations B, les positions des atomes dans une structure  $A_2BC_4$  sont (en notation Wyckoff): 2a pour l'atome A1, 2d pour l'atome 2d, 2b pour l'atome B, 2c pour lacune/la substitution et 8g pour l'atome C, l'espace de groupe de chalcopyrites défaut ou bien substitué est  $\bar{1}4 (S_4^2)$ . Une cellule élémentaire avec  $\eta = 1$ , ux, uy et uz égal à 0.25, 0.25 et 0.125 respectivement est appelé le cas idéal. L'anion se déplace le long des trois directions à la fois dans la chalcopyrite défaut et substituée. Par contre, dans la chalcopyrite pure, elle se déplace uniquement suivant la direction x [46]. Cela est dû à la réduction dans la symétrie de ces systèmes. Par conséquent, toutes les longueurs de liaison cations-anion sont équivalentes. Nous prenons comme exemple d'un matériau chalcopyrite défaut le  $CuInSe_2$  présenté sur la figure I.4 « a » et sa substitution par le Li figure I.4 « b ».



**Figure I.6.** Une cellule élémentaire « a » de la chalcopyrite défaut  $CuInSe_2$  et sa substitution par le Li « b » [46].

**I.4.2.1. Structure des composés chalcopyrites défauts**

La plupart des structures chalcopyrites défauts sont définies par la formule chimique  $A^{II}B^{III}_2C^{IV}_4$  [47], ou bien  $A_{m-3}B_{m+1}X_{2m}$  [48]. Ces structures sont proches de la structure chalcopyrite. Le tableau ci-dessous (I.5) représente les paramètres du réseau a et c, le paramètre interne u, le module de compressibilité B et sa dérivé B' de quelques exemples chalcopyrites semi conducteurs défauts.

**Tableau I.5.** Les paramètres du réseau a et c, le paramètre interne u, le module de compressibilité B et sa dérivé B' de quelque exemples chalcopyrites défauts.

Matériau	a(Å)	c(Å)	u(Å)	B(GPa)	B'
CdAl <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	5.7474 <sup>49</sup>	10.755	-	59.854	4.2444
	5.67 <sup>47</sup>	10.5462	-	40.1	31.479
	5.86 <sup>47</sup>	10.8996	-	5.395	5.143
CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	5.644 <sup>50</sup>	10.347	-	58.44	-
	5.56 <sup>51</sup>	10.00	-	64	-
CdGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	5.881 <sup>50</sup>	10.782	-	36.13	-
	5.73 <sup>51</sup>	10.70	-	41.0	-
CdIn <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	6.355 <sup>52</sup>	12.730	1.001	29.87	-
	6.22 <sup>51</sup>	12.46	-	30.49	-
ZnGa <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	6.028 <sup>53</sup>	12.02	-	29.6	4.5
	5.922 <sup>54</sup>	11.809	-	40	4.0
HgGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	5.693 <sup>55</sup>	10.826	-	-	-
	5.711 <sup>56</sup>	10.814	-	-	-
CuIn <sub>5</sub> Te <sub>8</sub>	3.1576 <sup>57</sup>	12.3241	-	-	-

### I.4.2.2. Propriétés électroniques des composés chalcopyrites défauts

L'étude des propriétés électroniques des matériaux chalcopyrites est une étape importante qui fournit des informations critiques sur la structure de bande électronique. Le tableau suivant (I.6) regroupe les énergies des gaps de quelques matériaux chalcopyrites défauts.

**Tableau I.6.** Valeur du gap pour quelques matériaux chalcopyrites défauts

Matériau	Valeur du gap (eV)
CdAl <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	2.927 <sup>49</sup> 3.07 <sup>58</sup>
CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	2.118 <sup>50</sup> 3.4 <sup>58,59,60</sup>
CdGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	1.467 <sup>50</sup> 2.27 <sup>58,59,60</sup>
CdIn <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	1.03 <sup>52</sup>
ZnGa <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	0.95 <sup>53</sup> 1.61 <sup>61</sup>
HgGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	1.14 <sup>55</sup>
CuIn <sub>5</sub> Te <sub>8</sub>	0.94 <sup>57</sup>

### I.4.2.3. Propriétés optiques des composés chalcopyrites défauts

L'interaction entre la lumière et la matière se traduit par différents phénomènes : l'absorption, la transmission, la réflexion, et la diffusion ou l'émission. Ces propriétés dépendent fortement de l'énergie. L'étude des propriétés optiques des solides est un outil très puissant pour comprendre les propriétés optoélectroniques des matériaux, car la dépendance énergétique des propriétés optiques est liée à la structure des bandes.

La valeur de la partie réelle de la fonction diélectrique à une énergie nulle  $\epsilon_1(0)$  représente la réponse d'un matériau diélectrique à un champ électrique statique, et le passage à zéro de notre graphes signifie l'inexistence de la diffusion correspond à l'nullité de la dispersion et par conséquent l'absorption est maximale. Des travaux récents [52] montrent que la valeur statique  $\epsilon_1(0)$  obtenue pour le  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  égale à 11.93 plus grand que celle de  $\text{ZnGa}_2\text{Te}_4$  8.74 [53]. Alors que les valeurs trouvées pour  $\text{CdAl}_2\text{Se}_2$  est égale à 5.52 [49], pour  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  est de 5.49 [50] et pour  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  la valeur de 4.25 [50]. Ces derniers composés représentent des valeurs statiques de l'indice de réfraction  $n(0)$  « l'indice de réfraction à l'énergie nulle » suivantes 3.45, 2.95, 2.35, 2.34, 2.06 respectivement. Ces résultats optiques ont fait de ces matériaux très utiles pour la seconde génération harmonique ou oscillateur optique.

#### I.4.2.4. Propriétés thermoélectriques des composés chalcopyrites défauts

La technologie thermoélectrique (TE), permettant de convertir la chaleur perdue en électricité utile, devrait jouer un rôle important pour relever les défis énergétiques d'aujourd'hui [62]. L'efficacité de l'appareil est liée aux propriétés thermoélectriques des matériaux du générateur et au gradient de température à travers l'appareil. Comme nous l'avons dit précédemment, la performance des matériaux thermoélectriques est déterminée par le facteur thermoélectrique unidimensionnel  $ZT$  [63]. T. Suriwong et al [64] ont confirmé que  $\kappa_{\text{lat}}$  est prédominant dans les composés  $\text{ZnIn}_2\text{Te}_4$  et  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$ . Les valeurs de  $\kappa_{\text{lat}}$  pour les deux composés sont respectivement 2.1 et 1.2 W/(m K), à température ambiante. Ce qui montre que le  $\text{ZnIn}_2\text{Te}_4$  donne des valeurs de  $\kappa_{\text{lat}}$  plus élevées que  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  sur toute la gamme de températures considérée. Cette différence est due au poids moléculaire plus élevé de  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  qui conduit à une basse température de Debye et donc à un  $\kappa_{\text{la}}$  plus faible par rapport au  $\text{ZnIn}_2\text{Te}_4$ .



### I.4.3. Les chalcopyrites dopées

Les composés de chalcopyrite ternaires peuvent être dérivées de ses analogues binaires il est possible de remplacer en outre un métal additionnel M dans un système ternaire composé  $A^I B^{III} X_2^{VI}$  sans violer les quatre électrons par site du réseau prononcer. En général, dans le cas d'une substitution isovalents, par exemple,  $A^I B_{1-x}^{III} M_x^{III} X_2^{VI}$  (substitués M pour B), le nouveau composé quaternaire sera toujours une chalcopyrite, tandis qu'une substitution non-isovalents seront logés dans des réseaux cristallin par la formation de lacunes associées, par exemple  $A_{1-2x}^I M_x^{II} B^{III} X_2^{VI}$  A1 Ces composés sont appelés chalcopyrites défauts. Si nous dopons un atome dans l'espace vacant de la chalcopyrite Défauts il est alors appelé chalcopyrite dopé [8].

#### I.4.3.1. Structure des composés chalcopyrites dopées

En cas de chalcopyrite dopée, qui est identique a celle de chalcopyrite défaut mais ici nous avons dopé un matériau dans le vacant qui est présent sur la chalcopyrite défaut.

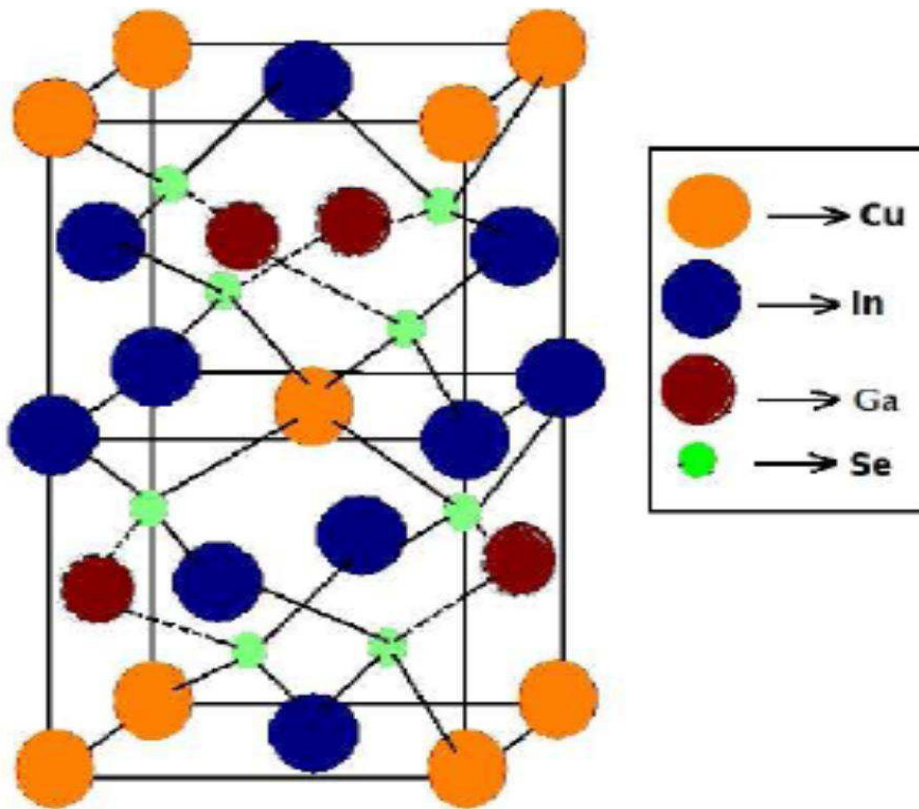


Figure I.5. Structure cristalline de chalcopyrite dopée  $Cu(Ga,In)Se_2$  [8].

### I.4.3.2. Propriétés électroniques des composés chalcopyrites dopées

La structure électronique de ces chalcopyrites dopées est caractérisé dans la plupart des cas, sauf lorsque le Cu est remplacé par Ge, par un partiellement pleine bande intermédiaire (BI) dans le fossé. En raison de la DFT-LSDA écart subits-information, la position absolue de cette bande par rapport à la bande de valence (BV) et aux bandes de conduction (BC) est difficile à bords déterminer [65]. Pour les chalcopyrites, à la fois les BV et BC les bords ont une haute contribution orbitale des anions. Le BI a également une contribution de X orbitales d'anions. Les deux sub gaps entre le BV et le BI, et entre BI et le BC seront subitisme parce que leurs bords ont le même caractère d'anion [66, 67].

### I.4.3.3. Propriétés thermoélectriques des chalcopyrites dopées

Dans un contexte théorique, Xue Li et al [68] ont étudié les propriétés thermoélectriques de  $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$  pour 5 cas de composition ( $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ). Lorsque Ga est remplacé par In, le coefficient Seebeck maximum diminue linéairement avec l'augmentation de la fraction dans tous les cas et l'effet bipolaire du coefficient Seebeck  $S$  devient plus évident à mesure lorsque le contenu In augmente. Il résulte de la diminution de la bande interdite, en basant sur les calculs de  $S^2\sigma/\tau$  en fonction de la concentration de porteurs, nous estimons que les concentrations de dopage optimales sont comprises entre  $2.0 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$  et  $9.0 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$ , ce qui peut offrir des directives utiles pour améliorer la performance thermoélectrique de  $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$ . D'une autre coté, Li et al [68] ont étudié les propriétés thermoélectriques de  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1$ ). Cette étude a montré que les composés  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_2$ ,  $\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{1.03}\text{S}_2$ ,  $\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{1.05}\text{S}_2$ ,  $\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}\text{S}_2$  présentent les valeurs du coefficient Seebeck suivantes -370, -307, -224, -189 et -139 ( $\mu\text{V/K}$ ) respectivement et des valeurs de la conductivité électrique égales respectivement à 0.25, 0.74, 1.45, 1.95 et 2.11 ( $10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ) indiquant que Fe est un dopant efficace sur le site Cu.

### I.5. Les applications des composés chalcopyrites

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteur dans les domaines d'électronique, optoélectronique et photonique à cause de leurs excellentes propriétés électronique et optique linéaire et non linéaire. Parmi ces matériaux semi-conducteurs on trouve la famille de  $\text{Cu-III-VI}_2$  qui est largement utilisé ces dernières années dans la recherche et dans le développement des nouvelles cellules solaires. Il y a plusieurs types de semi-conducteurs ternaires et quaternaires peuvent être proposés sous forme des couches minces. Parmi ces types de semi-conducteurs les chalcopyrites, un intérêt particulier est porté sur les chalcopyrites à cause de leurs propriétés prometteurs dans les différents domaines physique, micro et optoélectroniques, photovoltaïque, (à titre d'exemple : les cellules solaires en couches minces, les diodes électroluminescentes et détecteurs) [66].

### I.6. Importance des composés chalcopyrites

Parmi les avantages des chalcopyrites on peut citer :

- Ils sont fabriqués en couches minces, soit de type p ou de type n, ce qui permet une production à faible coût d'une variété de composants en homo, et hétérojonction.
- Ce sont des semi-conducteurs à gap direct, facteur qui minimise la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires.
- Ils ont une énergie de gap située dans l'intervalle optimal pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique à la surface de la terre (AM1.5).
- Leurs paramètres de maille, et l'affinité électronique sont en bon coordinance avec ceux du CdS, qui est un semi-conducteur à grand gap direct, et qui a déjà prouvé son efficacité dans les cellules solaires. On peut dire que l'importance de ces matériaux réside dans leurs applications optoélectroniques, en particulier dans le visible, et l'infrarouge par l'intermédiaire des cellules solaires, les diodes électroluminescentes, ou les détecteurs infrarouges [67].

### I.7. Conclusion

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs dans plusieurs domaines telle que: le domaine d'électronique, optoélectronique et photonique à cause de leurs excellentes propriétés électronique et optique linéaire et non linéaire. Dans ce chapitre, nous avons fait un rappel sur les matériaux chalcopyrites, sa structure cristallographique et les différentes types de ces matériaux telle que : les chalcopyrites pures, défauts et dopées. Nous avons présenté également les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectroniques de quelques matériaux chalcopyrites.

### Références bibliographiques

- [1] L.L Kazmerski, G.A. Ganbon, J. Appl. Phys. 48, 3178 (1977).
- [2] Goodman, C. H. L. "A New Group of Compounds with Diamond type (Chalcopyrite) Structure." Nature 179: 828 (1957).
- [3] Benzaghrou H. Mostefa Kara S, "Matériaux chalcopyrites élaboration, application photovoltaïque et classification", Mémoire de DES, université de Tlemcen (2009).
- [4] David L. Jones, ‘‘ The Leaching of Chalcopyrite’’, Thèse de doctorat, University of British Columbia, Vancouver 8, Canada, (1974).
- [5] Mohsen Manutchehr-Dancu, ‘‘Dictionary of Gems and Gemology’’ (page 151), ISBN: 978-3-540-72795-8 (Print), ISBN: 978-3-540-72816-0 (Online), (2009).
- [6] Córdoba, E.M., Muñoz, J.A., Blázquez, M.L., González, F., Ballester, A., 2008 Hydrometallurgy 93, p. 81(2008).
- [7] Carmen Varea De Alvarez, ‘‘Electronic structure of Diamond, Zincblende and chalcopyrite semiconductors’’, Thèse, Inorganic Materials Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory and department of physics, University of California.
- [8] Nouar Ahmed, Contribution à L'étude des Propriétés Physiques des Chalcopyrites  $CuGaX_2$ ( $X=S, Se$ ) par La méthode LMTO, mémoire Pour l'obtention du diplôme de magister en physique, université des sciences et de la technologie «Mohamed Boudiaf» D'Oran , (2015).
- [9] Fouret R, Hennion B, Gonzalez J and Wasim S M, Phys. Rev. B 47 8269(1993)
- [10] Ascri Rachid, Etude des propriétés physique des chalcopyrites  $CuInSe_2$ ,  $CuGaSe_2$ ,  $Cu(In, Ga) Se_2$ , Mémoire pour l'obtention du diplôme de magister, université des sciences et de la technologie «Mohamed Boudiaf» D'Oran , (2011).
- [11] Hahn H. et. al., Z. Anorg.Chem., 271,153 (1953).
- [12] Kumar V. J. Phys.Chem.Solids., 71, 1513(2010).
- [13] Wei S.H. et. al. , Phys. Rev. B 58, R1710 (1998).
- [14] A.Chahed, O.Benhelal, S.Laksari, B.Abbar, B.Bouhafs, N.Amrane, Physica B: Condens. Matter 367, 142–151(2005).
- [15] Y.M. Ori, K. Takara, S. Iwamoto, S.M inomur, E. Niwa, K. Masumoto, Physica Status Solidi 198(1996).
- [16] S. Sharma, et al., Physica B (2014),
- [17] Vaipolin A. A. et. al. , Phys. Status Solidi 29, 435(1968).
- [18] Vaipolin A. A. , Sov. Phys. Solid State 15, 965(1973).

- [19]. L. Yu and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 108, 068701 (2012)
- [20]. H. Xiao, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 212–217 (2011).
- [21]. T. Plirdpring, et al., *Adv. Mater.* 24, 3622–3626 (2012).
- [22]. V. K. Gudelli, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, and N. E. Christensen, *J. Appl. Phys.* 114, 223707 (2013).
- [23] ‘J L Shay and J M Wernick, *Zernary Chalocopyritr Semiconductors*. Pergamon Press, New York (1975).
- [24] H. Neumann, *Phys. Status Solidi A* 96, K121 (1986), H. Neumann, *Cryst. Res. Technol.* 18, 665 (1983)
- [25] A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* 50 (3) 164 (1987).
- [26] J.E. Jaffe, A. Zunget, *Phys. Rev. B* 29 (4) 1882(1984).
- [27] S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* 63 165–212 (2001).
- [28] S. Sharma, et al, *Physica B* (2014)
- [29] H. Salehi, E. Gordanian, *Materials Sciencein Semiconductor Processing* 47, 51–56 (2016).
- [30] A.A. Lavrentyev et al. *Optical Materials* 66, 149-159 (2017).
- [31] A.H .Reshak, S. Auluck, *Solid State Commun.* 145, 571 (2008).
- [32] G. D. Boyd, H. Kasper, and J. H. McFee, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-7, 563 (1971).
- [33] G. D. Boyd, H. Kasper, J. H. McFee, and F. G. Storz, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-8, 900 (1972).
- [34] D. Xue, K. Betzler, and H. Hesse, *PHYSICAL REVIEW B*,20 (2000).
- [35] A. F. May, D. J. Singh, and G. J. Snyder, *Phys. Rev. B* 79, 153101 (2009).
- [36] 2S. K. Mishra, S. Satpathy, and O. Jepsen, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 461–470 (1997).
- [37] P. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X. Jia, and G. Zou, *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 7319–7326 (2005).
- [38] G. Vijay Kumar, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, N. E. Christensen, *J. Appl. Phys.* 114, 223707(2013).
- [39] X. Y. Shi, F. Q. Huang, M. L. Liu, and L. D. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 94, 122103 (2009).
- [40] X. Shi, L. Xi, J. Fan, W. Zhang, and L. Chen, *Chem. Mater* 22, 6029 (2010).
- [41] R. Liu, L. Xi, H. Liu, X. Shi, W. Zhang, and L. Chen, *Chem, Commun.* 48, 3818 (2012).

- [42] T. Teranishi, J. Phys. Soc. Jpn. 16, 1881 (1961).
- [43] Yao J. Journal of Solid state Chemistry., 182, 2579 (2009).
- [44] Koroleva L.I. Physics of Solid State., 51, 303 (2009).
- [45] Bernard J.E. et. al. , Phys. Rev. B, 37, 6835(1988).
- [46] Jaffe J.E.et. al., Phys. Rev., B 29 (1984) 1882.
- [47] M. Fuentes-Cabrera, O.F. Sankey, J. Phys. Condens. Matter 13, 1669 (2001).
- [48] S.M.Wasim, C. Rincón, G. Marin, J.M. Delgado, J. Contreras, J. Phys. D. Appl. Phys. 37, 479–484 (2004).
- [49] T. Ouahrani et al, Journal of Solid State Chemistry 183, 46–51(2010).
- [50] S.-H. Ma • Z.-Y. Jiao • X.-Z. Zhang, J Mater Sci 47:3849–3854(2012).
- [51] Hahn H, Frank G, Kligler W, Storger AD, Z Anorg Allg Chem 279:241 (1955).
- [52] S. Mishra, B. Ganguli / Materials Chemistry and Physics 173, 429-437(2016)
- [53] H: R. Mayengbam et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids 119, 193–201 (2018).
- [54] D. Errandonea, R.S. Kumar, O. Gomis, F.J. Manjon, V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu, J. Appl. Phys. 114, 233507(2013).
- [55] B.V. Gabrelian et al. ,Optical Materials 75, 538-546 (2018).
- [56] O. Gomis, R. Vilaplana, F.J. Manjon, D. Santamaría-Perez, D. Errandonea, E. Perez-Gonzalez, P. Rodríguez-Hernandez, A. Muñoz, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, Mater. Res. Bull. 48, 2128-2133 (2013).
- [57] D. Ni et al. Journal of Solid State Chemistry 292, 121752 (2020).
- [58] A.N. Georgobiani, S.I. Radautsan, I.M. Tiginyanu, Sov. Phys. Semicond. 19, 121 (1985).
- [59] Dufek P, Blaha P, Schwarz K, Phys Rev B 50:7279(1994).
- [60] Cohen AJ, Mori-Sánchez P, Yang W, Phys Rev B 77:115123(2008).
- [61] P. Kumar, A. Soni, K.C. Bhamu, J. Sahariya, Materials Research Bulletin 86, 131–138 (2017).
- [62] T.M. Tritt, M.A. Subramanian, MRS Bull. 31, 188(2006).
- [63] D.M. Rowe (Ed.), CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, New York, (1995).
- [64] T. Suriwong et al, Journal of Alloys and Compounds 509, 7484–7487(2011).
- [65] O.K.Andersen,PHYS.Rev.B 12, 3060(1975).
- [66] Dachoucha Djamel« Etude des propriétés électronique et optique linéaire pour le chalcopyrite CuAlTe<sub>2</sub>»Université Mohamed Boudiaf - M'sila, thèse de doctorat (2015)

[67] Reguieg Soumia, etude et modélisation du composé  $\text{CuInS}_2$  pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire, memoire de magister, université abou-bekr belkaid – Tlemcen, (2012)

[68] Xue Li et al, Chin. Phys. B Vol. 23, No. 3, 037103(2014).



# Chapitre



II

## *La thermoélectricité*

II.1. Introduction

---

II.2. Historiques

II.3. Équations fondamentales de la thermoélectricité

II.4. Principes de la conversion d'énergie par effet thermoélectrique

II.5. Le facteur de mérite  $ZT$

II.6. Application de la thermoélectricité

II.7. Les matériaux thermoélectriques

II.8. Nouveaux matériaux

II.9. Conclusion

Références bibliographiques

### II.1. Introduction

Il est très utile de trouver de nouvelles sources d'énergie non polluantes, ce qui est devenue un enjeu majeur de nos sociétés, c'est l'objectif de la génération d'électricité à partir de la chaleur perdue par le biais de dispositifs de conversion thermoélectrique par l'effet Seebeck qu'on va voir par la suite, qui apparaît à ce jour comme un réservoir d'énergie propre [1].

Les matériaux thermoélectriques (TE) ont récemment attiré de plus en plus d'attention en raison des applications potentielles dans le pompage de chaleur [2,3] et de la demande de techniques énergétiques alternatives pour réduire notre dépendance aux combustibles fossiles. Les appareils TE peuvent être utilisés dans le mode de production d'énergie basé l'effet thermoélectrique [2,4]. Qu'est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Un matériau thermoélectrique permette de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (application de réfrigération); Ainsi l'énergie thermique peut être transformée en énergie électrique et réciproquement [5].

## II.2. Historiques

Le premier effet thermoélectrique a été découvert par Thomas Johann Seebeck en 1821 [6]. Il remarqua qu'une aiguille métallique peut être déviée si elle est placée entre deux matériaux conducteurs de nature distincte, soudés par leurs extrémités et dont les jonctions sont portées à des températures différentes.

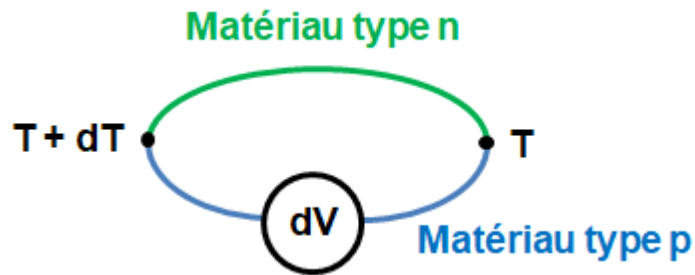


Figure II.1. Schéma de principe de l'effet Seebeck [7].

La différence de température entre les extrémités du matériau induit un gradient thermique à l'intérieur de celui-ci qui provoque une diffusion des porteurs de charge de la face chaude à la face froide : ce déplacement induit une différence de potentiel entre les extrémités. Cette dernière est liée aux propriétés du matériau et est proportionnelle à la différence de température. L'influence des propriétés est identifiée par le coefficient Seebeck noté  $S$  ou  $\alpha$ , aussi appelé le pouvoir thermoélectrique et définie selon l'équation II.1. Le signe du coefficient n'est valable que dans un modèle simple à une bande.

$$S = -\frac{dV}{dT} \quad \text{II.1}$$

Avec:  $dV$  est la différence de potentiel et  $dT$  représente la différence de température.

Le coefficient Seebeck a la particularité d'être positif ou négatif selon la nature des porteurs de charge majoritaires du matériau. Si  $S < 0$  alors les porteurs majoritaires sont des électrons et le matériau est dit de type n. A l'inverse, si  $S > 0$  alors les porteurs principaux sont des trous et le matériau est dit de type p. Cet effet est à la base des applications de mesures de températures par thermocouples et de générations d'électricité [7].

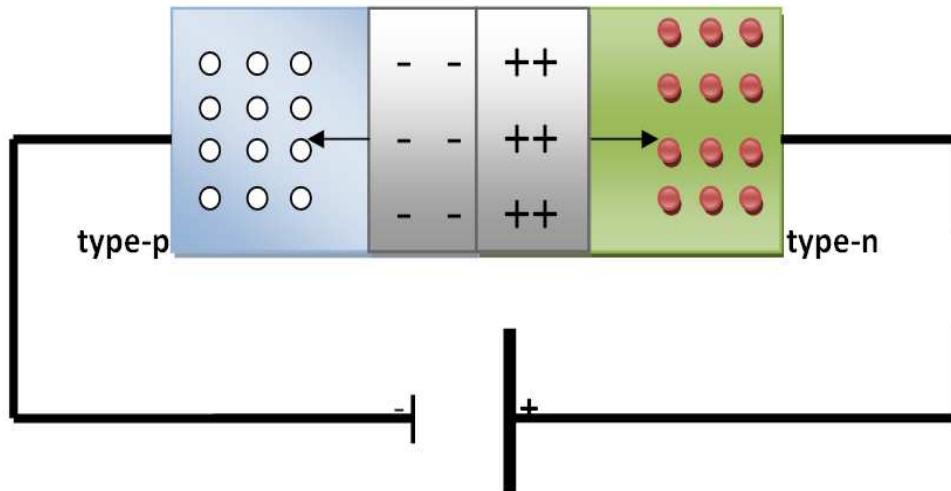


Figure II.2. Diffusion de porteurs de charge par L'effet Seebeck [1].

L'application principale de cet effet est la mesure de température. En effet pour 2 matériaux donnés la différence de tension ne dépend que de la différence de température. La deuxième application, et non des moins intéressantes, est celle du thermo générateur, soit un générateur fonctionnant grâce à une différence de température.

De telles applications sont utilisées en Russie pour alimenter, grâce à une lampe à pétrole, un poste de radio dans les régions reculées n'ayant pas accès à l'électricité [8].

Quelques années plus tard (1834), l'effet Peltier, est découvert par le physicien français Jean Charles Peltier. Il nota qu'en imposant un gradient de potentiel électrique à un couple de matériaux de natures différentes, en contact et de température homogène, un flux de chaleur est créé à ce contact [9]. Le courant appliqué impose un déplacement des porteurs de charge d'une extrémité à l'autre et c'est ce déplacement forcé qui provoque également un transfert de chaleur (refroidissement d'une extrémité et réchauffement de la seconde, la température n'est plus homogène) (Figure II.3). Le flux de chaleur  $Q$  est proportionnel au courant électrique  $I$  suivant le coefficient Peltier  $\pi$  (équation II.2).

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

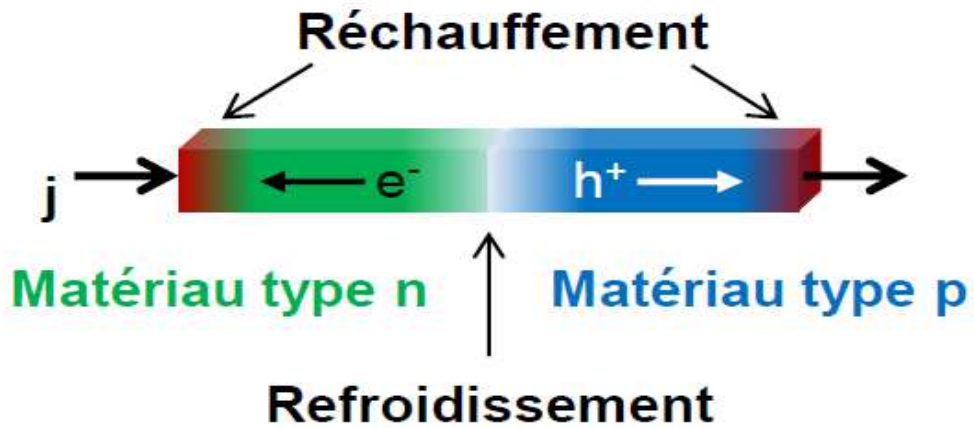


Figure II.3. Schéma de principe de l'effet Peltier [7].

L'effet Peltier est réversible, ce qui signifie que les jonctions froide (absorption) et chaude (dégagement) peuvent changer de polarité si la sens du courant  $I$  est inversée. La jonction froide peut être utilisée comme un réfrigérateur. Ainsi, un courant circulant du matériau  $A$  vers  $B$ , va échauffer la jonction si  $\Pi_A > \Pi_B$  ou refroidir la jonction si  $\Pi_A < \Pi_B$ . Le produit du coefficient de Peltier par le courant traversant la jonction définit la quantité de chaleur  $Q$  (absorbée ou dégagée) mise en jeu (Figure II.4) [10].

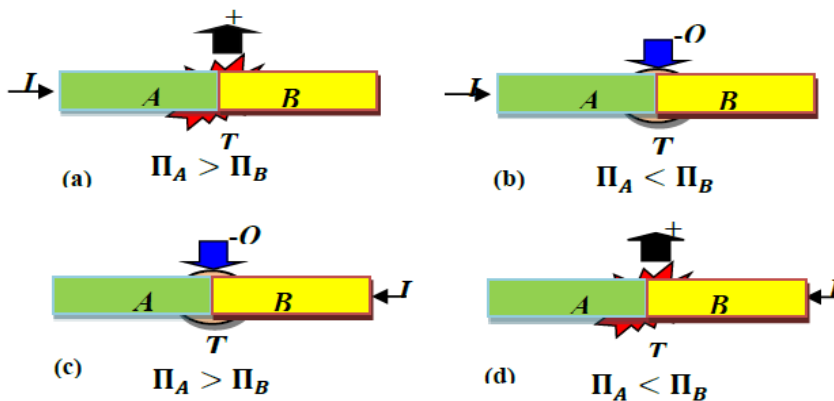


Figure II.4. L'effet Peltier : (a) et (d) dégagement de chaleur, (b) et (c) absorption de chaleur, selon le sens du courant. Le coefficient de Peltier d'un couple est mesurable [10].

Si  $\Pi_A$  et  $\Pi_B$  sont les coefficients de Peltier propres à chacun des deux matériaux.  $\Pi_{AB}$  est donné par l'expression (II.3) [10]:

$$\Pi_{AB} = \Pi_A - \Pi_B \quad \text{II.3}$$

Cet effet est l'inverse de l'effet Seebeck. Le coefficient de Peltier est lié au coefficient de Seebeck par la relation (II.4) [10]. Il est à l'origine des applications en refroidissement et en contrôle de la température d'où l'emploi du terme « module Peltier » [7].

$$\Pi_{AB} = S_{AB} \cdot T \quad \text{II.4}$$

Les applications les plus intéressantes de cet effet se trouvent dans le domaine de la réfrigération miniature de faible puissance et en particulier dans l'aéronautique et l'électronique. Les réfrigérateurs thermoélectriques présentent des caractéristiques pour le moins très intéressantes : longue durée de vie, précisions, fiabilité, silence. Ils ont cependant un faible rendement. Toute fois des modèles de glacières portables fonctionnant sur allume-cigares sont commercialisées par certaine entreprise [8].

William Thomson (Lord Kelvin) avait remarqué qu'un conducteur soumis à un gradient de température et parcouru par un courant  $I$  est le siège d'un échange de chaleur proportionnel à  $I$  et au gradient de température  $dT/dx$  qui règne dans une portion  $dx$  du conducteur. Le coefficient de Thomson  $h$  est défini par la relation [11]:

$$\frac{dQ}{dT} = hI \frac{dT}{dx} \quad \text{II.5}$$

William Thomson a montré la relation II.4 entre les effets Seebeck, Peltier et la relation entre l'effet Seebeck  $S_{AB}$  et Thomson  $h$  comme suite :

$$h_A - h_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad \text{II.6}$$

### **II.3. Équations fondamentales de la thermoélectricité**

Dans le milieu thermoélectrique, il est possible de relier chaque flux à une force au sens général (gradient de température, gradient de potentiel...) dans ce même milieu. Appliquée à la thermoélectricité, et dans une approximation linéaire (on considère des forces de faible amplitude), les phénomènes décrits précédemment peuvent être réunis dans les deux équations fondamentales suivantes [1]:

$$\begin{cases} \vec{E} = \rho \vec{j} + S \vec{\nabla} T \\ \vec{q} = \pi \vec{j} - \kappa \vec{\nabla} T \end{cases} \quad \text{II.7}$$

Où :  $E$  : Le champ électrique en l'absence de gradient thermique

$q$  : La puissance thermique.

$\rho$  : La résistivité électrique.

$\kappa$  : La conductivité thermique.

$S$  : Coefficient de Seebeck.

$\pi$  : Coefficient de Peltier.

$j$  : Le flux de courant.

$\vec{\nabla} T$  : Le gradient de température.

A partir de ces équations, il devient possible de relier entre les trois coefficients thermoélectriques. Les relations de réciprocité d'Onsager [12] permettent d'aboutir à la relation entre les coefficients Seebeck et Peltier.

### **II.4. Principes de la conversion d'énergie par effet thermoélectrique**

Pour convertir l'énergie par effets thermoélectriques, on n'utilise pas un matériau unique mais des assemblages de matériaux que l'on appelle « modules thermoélectriques », c'est la base d'applications de réfrigération et de génération d'électricité, où le module est constitué de couples connectés électriquement. L'architecture la plus répandue et la plus avantageuse est basée sur un thermocouple comme élément principal (Figure II.5).

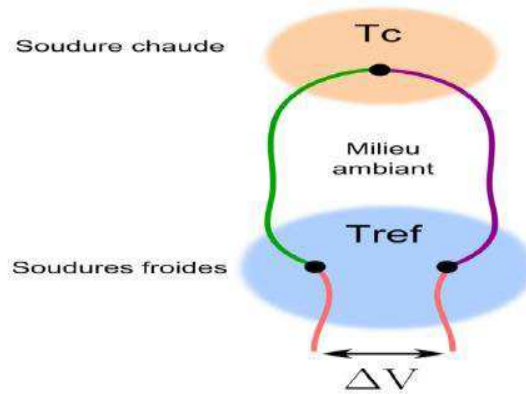


Figure II.5. Schéma d'un Thermocouple [13].

Ce thermocouple associe un matériau semi-conducteur de type n avec un matériau semi-conducteur de type p, ces deux matériaux sont joints par un matériau conducteur dont le pouvoir thermoélectrique est supposé nul. Pour permettre l'optimisation du flux thermique qui traverse le module et sa résistance électrique, les deux branches du couple sont connectées en série électriquement et en parallèle thermiquement. (Figure II.6).

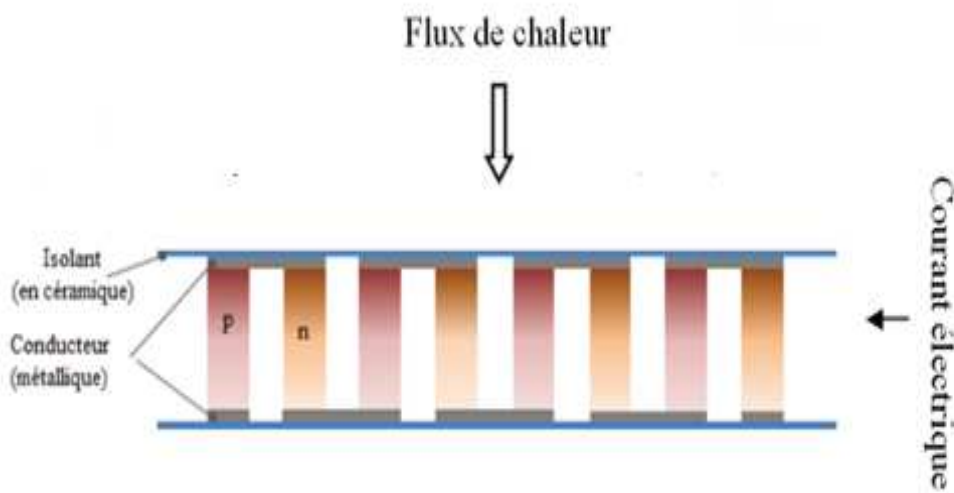


Figure II.6. Module connecté en série électriquement et en parallèle thermiquement [14].



### II.5. Le facteur de mérite ZT

Des effets thermoélectriques présentés dans la partie précédente, il est possible d'identifier l'influence de certaines propriétés. Ainsi, d'après l'équation II.1, à une différence de température donnée, la différence de potentiel sera d'autant plus importante que le coefficient Seebeck le sera également. De plus, la possibilité d'instaurer à l'intérieur du matériau un fort gradient de température n'est possible que si la conductivité thermique est faible. Enfin, il est également intéressant d'avoir une bonne conductivité électrique afin d'augmenter le courant produit par la différence de température. Et c'est en se basant sur ces trois propriétés de transport qu'au milieu du XXème siècle, A. Ioffe, physicien russe, introduisit la notion de « paramètre de qualité thermoélectrique » connu aujourd'hui comme le « facteur de mérite thermoélectrique » ZT, une grandeur sans dimension définie par la relation suivante [15,16].

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{k} T \quad \text{II.8}$$

Avec

$S$  : le coefficient Seebeck

$\sigma$  : la conductivité électrique

$k$ : la conductivité thermique

$T$  : la température absolue

La partie du numérateur «  $\sigma S^2$  » est appelée le facteur de puissance [7].

Il est possible d'associer un coefficient de performance ( $\phi$ ) au réfrigérateur thermoélectrique ainsi qu'un rendement ( $\eta$ ) au générateur thermoélectrique, le coefficient ( $\phi$ ) se définit par le rapport entre la chaleur absorbée du côté froid et la quantité de travail fourni par la source d'énergie, alors que le rendement ( $\eta$ ), toujours inférieur à l'unité, se définit par le rapport entre la puissance électrique fournie par le module et la quantité de chaleur fournie par la source chaude [1].

Le bilan d'énergie effectué sur chacun des deux systèmes permet, sous certaines hypothèses (absence de résistances de contact, non dépendance en température des propriétés de transport des matériaux) et en optimisant les propriétés géométriques de chacune des branches des thermocouples ainsi que le courant (pour le réfrigérateur) où la résistance de charge (pour le générateur), d'obtenir l'expression du coefficient  $\phi$  et du rendement  $\eta$  [17]:

$$\varphi_{max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{(1 + Z_{np} T_m)^{1/2} - \frac{T_c}{T_f}}{(1 + Z_{np} T_m)^{1/2} + 1} \quad \text{II.9}$$

$$\eta_{max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{(1 + Z_{np} T_m)^{1/2} + 1}{(1 + Z_{np} T_m)^{1/2} - \frac{T_c}{T_f}} \quad \text{II.10}$$

Ou:  $T_c$ : Température de la source chaude.

$T_f$  : Température de la source froide.

$T_m$ : La moyenne des deux températures précédentes.

Le facteur  $Z_{np}$  qui apparaît dans les expressions (II.9) et (II.10) est appelé facteur de mérite du thermocouple et s'exprime de la manière suivante :

$$Z_{np} = \frac{(S_n - S_p)^2}{[\sqrt{\rho_p \kappa_p} + \sqrt{\rho_n \kappa_n}]^2} \quad \text{II.11}$$

Les indices  $n$  et  $p$  représentent les propriétés des matériaux des branches  $n$  et  $p$ , respectivement. Le facteur  $Z_{np}$  s'exprime en  $K^{-1}$ .  $\rho$  et  $\kappa$  représentent la résistivité électrique et la conductivité thermique respectivement.

Bien que la dérivation des équations (II.9) et (II.10) sont basés sur un modèle approximatif avec coefficient de Seebeck indépendant de la température, conductivité électrique et conductivité thermique, il n'a pas empêché que l'indicateur  $ZT$ , devient la boussole pour guider le progrès des matériaux thermoélectriques d'un domaine relativement petit dans un sujet vaste de recherche.

Le produit ( $Z_{np} \cdot T_m$ ) s'appelle facteur de mérite adimensionnel du couple, il détermine la performance d'un dispositif thermoélectrique. Dans l'étude expérimentale, il n'est pas nécessairement approprié d'utiliser ce facteur, qui dépend des propriétés des deux matériaux constituant le thermocouple, lorsqu'on n'étudie qu'une seule des deux branches du thermocouple. Pour cette raison, on a construit par analogie avec l'équation (II-6) un facteur de mérite thermoélectrique adimensionnel, valable pour un matériau unique, selon la relation suivante :

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{K} T = \frac{p}{K} T \quad \text{II.12}$$

Où :  $P$  est appelé facteur de puissance et s'exprime en  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$ .

Le rendement de la thermo-génération ( $\eta$ ) et le coefficient de performance en mode de réfrigération ( $\phi$ ) sont directement liés à la valeur de  $ZT$ . Pour être rapidement éloigné du dilemme, nous décomposons l'équation de la définition  $ZT$  et la réécrivons dans  $ZT = (S^2 n) (\mu/\kappa) eT$  en appliquant la relation :  $\sigma = ne\mu$ , où  $e$ ,  $n$  et  $\mu$  sont la charge libre, la concentration en porteurs et la mobilité des porteurs, respectivement [18].

L'optimisation de matériau pour une utilisation dans la conversion d'énergie par effet thermoélectrique se fait de façon à maximiser le facteur de mérite. Un bon matériau thermoélectrique donc, est celui qui possède :

- i) Un coefficient Seebeck élevé dans le but de générer une différence de potentielle élevée.
- ii) Une faible résistivité électrique afin de minimiser les pertes de chaleur par effet Joule.
- iii) Une faible conductivité thermique en vue de maintenir un gradient de température suffisant entre les deux jonctions chaude et froide et de réduire la fuite de chaleur.

Une élévation de la conductivité thermique s'oppose à la création d'un gradient thermique. Il faut donc diminuer la conductivité thermique mais sans toucher à la conductivité électrique. La conductivité thermique ( $\kappa$ ) se compose principalement de 2 conductivités : la conductivité électronique ( $\kappa_{el}$ ) et celle du réseau ( $\kappa_L$ ) tel que :  $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_L$ .

Où :  $\kappa_L$  dépend des porteurs de charges il n'est donc pas judicieux de la réduire ce qui affecterait les propriétés électriques du matériau.

$\kappa_{el}$  dépend de la vibration du réseau et de la propagation des phonons, elle peut donc être modifiée.

La plus grande partie de la chaleur est transportée par les phonons acoustiques. La diminution de  $\kappa$  passe donc par la minimisation de la contribution de ces phonons à la conductivité thermique mais aussi par l'augmentation de la diffusion des phonons autres qu'acoustiques.

Auparavant, des stratégies et des concepts efficaces ont été proposés pour obtenir un meilleur  $ZT$ , c'est-à-dire nanostructuration [19-22], matériaux à conductivité thermique de réseau intrinsèquement faible [23,24], défauts ponctuels [25,26], dislocations [27,28], nanoprécipités [29,30], dopage de modulation [31,32], amélioration magnétique [33,34], ingénierie de bande [35,36], effet de filtrage d'énergie [37,38], etc... Les générateurs

thermoélectriques sont généralement composés de pattes de type n et p, idéalement composées des mêmes matériaux, compte tenu des contraintes thermiques et du traitement des dispositifs [39,40].

Étant donné que le système de conversion d'énergie thermoélectrique pourrait être considéré comme un moteur thermique en utilisant les électrons comme des sources d'énergie, l'efficacité du générateur d'énergie thermoélectrique ou du réfrigérateur est principalement déterminée par l'efficacité Carnot et la valeur de mérite thermoélectrique  $ZT$ . Rechercher une valeur élevée de  $ZT$  devient donc la cible principale de la communauté thermoélectrique [1].

### II.6. Application de la thermoélectricité

Les matériaux thermoélectriques sont généralement des matériaux semi-conducteurs capables de transformer un courant électrique en gradient de température et vice-versa. Cette catégorie de matériaux est connue depuis plus d'un siècle mais les rendements limités de l'ordre de quelques pourcents ont freiné leur développement [41].

Les effets thermoélectriques sont très attractifs en tant que sources d'énergie renouvelables, en particulier à une époque où le réchauffement climatique est une préoccupation croissante [10].

Les phénomènes de thermoélectricité ont longtemps été utilisés pour la mesure de température par des thermocouples (effet Seebeck) et plus tard pour le refroidissement ou le chauffage thermoélectrique (effet Peltier). Ces applications ont été envisagées suite aux développements des semi-conducteurs qui ont des coefficients thermoélectriques beaucoup plus importants que les conducteurs métalliques [10].

#### II.6.1. Application en mode « génération de courant »

La génération d'électricité a trouvé ses premières applications dans l'espace. Ces générateurs avaient comme source de chaleur des radio-isotopes : « Radio-isotope Thermoelectric Generators » ou RTG. Les sondes spatiales Galileo et Ulysse, par exemple, utilisent ce type de dispositif pour l'alimentation électrique de leurs instruments.

L'utilisation de la thermoélectricité pour convertir un flux de chaleur en courant électrique permet d'envisager de nombreuses applications prometteuses en matière économique et environnementale. En effet, la chaleur perdue par de nombreux systèmes pourrait être utilisée en tant que source d'énergie : par exemple, dans le secteur automobile, la conversion de la

chaleur perdue en sortie de pots d'échappement permettrait de soulager partiellement l'alternateur et ainsi de réduire sensiblement la consommation de carburant. Cette application donne lieu, depuis plusieurs années, à de nombreuses recherches insufflées pas de grands groupes automobiles [42].

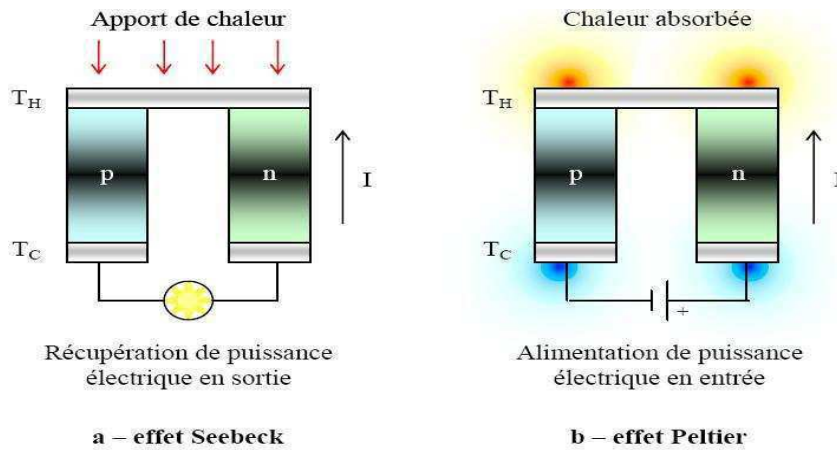
Particulièrement, l'effet Seebeck est utilisé dans les générateurs thermoélectriques qui fonctionnent comme des moteurs thermiques. Les sondes spatiales reposent sur l'utilisation des générateurs thermoélectriques à radio-isotopes avec le même mécanisme mais en utilisant des radio-isotopes pour générer la différence de température requise [10].

### **II.6.2. Application en mode « réfrigération »**

De nombreux systèmes de réfrigération portables utilisent d'ores et déjà des modules thermoélectriques. Le principal avantage par rapport aux systèmes classiques est l'absence de pièces mobiles qui garantit une plus grande fiabilité des dispositifs. De plus, l'absence de gaz nuisible contribue à la préservation de l'environnement.

Malheureusement, les systèmes de réfrigération ou de génération thermoélectrique présentant des rendements trop faibles, leurs coûts ne les rendent pas attractifs d'un point de vue commercial. Une recherche importante doit donc être envisagée afin de trouver des matériaux thermoélectriques performants capables de concurrencer les systèmes actuels [41].

L'effet Peltier est également utilisé par de nombreux thermocycleurs (cycleur thermique), dispositifs de laboratoire utilisés pour amplifier l'ADN par la réaction en chaîne de la polymérase (PCR). Cette réaction nécessite le chauffage et le refroidissement cycliques des échantillons à des températures spécifiées [41].



a – générateur thermoélectrique – b – refroidisseur thermoélectrique.

**Figure II.7.** Génération d'électricité (effet Seebeck) et réfrigération (effet Peltier) [8].

## II.7. Les matériaux thermoélectriques

Il existe de nombreux matériaux capables d'être utilisés pour la thermoélectricité. D'un côté, nous pouvons distinguer les matériaux dits conventionnels, ceux qui sont étudiés depuis les débuts de la thermoélectricité. De l'autre, nous avons les nouveaux matériaux apparus au fil des années suite à la découverte de nouvelles approches pour améliorer les performances et récemment suite à des restrictions d'utilisation de certains éléments comme le plomb [7].

Les matériaux sont souvent classés par catégories en fonction de leur gamme de température optimale. La Figure II.8 présente la variation du facteur de mérite en fonction de la température. Pour les matériaux conventionnels. Trois gammes de température peuvent être distinguées : basse température, température ambiante, température intermédiaire et haute température. Les matériaux conventionnels selon ces gammes de température sont abordés dans les sous-parties suivantes [7].

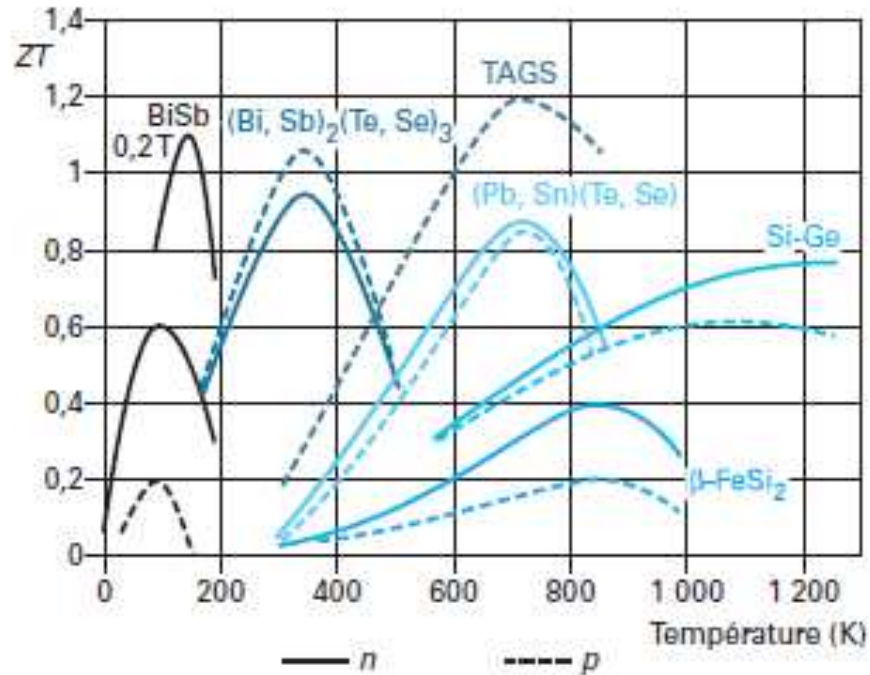


Figure II.8. Performances des matériaux conventionnels en fonction de la température [43].

### II.7.1. Les matériaux pour les basses températures ( $T < 200$ °K)

Concernant cette plage de température, on distingue les alliages de bismuth et d'antimoine ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ). Pour le type n, ces matériaux sont plus performant à ceux de type p avec un bon rendement autour la température de 80 °K ce qui augmente le rendement de conversion du convertisseur thermoélectrique, la valeur maximale de facteur de mérite de ces matériaux (type n) pour ces dernières années est autour de 0.4 à 60 °K [44], 0.2 à 85 °K [45] et 0.6 à 100 °K [46]. R. Wolfe et al, [46] a montré qu'il est possible d'augmenter les performances de ces matériaux plus que 1.2 pour une température de 160 °K lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique d'ordre de 0.5 à 0.6 T [47].

### II.7.2. Matériaux pour une température ambiante

Le matériau convoité dans cette plage de température est le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (alliage de bismuth et de tellure) [50]. Ces matériaux et leurs dérivés sont connus depuis les années 1950 offrent les meilleures performances et se sont ceux également utilisés dans la réalisation de modules commerciaux principalement pour des usages en refroidissement. On obtient de bonnes performances quand il est allié au  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (alliage d'antimoine et de tellure) de même structure

cristalline [48]. Les matériaux de type n sont réalisés à partir de tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en substituant une partie du tellure par du sélénium pour obtenir un composé du type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . Les matériaux de type p sont obtenus sur la base du tellure d'antimoine en substituant une partie de l'antimoine par du bismuth,  $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$ . Cette catégorie de matériaux possède généralement un coefficient Seebeck élevé, une bonne conduction électronique et une conductivité thermique relativement basse qui procurent ainsi de bonnes performances. De plus, la température de fusion élevée de ces matériaux par rapport à la gamme d'utilisation en température réduit les problèmes de stabilité [7]. Un ZT de 1.86 à 300 °K pour  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  (type p) [49] et de 1.23 à 480 °K pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  (type n) [50]. Un ZT plus élevé de 2.4 à 300 °K a pu être atteint pour une architecture en super réseau de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  de type p [51]. Cependant, vu la complexité de mise en œuvre, ces résultats sont difficilement reproductibles [52].

### II.7.3. Matériaux pour une température moyenne

On distingue plusieurs familles dans cette gamme de température citons par exemple les composés à base de tellure de plomb et les composés à base de tellure-antimoine-germanium-argent dits TAGS (*Tellurium-Antimony-Germanium-Silver*).

#### II.7.3.1. Les composés à base de tellure de plomb

Ces matériaux sont de formule chimique générale  $\text{PbTe}$  utilisés dans une gamme de température variant entre 550 et 800 °K pour la réalisation de modules en génération d'électricité. Ces matériaux sont de type n lorsqu'ils sont riches en plomb légèrement plus performants que ceux de type p lorsqu'ils sont riches en tellure. Pour améliorer les propriétés thermoélectriques de ces composés nous pouvons ajouter des dopants. Le facteur de mérite est de l'ordre de l'unité pour les alliages de type n mais est bien inférieur pour ceux de type p (1.2) pour une température entre 700 et 800 °K [53]. Plus récemment, un ZT de 2.2 à 915 °K a pu être atteint sur un matériau de type p de l'alliage  $\text{PbTe-SrTe}$  [54].

#### II.7.3.2. Les composés à base de tellure-antimoine-germanium-argent dits TAGS

Ces matériaux sont de type p et ont été développés dans l'objectif de remplacer les matériaux de type p issus de la famille précédente. Ils sont de compositions  $(\text{AgSbTe})_{1-x}(\text{GeTe})_x$  et présentent des performances supérieures aux matériaux  $\text{PbTe}$  de type p. Le dopage par du dysprosium de  $\text{Ag}_{6,52}\text{Sb}_{6,52}\text{Ge}_{36,96}\text{Te}_{50}$  a permis d'obtenir un ZT supérieur à 1.5



à 730 °K [55]. Cependant, ces composés manquent de stabilité chimique comme c'était le cas également pour les matériaux PbTe mais de nouvelles substitutions concernant ces derniers ont permis d'améliorer les performances limitant l'intérêt des matériaux TAGS.

### II.7.4. Matériaux pour les hautes températures

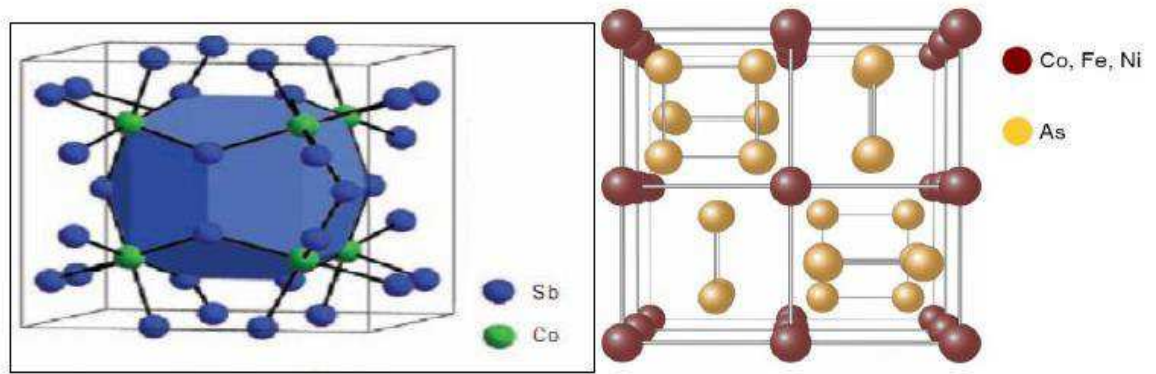
Dans cette gamme des hautes températures ( $\geq 1000^\circ\text{K}$ ), les matériaux les plus utilisés sont les alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  dans le but de fournir l'électricité aux sondes spatiales [56]. Pour obtenir des matériaux de type n, il faut dopée l'alliage avec le bore qui sont plus performants que ceux de type p obtenu par le dopage au phosphore sur la base de matériaux SiGe nano structurés avec un ZT de 1.3 à 1173 °K [57]. Un ZT de 0.95 à 1173 °K a été obtenu pour  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  nano structuré de type p [58].

### II.8. Nouveaux matériaux

De nombreux matériaux thermoélectriques ont été développés à partir des années 1990 pour les raisons des applications thermoélectriques. Selon Slack [59] a dit dans son livre que le bon matériau thermoélectrique doit avoir un comportement suivant le concept de PGEC (Phonon-Glass and Electron-Crystal), c'est à dire avoir la conductivité thermique d'un verre et la conductivité électrique d'un bon conducteur. Pour atteindre ce comportement, les matériaux TE semi-conducteurs doivent : former des structures cristallines complexes, avoir des atomes faiblement liés au réseau, avoir un réseau formé d'éléments lourds et avoir des lacunes ou des fluctuations de masse considérables au sein du réseau [60-63]. Parmi les nouveaux matériaux, on trouve sans être exhaustif les familles de matériaux nommées les skutterudites, Les clathrates, Les oxydes, Les semis Heuslers et les matériaux chalcopyrites.

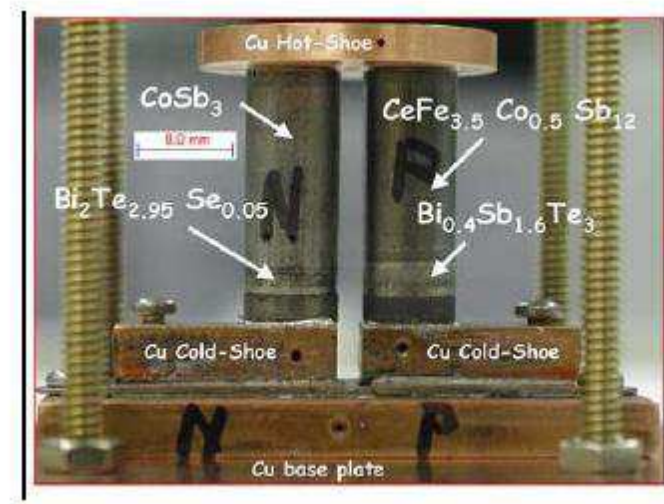
#### II.8.1. Les skutterudites

Les skutterudites sont des matériaux dont le nom dérive de l'endroit où ils ont été découverts la première fois, Skutterd en Norvège. Ils ont été identifiés par Oftedal en 1928 [64]. Cette famille des matériaux regroupe des composés de la formule chimique générale  $\text{MX}_3$  d'où M est métal de transition (Cobalt (Co), rhodium (Rh) ou bien iridium (Ir)) et X un atome de type pnictogène (phosphore (P), arsenic (As) et antimoine (Sb)) [65], ces matières peuvent également se trouver sous la forme  $\text{MX}_6$  ou  $\text{M}_4\text{X}_{12}$ .



**Figure II.9.** Structure cristalline des Skutterudites [63].

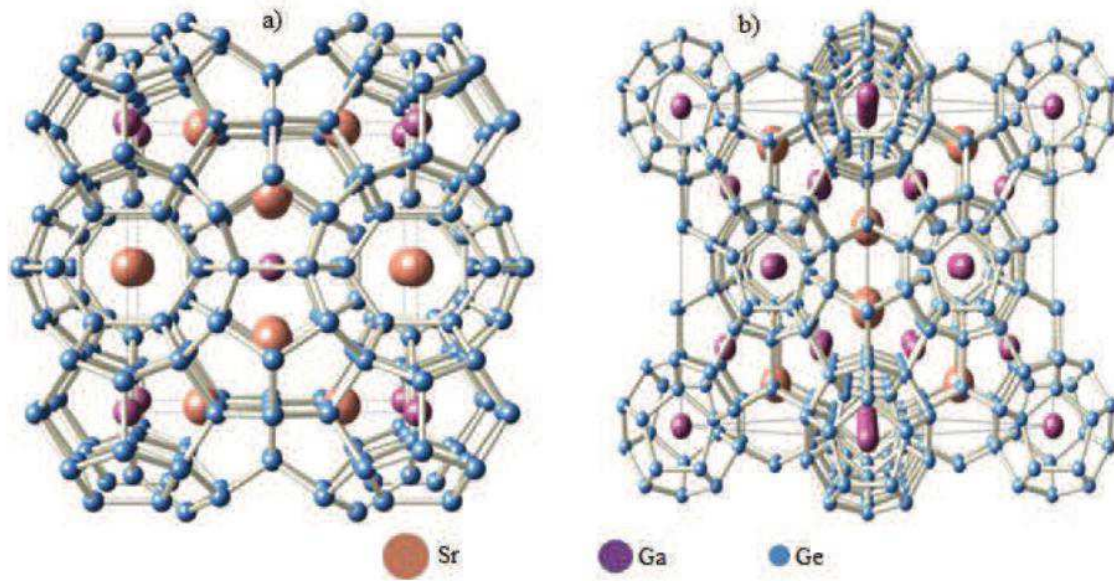
L'intérêt major de ces systèmes comme des composés thermoélectriques a commencé dans les années 50 où les scientifiques de l'Union Soviétique ont examinés des grands nombres de ces matériaux. En 1956, Dudkin et al. [66] a fait ses premiers travaux sur les propriétés de transport des skutterudites sur les composés binaires  $\text{CoSb}_3$ . Cependant, ces composés ne pris leur essor que trente ans plus tard après avoir prouvé la possibilité d'introduit des atomes dans les cages de la structure du  $\text{CoSb}_3$  [67]. Les skutterudites peuvent être de type p ou de type n mais ce sont ces derniers qui présentent de bonnes performances thermoélectriques. Cette famille des matériaux permet d'atteindre des ZT supérieurs à 1 à des températures d'environ 800 °K. Ainsi, un ZT de 1.7 à 850 °K a été obtenu pour  $\text{Ba}_{0,08}\text{La}_{0,05}\text{Yb}_{0,04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  (type n) [68] et un ZT de 1.16 à 800 °K pour  $\text{Ba}_{0,15}\text{Yb}_{0,2}\text{In}_{0,2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  (type p) [69]. Ces excellents résultats ont naturellement favorisé le développement de dispositifs utilisant ces matériaux. Les travaux les plus avancés sont à mettre à l'actif du Jet Propulsion Laboratory (JPL) de la NASA [70] qui emploie les skutterudites dans des générateurs thermoélectriques segmentés (Figure II.10) [71].



**Figure II.10.** Prototype de générateur thermoélectrique destiné à remplacer les générateurs à base de Si-Ge pour les futures missions spatiales. Il s'agit de branches segmentées. La partie au contact de la source froide est constituée de matériaux conventionnels, alors que la partie au contact de la source chaude est réalisée à l'aide de skutterudites [71].

### II.8.2. Les clathrates

Les clathrates sont des composés formés par remplissage des atomes (des terres-rares ou des alcalino-terreux) dans des cavités, leurs réseaux sont formés par les atomes de Ga et Ge. On distingue deux types principales des clathrates sont les types I ( $A_xM_yX_{46-y}$ ) et II ( $A_xM_yX_{136-y}$ ), où A est un métal des terres-rares, alcalino-terreux ou une cavité, X est un métalloïde (Si, Ge, Ga). La différence entre le type I et II viennent du nombre et de la taille de leurs cavités. L'effet de remplissage de ces cages est de diminuer la conductivité thermique de réseau  $\kappa_L$  à des valeurs aussi faibles que les verres ou la silice dans les types I et par conséquent augmente leur facteur de mérite ( $ZT \approx 1$ ) [72-74]. Par conséquent, ils peuvent être de bons matériaux TE.



**Figure II.11.** Matériaux thermoélectriques de structure complexe : (a) clathrate type I ( $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ) et (b) clathrate type II [75].

### II.8.3. Les oxydes

Historiquement, les oxydes n'avaient pas été beaucoup étudiés pour les applications thermoélectriques jusqu'au 1997, année de la découverte du  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  avec une stabilité chimique en atmosphère oxydante particulièrement intéressante. I. Terasaki en 1997 [76] a montré que ce dernier composé présente un coefficient Seebeck élevé ( $S = 80 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$ ) et une résistivité électrique faible ( $\rho = 0.2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ) à  $300 \text{ }^\circ\text{K}$ .  $S$  et  $\rho$  augmentent légèrement lorsque la température augmente, conduisant à une amélioration du facteur de mérite avec  $ZT \sim 1$  à  $800 \text{ }^\circ\text{K}$  pour les meilleurs cristaux [77], ce qui a entraîné un gain d'intérêt dans la recherche des nouveaux oxydes thermoélectriques. Afin d'optimiser les propriétés thermoélectriques de cette famille d'oxyde, de nombreuses études ont été réalisées sur les composés en couches contenant du cobalt comme  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  [78] et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  [79] présentent des résultats intéressants avec  $ZT \approx 1$  à  $1000 \text{ }^\circ\text{K}$ .

### II.8.4. Les semi-Heuslers

Les composés semi-Heuslers ont la formule chimique générale XYZ, où X, Y et Z peuvent être choisis dans de nombreux groupes. Ces matériaux font partie des matériaux les plus prometteurs pour des applications à haute température, en raison de la stabilité chimique et thermique [80]. On peut trouver les matériaux semi-Heuslers dans la phase semi-conducteurs ou bien la phase semi métallique. La valeur minimale de l'énergie de la bande interdite conduit à une grande valeur de la masse effective, et donc un facteur de puissance élevé et aussi une valeur élevée de la conductivité thermique qui peut être modifié par le dopage. Nous prônons par exemple le TiNiSn, le dopage sur les sites de Sn diminue la résistivité électrique, tandis que lorsque on fait le dopage sur les sites Ti et Ni ceci diminue la conductivité thermique. Le composé  $Zr(Ni_{1-x}Pd)(Sn_{1-y}Sb)$  c'est un matériau de type n avec un ZT maximal de 0.7 à 700 °K [81].

### II.8.5. Les chalcopyrites

Les chalcopyrites sont des matériaux semi-conducteurs avec une formule chimique générale  $ABC_2$ . A une température ambiante, ces matériaux cristallisent dans une structure tétragonale. Ces composés sont promoteurs pour les applications thermoélectriques en raison de la nature semi-conductrice avec leur petite valeur de la bande interdite [82]. Expérimentalement, les composés de chalcopyrite à base de Cu tels que  $CuGaTe_2$  [83] et  $CuInTe_2$  [84] ont montré une valeur de mérite d'environ 1.4 et 1.18 à 800 °K et 850 °K respectivement. D. Parker et DJ Singh [85] ont constaté que  $AgGaTe_2$  présentait une valeur ZT de 0.8 à 850 °K pour un faible dopage par les trous d'environ  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . De plus, une valeur ZT de 1 est rapportée pour le composé  $AgBiSe_2$  à 733 °K par Lin et al [86]. Alors que, d'un point de vue théorique, V. K. Gudelli et al [87] ont rapporté que la valeur ZT de  $CuGaTe_2$  est de de 1.69 à une température de 950 °K.

### **II.9. Conclusion**

Après avoir dressé un bref historique de la thermoélectricité nous avons présenté les trois effets thermoélectriques (effet Seebeck, Peltier et Thomson) et la relation entre eux ainsi que les conséquences que ceux-ci engendraient (refroidissement et génération d'électricité).

Il en résulte que l'efficacité de conversion énergétique dépend de la qualité des matériaux définie par le facteur de mérite  $ZT$  auquel sont reliés le coefficient de Seebeck et les conductivités électriques et thermiques. Ces trois propriétés interdépendantes varient toutes en fonction de la concentration des porteurs de charge.

La thermoélectricité devrait donc contribuer, avec les nouvelles énergies, à faire face à la crise énergétique; mais n'oublions pas que la principale réponse à cette crise n'est pas le développement de nouvelles énergies mais le changement de nos habitudes de vie, et la réduction de notre consommation d'énergie. En effet, aujourd'hui les nouvelles énergies ne servent pas à réduire la consommation d'énergies fossiles mais à compenser l'augmentation de la demande énergétique mondiale.

### Référence bibliographique

- [1] Belfarh Toufik, Contribution A l'étude Des Propriétés Physiques Des Composés De Type Zintl A Structure Lali3sb2, thèse de doctorat, Université de Mustapha Stambouli-Mascara (2019).
- [2] D. M. Rowe, Crc Handbook Of Thermoelectrics, Crc Press, Boca Raton, (1995).
- [3] L. E. Bell, Science 321, 1457 (2008).
- [4] T.M. Tritt, Recent Trends In Thermoelectric Materials Research, In Semiconductors And Semimetals, Academic, San Diego, P 69-71, (2001).
- [5] Djalila Boudemagh, Synthèse et étude des matériaux thermoélectrique du système Mg2si1-Xsnx, thèse de doctorat, l'université Joseph Fourier, Grenoble, (2010).
- [6] Seebeck, T. J. Abhandlungen Der Deutschen Akademie Der Wissenschaften Zu Berlin, 265, 1822 (1821).
- [7] Romain Bude, synthèses et caractérisations de matériaux thermoélectriques nanostructurés, thèse de doctorat, L'université de Paris-Saclay préparée à CentraleSupélec, (2018).
- [8] Roux-Briffaud Jonas Mp1 A2, la thermoélectricité, étude bibliographique, (2008)
- [9] J.C. Peltier. Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électriques. Annales de physique et de chimie, Lv1 371(1834).
- [10] Billel Smili, étude des Propriétés électroniques, résistivité et pouvoir thermoélectrique d'alliages amorphes, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar –Annaba. (2018).
- [11] E. Kanimba, Z. Tian "Thermoelectrics For Power Generation "Intch Edition (2016).
- [12] L. Onsager, reciprocal relations in irreversible processes. Ii. Physical Review, 38(12): P. 2265. (1931).
- [13] Jean-Carambole-Denis.Fr.Wikipedia.Org.
- [14] T.T. Xuan Vo. thèse de doctorat. Ecole doctorale. Paris Sud. « Nanomatériaux Pour Applications Thermoélectriques ». (2015)
- [15] A. F. Ioffe. Energetic basis of thermoelectrical cells from semiconductors. academy of sciences of the ussr, (1950).
- [16] M. V. Vedernikov Et E. K. Iordanishvili. A. F. Ioffe And Origin Of Modern Semiconductor Thermoelectric Energy Conversion. 17th International Conference On Thermoelectrics, Ict, 37-42(1998).
- [17] D.M. Rowe, Thermoelectrics Handbook: Macro To Nano: Crc Press. (2006)

- [18] W.S. Liu, X. Yan, G. Chen, Z.F. Ren, Recent Advances In Thermoelectric Nanocomposites, *Nano Energy* 1 42-56. (2012).
- [19] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R.G. Yang, H. Lee, D.Z. Wang, Z.F. Ren, J.P. Fleurial, P. Gogna, *Adv. Mater* 19 1043-1053. (2007)
- [20] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Science* 320 634-638. (2008)
- [21] K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis, *Science* 303 818-821. (2004)
- [22] J. F. Li, W.-S. Liu, L.-D. Zhao, M. Zhou, *Npg Asia Mater* 2 152-158. (2010)
- [23] L.D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, *Nature* 508 373-377. (2014)
- [24] S.D. Kang, J.-H. Pohls, U. Aydemir, P. Qiu, C.C. Stoumpos, R. Hanus, M.A. White, X. Shi, L. Chen, M.G. Kanatzidis, G.J. Snyder, *Mater. Today Phys.* 1 7-13, (2017)
- [25] J. Yang, G.P. Meisner, L. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 85 1140-1144. (2004)
- [26] R. He, H. Zhu, J. Sun, J. Mao, H. Reith, S. Chen, G. Schierning, K. Nielsch, Z. Ren, *Mater. Today Phys.* 1 24-30, (2017).
- [27] S.I. Kim, K.H. Lee, H.A. Mun, H.S. Kim, S.W. Hwang, J.W. Roh, D.J. Yang, W.H. Shin, X.S. Li, Y.H. Lee, G.J. Snyder, S.W. Kim, *Science* 348 109-114. (2015)
- [28] Z. Chen, W. Li, S. Lin, J. Shen, Y. Chang, R. Hanus, B. Ge, G.J. Snyder, Y. Pei, *Nat. Commun.* 8 13828. (2017)
- [29] L.-D. Zhao, J. He, C.-I. Wu, T.P. Hogan, X. Zhou, C. Uher, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* 134 7902-7912. (2012)
- [30] J. Li, Q. Tan, J.-F. Li, D.-W. Liu, F. Li, Z.-Y. Li, M. Zou, K. Wang, *Adv. Funct. Mater* 23 4317-4323. (2013)
- [31] M. Zebarjadi, G. Joshi, G. Zhu, B. Yu, A. Minnich, Y. Lan, X. Wang, M. Dresselhaus, Z. Ren, G. Chen, *Nano Lett.* 11 2225-2230. (2011)
- [32] B. Yu, M. Zebarjadi, H. Wang, K. Lukas, H. Wang, D. Wang, C. Opeil, M. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Nano Lett.* 12 2077-2082. (2012)
- [33] R. Ang, A.U. Khan, N. Tsujii, K. Takai, R. Nakamura, T. Mori, *Angew. Chem.* 127 13101-13105. (2015)
- [34] F. Ahmed, N. Tsujii, T. Mori, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 5 7545-7554. (2017)
- [35] Y. Pei, X. Shi, A. Lalonde, H. Wang, L. Chen, G.J. Snyder, *Nature* 473 66-69. (2011)



- [36] C. Fu, T. Zhu, Y. Liu, H. Xie, X. Zhao, *Energy & Environ. Sci.* 8 216-220. (2014)
- [37] D. Vashaee, A. Shakouri, *Phys. Rev. Lett.* 92 106103-106104. (2004)
- [38] J. Mao, Y. Wang, H.S. Kim, Z. Liu, U. Saparamadu, F. Tian, K. Dahal, J. Sun, S. Chen, W. Liu, Z. Ren, *Nano Energy* 17 279-289. (2015)
- [39] W. Liu, Q. Jie, H.S. Kim, Z. Ren, *Acta Mater.* 87 357-376. (2015)
- [40] W. Liu, J. Hu, S. Zhang, M. Deng, Y. Liu, *Mater. Today Phys.* 1 50-60, (2017)
- [41] [T. M. Tritt Et M. A. Subramanian. *Thermoelectric Materials, Phenomena, And Applications: A Bird's Eye View.* Mrs Bulletin, Vol. 31, P. 188-194 ( 2006).
- [42] D.E.Si Mohammed, T. Seddik, M. Batouche, O. Merabiha, A. Zanoun, *Journal Of Applied Physics* 123, 095106 (2018).
- [43] B. Lenoir, J.-P. Michenaud Et A. Dauscher. *Thermoélectricité : Des Principes Aux Applications.* Techniques de l'ingénieur, (2010).
- [44] B. Lenoir, A. Dauscher, M. Cassart, Y. I. Ravich Et H. Scherrer. Effect Of Antimony Content On The Thermoelectric Figure Of Merit Of Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> Alloys. *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids*, Vol. 59, P. 129-134(1998).
- [45] W. M. Yim Et A. Amith. Bi-Sb Alloys For Magneto-Thermoelectric And Thermomagnetic Cooling. *Solid-State Electronics*, 1972, Vol. 15, P. 1141-1165.
- [46] R. Wolfe Et G. E. Smith. Effects Of A Magnetic Field On The Thermoelectric Properties Of A Bismuth Antimony Alloy. *Applied Physics Letters*, 1962, Vol. 1, P. 5
- [47] V. S. Zemskov, A. D. Belaya, U. S. Beluy Et G. N. Kozhemyakin. Growth And Investigation Of Thermoelectric Properties Of Bi-Sb Alloy Single Crystals. *Journal Of Crystal Growth*, Vol. 212, P. 161-166(2000).
- [48] O. Yamashita And S. Tomiyoshi, *Japanese Journal Of Applied Physics*, Vol. 42, pp. 492 (2003).
- [49] S. I. Kim, K. H. Lee, H. A. Mun, H. K. Kim, S. W. Hwang, J. W. Roh, D. J. Yang, W. H. Shin, X. S. Li, Y. H. Lee, G. J. Snyder Et S. W. Kim. Dense Dislocation Arrays Embedded In Grain Boundaries For High-Performance Bulk Thermoelectrics. *Science*, Vol. 348, P. 109(2015).
- [50] M. Hong, T. C. Chasapis, Z.-H. Chen, L. Yang, M. G. Kanatzidis, G. J. Snyder Et J. Zou. N-Type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-X<sub>sex</sub> Nanoplates With Enhanced Thermoelectric Efficiency Driven By Wide-Frequency Phonon Scatterings And Synergistic Carrier Scatterings. *Acs Nano*, Vol. 10, P. 4719-4727 (2016).
- [51] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts Et B. O'quinn. Thin-Film Thermoelectric Devices With High Room-Temperature Figures Of Merit. *Nature*, Vol. 413 P. 597(2001).

- [52] J. P. Heremans Et B. Wiendlocha. Tetradymites: Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Related Materials. In : Materials Aspect Of Thermoelectricity, Ed. C. Uher, Crc/Taylor & Francis, (2017).
- [53] G. Tan Et M. G. Kanatzidis. All-Scale Hierarchical PbTe: From Nanostructuring To A Panoscopic Material. In : Materials Aspect Of Thermoelectricity, Ed. C. Uher, Crc/Taylor & Francis, (2017).
- [54] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid Et M. G. Kanatzidis. High-Performance Bulk Thermoelectrics With All-Scale Hierarchical Architectures. *Nature*, Vol. 489, P. 414-418 (2012).
- [55] E. M. Levin, S. L. Bud'ko Et K. Schmidt-Rohr. Enhancement Of Thermopower Of Tags-85 High-Performance Thermoelectric Material By Doping With The Rare Earth Dy. *Advanced Functional Materials*, Vol. 22, P. 2766-2774(2012).
- [56] B. Abeles, D. S. Beers, G. D Cody, *Physical Review*, Vol. 125, Pp. 44. (1962).
- [57] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen Et Z. F. Ren. Enhanced Thermoelectric Figure Of Merit In Nanosructured N-Type Silicon Germanium Bulk Alloy. *Applied Physics Letters*, Vol. 93, P. 193121(2008).
- [58] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen Et Z. Ren. Enhanced Thermoelectric Figure Of Merit In Nanostructured P-Type Silicon Germanium Bulk Alloys. *Nano Letters*, Vol. 8, P. 4670-4674(2008).
- [59] G. Slack, *Crc Handbook Of Thermoelectrics* (Éd. Rowe, D.) Isbn : 9780849301469 (Crc Press, 1995).
- [60] C. Godart, *Matériaux A Effets Thermoélectriques. Techniques De l'ingénieur Matériaux Actifs Et Intelligents* (2016)
- [61] J.P. Maurice Gerl, *Issi. Physique Des Matériaux*, 701 (1997)
- [62] D. G. Cahill, , S. K. Watson, & R. O. Pohl, *Phys. Rev. B* 46, 6131–6140 (10 Sept. 1992)
- [63] D. Bérardan, *Etude De Skutterudites De Terres-Rares (R) Et De Métaux D (M) Du Type Rm<sub>4</sub>sb<sub>12</sub> : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité* Thèse de doctorat de l'université Paris Xii Val de Marne, (2004).
- [64] I. Ofedal, *Zeitschrift Für Krisrallographie*. A66, (1928).
- [65] A. Kjekshus And T. Rakke, *Compounds With The Skutterudite Type Crystal Structure - Iii- Structural data for arsenides and antimonides, acta chemica scandinavia*, Vol. 28 ,pp. 99(1974).
- [66] Dudkin L.D., Abrikosov K.K., *Zh. Neorg. Khim.*, Vol 1, P. 2096, (1956).

- [67] Sales B.C., Mandrus D., Williams R.K., *Science*, Vol 272, P. 1325, (1996).
- [68] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Chao, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang et L. Chen. Multiple-Filled Skutterudites: High thermoelectric figure of merit through separately optimising electrical and thermal transport. *Journal of American chemical society*, Vol. 133, P. 7837-7846 (2011).
- [69] S. Ballikaya, G. Wang, K. Sun et C. Uher. Thermoelectric properties of triple-filled based skutterudites with multiple filler atoms. *Journal of electronic materials*, Vol. 40, P. 570-576, (2011).
- [70] Morelli D.T. Et Al., *Phys. Rev. B*, Vol 51, P. 9622, (1995).
- [71] El-Genk M.S. Et Al, *Energy Conv. And Management*, Vol 47, P. 174, (2006).
- [72] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, and S. B. Schujman, *J. Applied Physics Letters*, 73, 178-180 (1998).
- [73] H. Anno, M. Hokazono et M. Kawamura, 21st International conference on “Thermoelectrics”, Long Beach, California, Usa, P. 77, 25-29, (2002).
- [74] A. Bentien, S. Paschen, V. Pachero, 22nd International Conference On “Thermoelectrics” Ict2003, La Grand Motte, France, P. 131, (2003).
- [75] G.S. Nolas, J.L. Cohn, G.A. Slack, S.B. Schujman, Semiconducting Ge Clathrates: promising candidates for thermoelectric applications, *Appl. Phys. Lett.* 73 178-180. (1998)
- [76] I. Terasaki, Y. Sasago, And K. Uchinokura, *J. Physical Review B* 56, R12686-R12687,(1997).
- [77] K. Fujita, T. Mochida, And K. Nakamura, *J. Applied Physics of Japon*,40 4644 Doi:10.1143/Jjap.40.4644 (2001).
- [78] R. Funahashi, I. Matsubara, And S. Sodeoka, *J. Applied Physics Letters*, 76, 2385-2387(2000).
- [79] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, And H. Yamada, *J. Materials Chemistry*, 9, 1659-1660 (1999).
- [80] S.J. Poon, Edited By T.M. Tritt, “Semiconductors and semimetals”, Vol. 70, Chap. 2, treatise editors, R.K. Willardson and E.R. Weber, (Academic Press, New York, 37(2001).
- [81] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G.P. Meisner, And C. Uher, *J. Applied Physics Letters*, 79, 4165-4167 (2001).
- [82] L. Yu, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 108, 068701(2012).
- [83] T. Plirdpring, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Day, S. Firdosy, V. Ravi, G.J. Snyder, A. Harnwungmoung, T. Sugahara, Y. O-Hishi, H. Muta, S. Yamanaka, *Adv. Mater.* 24, 3622 (2012).

- [84] R.H. Liu, L.L. Xi, H.L. Liu, X. Shi, W.Q. Zhang, L.D. Chen, Chem. Commun. 48, 3818 (2012).
- [85] D. Parker, D.J. Singh, Phys. Rev. B 85, 125209 (2012).
- [86] Lin Pan, David Bérardan, Drago Nita, J. Am. Chem. Soc. 135 4914–4917 (2013).
- [87] V.K. Gudelli, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, N.E. Christensen, J. Appl. Phys. 114, 223707(2013).

# Chapitre



III

## *Méthode de calcul*

III.1. Introduction

---

III.2. L'équation de Schrödinger

III.3. Fondement de la DFT

III.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

III.5. Equations de Kohn et Sham

III.6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées  
(FP-LAPW)

III.7. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

III.8. Le concept de la méthode FP-LAPW

III.9. Le code Wien2k

III.10. Conclusion

Références bibliographiques

### III.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont des branches qui s'intéressent à la compréhension et l'exploitation des systèmes des électrons en interaction entre eux et avec les noyaux [1]. En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour la résolution de ce problème de mécanique quantique. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en fortes interactions, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible [2].

### III.2. L'équation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger [3]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{III.1}$$

Tel que:  $E$  est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde  $\Psi$  du cristal.

Du point de vue microscopique, un solide peut être vu comme une collection de particules lourdes, noyaux positivement chargés, et d'électrons plus légers négativement chargés. L'hamiltonien ( $H$ ) exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons). Il est écrit sous la forme suivante [4]:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad \text{III.2}$$

Dans laquelle les termes  $T_e$ ,  $T_N$ ,  $V_{e-e}$ ,  $V_{e-N}$  et  $V_{N-N}$  correspondent à:

- ✓  $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i$  : est l'énergie cinétique des électrons.
- ✓  $T_N = -\frac{\hbar^2}{2M'} \sum_i \Delta_i$  : est l'énergie cinétique des noyaux.
- ✓  $V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  : est l'énergie potentielle de l'interaction répulsive électron-électron.
- ✓  $V_{e-N} = \sum_{K \neq 1} U_{ik} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{K \neq 1} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_1|}$  : est l'énergie potentielle d'interaction attractive électron-noyau.
- ✓  $V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{K \neq l} U_{kl} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{K \neq l} \frac{Z_l Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|}$  : est l'énergie potentielle de l'interaction répulsive noyau-noyau.
- ✓  $e$  : la charge de l'électron.
- ✓  $m$  : la masse de l'électron.
- ✓  $M'$  : la masse du noyau.
- ✓  $r_i, r_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j) respectivement.
- ✓  $R_k, R_l$  définissent les positions des noyaux (k) et (l) respectivement.
- ✓  $Z_k, Z_l$  : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l) respectivement.

Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de la faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations [5].

### III.2.1. L'approximation de Born – Oppenheimer

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer, on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux, l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{N-N}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. Tel que :

$$\hat{H}_e = +\hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad \text{III.3}$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (III.1) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre cette équation [6].

### III.2.2. L'approximation de Hartree-Fock

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit:

$$H = \sum H_i \quad \text{III.4}$$

Avec;

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{\text{ext}}(r_i) + V_H(r_i) \quad \text{III.5}$$

Tel que :  $V_{\text{ext}}(r_i) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_k \frac{Z_k e^2}{|R_k - r_i|}$  : Est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

$R_k$  = est la position fixe des noyaux (k)

$V_H(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\rho_i(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$  : Est le champ effectif de Hartree, avec  $\rho_i(r')$ : La densité d'électrons.

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle, a la forme d'un produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i \Psi(r_i) \quad \text{III.6}$$

Et  $E_e = \sum_i E_i \quad \text{III.7}$

Avec  $H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad \text{III.8}$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron. Mais tant que l'électron est un fermion, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock, a proposé



d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [7].

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_n(r_1) & \Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad \text{III.9}$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  : est la constante de normalisation.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer.

### III.3. Fondement de la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT) [9-11] 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. Plusieurs travaux sont consacré à expliqué cette théorie [10,12]

Thomas (1927) et Fermi [13,14] sont les premiers à avoir introduit la densité électronique dans leurs calculs. Après leurs travaux, la DFT a été relancée de nouveau en 1964 par Hohenberg- Kohn [1] et Kohn-Sham [15], et ce n'est qu'a l'issue de leurs travaux (Kohn-Sham), au milieu des années 60, que la DFT a permis de traiter de façon réaliste le problème à N corps. Ils ont traité le problème à N corps à l'aide des équations type Schrödinger à une seule particule nommées les équations de Hohenberg- Kohn, la résolution de ces équations conduit à l'énergie totale  $E[n(r)]$ , et à la densité électronique  $n(r)$  de l'état fondamental.

### III.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

P. Hohenberg et W. Kohn [16] ont reformulé l'équation de Schrödinger non plus en termes de fonctions d'onde mais au moyen de la densité électronique (approche déjà proposée par Thomas et Fermi [14, 17]). La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui ont été énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn.

**Premier théorème:** La densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$ , associée au niveau fondamental d'un système de  $N$  électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ , détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de  $\rho_0(\vec{r})$ . La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit:

$$E[\rho] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) v_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{III.10}$$

Où  $\int \rho(\vec{r}) v_{\text{ext}}(\vec{r})$  représente l'interaction noyaux-électrons,  $F[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$  indépendante du potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ ; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] E_{\text{Hartree}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad \text{III.11}$$

Où  $T[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})]$  est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree  $E_{\text{Hartree}}[\rho(\vec{r})]$  (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ .

Second théorème: Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

$$\left[ \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad \text{III.12}$$

La fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho(\vec{r})]$  [16].

### III.5. Equations de Kohn et Sham

Kohn et Sham proposent une réécriture de  $F[\rho]$  en trois termes [14]:

$$F[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{III.13}$$

Où les deux premiers sont calculables et explicables par des approximations simples et le troisième contient tous les éléments compliqués et difficiles à évaluer.

$E_H$  ou énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron et définie par :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r} \quad \text{III.14}$$

$T_S$  est le terme cinétique d'un système fictif d'électron non interagissant plongés dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit:

$$V_{\text{eff}}[\rho] = (V_H + V_{xc} + V_{\text{ext}})[\rho(\vec{r})] \quad \text{III.15}$$

L'hamiltonien s'écrit:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad \text{III.16}$$

La densité d'états s'écrivant alors:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{III.17}$$

Où  $f_i$  et  $\phi_i$  sont respectivement le nombre d'occupation et la valeur propre associés à l'état  $\phi_i$ .

Le terme dit d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  est défini grâce au potentiel associé.

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial n(r)} = (V_{ee} - V_H)[\rho] + (T - T_s)[\rho] \quad \text{III.18}$$

Il est le seul à ne pouvoir être traité exactement. Le terme « échange » provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétrique vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermion de même nature (par exemple deux électrons).

Cette antisymétrie à son tour aboutit à une séparation spatiale entre fonction d'ondes des électrons de même spin qui contribue à l'énergie du système. De manière générale, les fonctions d'ondes des électrons sont spatialement séparées à cause des interactions coulombiennes entre les électrons. L'énergie associée est dite de corrélation électronique.

Les équations **III.14**, **III.15**, **III.16** sont appelées équation de Kohn-Sham.

### III.5.1. Traitement de l'échange et de corrélation:

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

#### III.5.1.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

La fonctionnelle locale (ou LDA) consiste à supposer que la densité électronique varie peu. On postule alors que pour tout point de l'espace, on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de même densité que dans le solide, chaque point apportant l'énergie d'échange et de corrélation qu'aurait un gaz d'électrons libres dans le modèle du Jellium.

Cela permet de réécrire le terme d'échange-corrélation comme [18]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}[\rho] d^3r \quad \text{III.19}$$

Où  $\mathcal{E}_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation pour un électron dans un gaz d'électrons homogènes de densité électronique  $\rho$ . La dérivée de cette fonctionnelle nous donne le potentiel d'échange corrélation  $v_{xc}^{LDA}[\rho]$ :

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\partial \mathcal{E}_{xc}^{LDA}}{\partial \rho} = \mathcal{E}_{xc}[\rho] + \rho(r) \frac{\partial \mathcal{E}_{xc}^{LDA}}{\partial \rho} \quad \text{III.20}$$

Nous pouvons séparer l'énergie d'échange-corrélation  $\mathcal{E}_{xc}$  en un terme « d'échange »  $\mathcal{E}_x$  et d'un terme de corrélation  $\mathcal{E}_c$  [19]:

$$\mathcal{E}_{xc}[\rho] = \mathcal{E}_x[\rho] + \mathcal{E}_c[\rho] \quad \text{III.21}$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour "Local Spin Density Approximation"). L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas [18]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc} [\rho(r)\downarrow, \rho(r)\uparrow] d^3r \quad \text{III.22}$$

### III.5.1.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ . Ainsi la fonctionnelle  $E_{xc} [\rho(\vec{r})]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, 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 non uniforme, elle s'écrit donc de la forme.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc} [\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad \text{III.23}$$

Où  $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme [20, 18]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad \text{III.24}$$

### III.5.1.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [21], a été publiée par Tran et Blaha [22]. Il s'agit du potentiel mBJ «modified Becke Johnson Potentiel» (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans les dernière versions du code ab-initio Wien2k.

Tran et Blaha [23] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [21] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potentiel (OEP)». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [22] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus couteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [23-26] et la méthode GW [26-28]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [22] a la forme suivante

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{III. 25}$$

L'indice  $\sigma$  est la notation de spin  $\rho_{\sigma}(r)$  est la densité d'électrons:  $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ , et le terme  $t_{\sigma}(r)$  est la densité d'énergie cinétique :  $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}$  et le potentiel de Becke-Roussel (BR) [29] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left( 1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{x_{\sigma}(r)} \right) \quad \text{III. 26}$$

Le terme  $x_{\sigma}$  dans l'équation (III.26) a été déterminé à partir de  $\rho_{\sigma}(r), \nabla \rho_{\sigma}(r), \nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$  et  $t_{\sigma}(r)$  ; tandis que le terme  $b_{\sigma}(r)$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left[ \frac{x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}}}{8\pi\rho_{\sigma}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{III. 27}$$

Le facteur c dans l'équation (III.26) représente la principale modification qui se trouve dans la formule de la fonctionnelle.

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{III. 28}$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables ( $\alpha = -0.012$  (sans dimension) et ( $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$ ) et  $V_{cell}$  est le volume de la maille unitaire. Pour  $c=1$ , nous avons la reproduction du potentiel Beck et Johnson original.

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(r) = v_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{III. 29}$$

En variant  $c$  pour un matériau donné, il a été constaté que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à  $c$  [22]. Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps,  $c_{opt}$  (la valeur de  $c$  qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large,  $c_{opt}$  est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7) [30]. En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [31], Tran et Blaha [22] ont utilisé l'équation (III.26) pour ajuster la valeur de  $c$  par rapport à la valeur de  $c_{opt}$ . Donc, cette équation (III.26) est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par  $c$ .

### III.6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [32-34]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

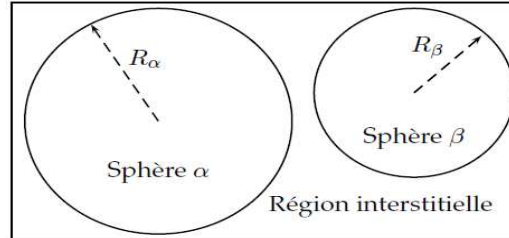
#### III.6.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [32]. Il introduisait en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham. Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R_{\alpha}$ .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de

rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure III.1).



**Figure III.1.** Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques: sphères  $\alpha$  et  $\beta$  de rayons muffin-tin  $R_\alpha$  et  $R_\beta$ , respectivement.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.22}$$

Où  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ . La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{III.23}$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.23) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [33] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :



$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad \text{III.24}$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.24) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad \text{III.25}$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation III.25. En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la

méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [35] et par Andersen [36]. Ces modifications consistent à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U_l'(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### III.6.2 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $U_l'(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U$  sont définies comme dans la méthode APW (III.24) et la fonction  $U_l'(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

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

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l$  et  $U_l'$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.27}$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondant à la fonction  $U_l'$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction

radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie  $E$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad \text{III.28}$$

Où  $O((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . 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  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $U_l'$  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 [37] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [38] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

#### III.7. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $U_l'$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a 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  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### III.8. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [36]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux où le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [39,40] et les métaux de transition [41,42]. 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 cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### III.8.1. La méthode linéaire des ondes planes augmentées avec orbitales locales (Local Orbitals ou LAPW+Lo)

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [38] a 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 des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \left[ A_{lm} U_l(r, E_{l,l}) + B_{lm} U'_{lm}(r, E_{l,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,l}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{III.29}$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont 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 (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). 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 est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

### III.8.2. 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 LAPW+Lo mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+Lo acquièrent une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [43] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+Lo. Cette nouvelle méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+Lo) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la

linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U'_{lm}(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.30}$$

Les orbitales locales sont différentes de celles de la méthode LAPW+Lo et qui sont définies par:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U'_{lm}(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.31}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW.

### III.9. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [44] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad \text{III.32}$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k(r) e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.33}$$

### III.10. Le code Wien2k

Le code Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [45]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [50,51], les systèmes supraconducteurs à haute température [48], les surfaces des métaux de transition [49], les oxydes non ferromagnétiques [50]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont:

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

**LSTART** : C'est une version modifiée du code LSDA de Desclaux. Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion  $lm$  pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

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

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Ce programme utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel.

**LAPW1** : Dans ce programme, la matrice  $H$  de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement  $S$  sont construits, les valeurs propres et les vecteurs propres sont aussi obtenus (dans des fenêtres prédéfinies).

**LAPW2** : Ce programme calcule les valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de Kohn et Sham ) trouvés par LAPW1, et les utilisent pour calculer l'énergie de Fermi et le développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point  $k$  dans la zone de Brillouin. A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielles) sont obtenues par intégration.

**LCORE** : Il est utilisé dans la résolution des états du coeur de la partie sphérique du potentiel total.

**MIXER** : Dans ce programme, les densités d'électron (d'entrée et sortie) sont combinées et mixées.



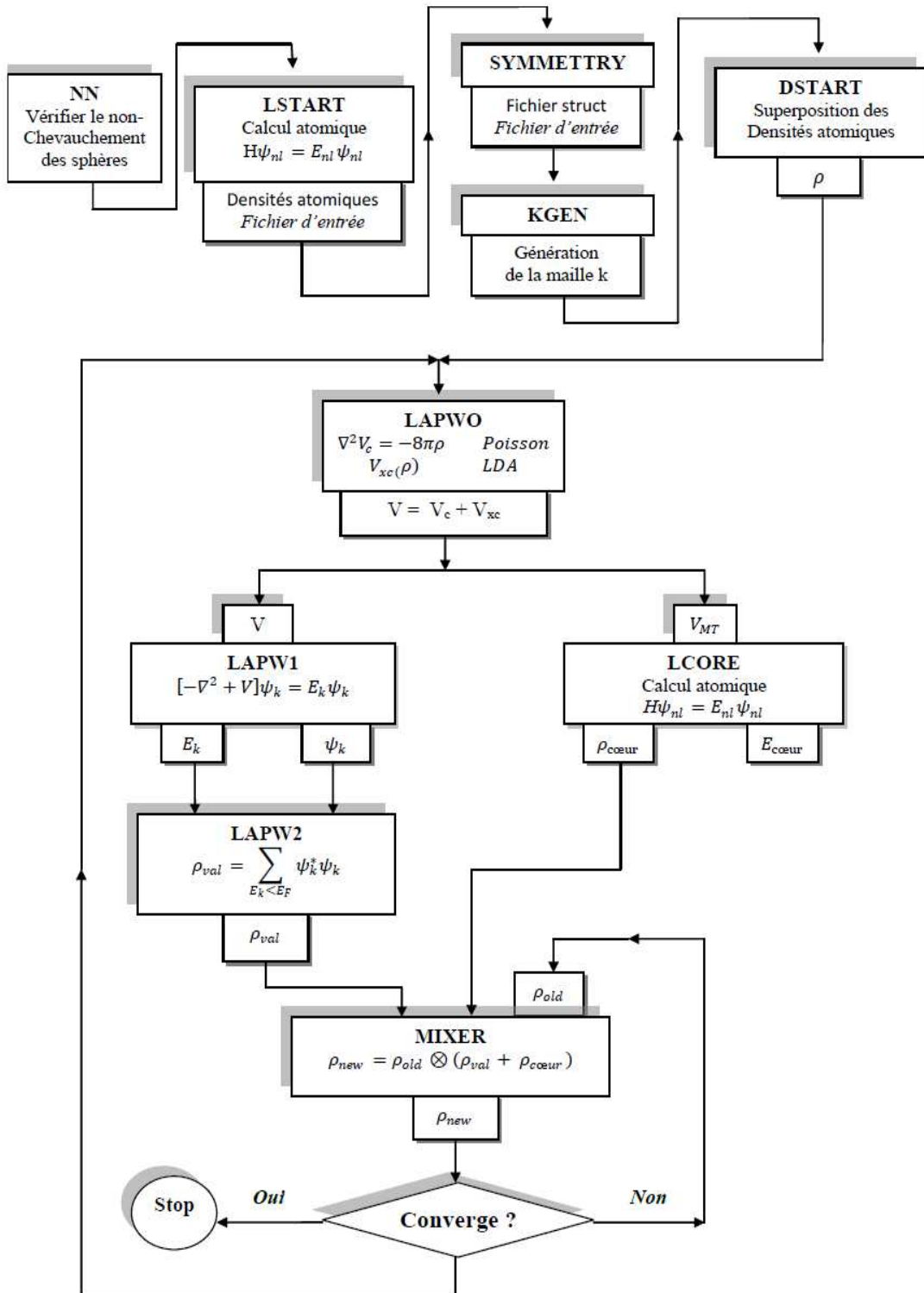


Figure III.2. Le code Wien2k [51].

### III.11. Conclusion

Pour résoudre le problème des électrons multiples, nous avons vu que nous pouvons utiliser deux types d'approche, la première est la méthode de Hartree-Fock, la seconde est la théorie de la densité fonctionnelle DFT développée par Hohenberg et Khon. Cette méthode est très puissante et peut donner une nouvelle reformulation au problème des corps multiples basée sur la densité électronique. Pour cette raison, Khon et Sham ont proposé une nouvelle équation appelée équation de KS. Il s'agit d'une résolution de l'équation de Schrödinger avec le potentiel externe remplacé par le potentiel effectif qui dépend de la densité. Cette densité elle-même dépend de l'état de particule unique.

L'équation KS nous permet de déduire tout le potentiel sauf le potentiel d'échange et de corrélation qui nécessite une approche pour le déterminer. Il existe deux choix pour traiter ce potentiel: le premier est l'approximation de densité locale LDA et le second est l'approximation du gradient généralisé GGA. Becke et Johnson ont proposé une nouvelle version, il s'agit du potentiel mBJ «*modified Becke Johnson Potentiel*». Tran et Blaha ont testé le potentiel proposé par Becke et Johnson, ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combine au potentiel de corrélation de la LDA qui donne toujours des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses telles que les fonctionnels hybrides.

Nous avons vu que la méthode FP-LAPW est l'une des méthodes développées pour résoudre l'équation de KS. L'origine de cette méthode est la méthode APW développée par Slater, qui repose sur la séparation de l'espace et sur l'utilisation de fonctions de base pour différentes régions de l'espace qui sont modifiés par la méthode LAPW afin d'éviter le problème de non linéarité et la continuité dans la méthode APW. De plus, une autre méthode a été développée, qui combine les avantages de (APW) et de (LAPW + LO). L'ensemble de base dépendra de l'énergie et aura toujours la même taille que dans la méthode APW et le problème de description des fonctions propres dans la méthode APW est traité en ajoutant une nouvelle orbite locale (lo). Cette méthode s'appelle (APW + lo).

En fin, l'utilisation du code de calcul Wien2k, dont la méthode FP-LAPW a implémenté un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs, peut donner de bons résultats.

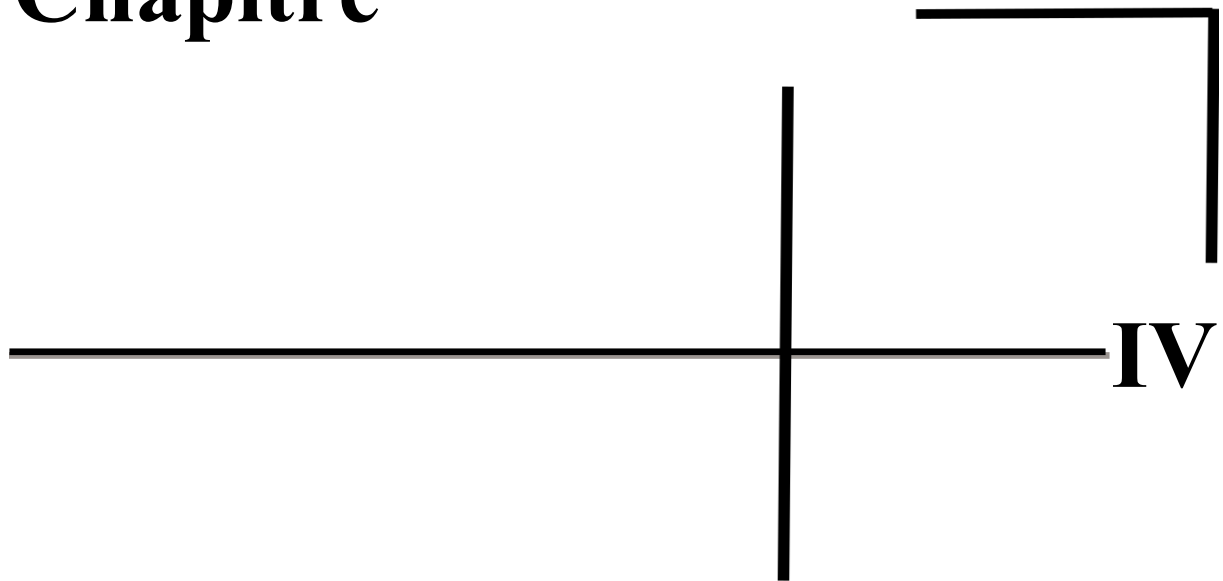
### Références bibliographiques

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 864, 136 (1964).
- [2] P.A.M. Dirac, proc. Roy. Soc.(Londres), 123, 714 (1929).
- [3] Schrödinger. E, Ann. Phys, 79, 489, Schrodinger. E, Ann. Phys, 79, 361,(1926).
- [4] Kahal Larbi, Thèse de Doctorat, Université USTO, (2011).
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, 87, 457 (1927)
- [6] Aboub Zahia, UNIVERSITE KASDI MERBAH(OUARGLA), thèse de doctorat (2012).
- [7] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [9] R. Dreizler, in Relativistic Density Functional Theory, edited by S. Fiolhais, F.Nogueira and M. Marques, Springer-Verlag, Berlin, (2003).
- [10] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, in Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [11] R. Parr and W. Yang, in Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York, (1989).
- [12] Robert G. Parr and Weitao Yang, Density-Functional Theory of atoms and molecules, university of North Carolina, Oxford university press, New York (1989).
- [13] L.H. Thomas.“The Calculations of Atomic Fields”. Proc. Camb. Phil. Soc., 23, (1927)
- [14] E. Fermi. Rend. Accad. Lincei, 6, 602 (1927).
- [15] W. Kohn, L. J. Sham, Phy Rev. A 140, 1133(1965).
- [16] V.A. Fock, Z. Phys, 15, 126 (1930).
- [17] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, 542 (1927).
- [18] D. M. Cerperley and B. J. Aider, Phys. Rev. Lett 45, 566 (1980)
- [19] Dmytro KANDASKALOV, thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2013)
- [20] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B 43, 6671(1992)
- [21] A. D. Becke, E. R. Johnson, Exchange-hole Dipole Moment and the Dispersion Interaction: High-Order Dispersion Coefficients, J. Chem. Phys. 124, 014104 (2006).

- [22] F. Tran and P. Blaha : Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential , Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [23] F. Tran et al : Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential J. Phys.: Condens. Matter 19 196208 (2007).
- [24] J. Heyd et al. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional J. Chem. Phys. 123, 174101 (2005).
- [25] J. Paier, et al. Screened hybrid density functional applied to solids ; J. Chem. Phys. 124, 154709 (2006)
- [26] J. Paier, et al. Accurate treatment of solids with the HSE screened hybrid ; Physica Status Solidi (b) 248 ; 761–1019 (2011).
- [27] V. Faleev et al. All-Electron Self-Consistent GW Approximation: Application to Si, MnO, and NiO Phys. Rev. Lett. 93, 126406 (2004).
- [28] Aulbur WG, Jonsson L, Wilkins JW: Quasiparticle calculations in solids ,Solid State Physics 54, 1-218 (2000)
- [29] Becke A D and Roussel M R, Phys. Rev. A 39, 3761(1989).
- [30] M. Shishkin, et al. Accurate Quasiparticle Spectra from Self Consistent GW Calculations with Vertex Corrections ;Phys. Rev. Lett. 99, 246403 (2007).
- [31] Krukau et al. Hybrid functionals with local range separation ; J. Chem. Phys. 129, 124103 (2008).
- [32] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846,(1937).
- [33] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35(1964).
- [34] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [35] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041, (1975).
- [36] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [37] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661(1979).
- [38] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388(1991).
- [39] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451(1991).
- [40] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858(1990).
- [41] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441(1991).
- [42] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849(1992).
- [43] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15(2000).
- [44] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662(1979).

- [45] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [46] W. A. Harrison, Phys. Rev. B 10, 767(1974).
- [47] W. A. Harrison and S. Ciraci, Phys. Rev. B 10, 1516(1974).
- [48] S. P. Kowalsczyk, L. Ley, F. R. Mc Feely and D. A. Shirley, J. Chem 61, 2850 (1974).
- [49] P. J. Stiles, Sol. Stat. Com. 11, 1063(1972).
- [50] D. Shifert, Phys. Rev. B 10, 3316(1974).
- [51] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

# Chapitre



## *Investigation théorique des propriétés électroniques et thermoélectriques des chalcopyrites $BeSiPn_2$ , $ZnSiPn_2$ et $CdSiPn_2$ ( $Pn=P, As$ )*

IV.1. Introduction

IV.2. Tests de convergence pour  $BeSiPn_2$ ,  $ZnSiPn_2$  et  $CdSiPn_2$  ( $Pn=P, As$ )

IV.3. Propriétés structurales

IV.4. Propriétés électroniques

IV.5. Propriétés thermoélectriques

IV.6. Conclusion

Références bibliographiques

### **IV.1. Introduction**

La découverte des matériaux thermoélectriques (TE) par les scientifiques, avec leur capacité à convertir l'énergie thermique en énergie électrique, fait de la conversion d'énergie thermoélectrique l'une des solutions les plus prometteuses pour les problèmes énergétiques.

Ces matériaux TE ont attiré une large attention en raison de leurs applications potentielles dans la production d'électricité et le pompage de chaleur [1, 2]. L'efficacité des matériaux thermoélectriques est quantifiée par le facteur de mérite adimensionnel  $ZT$ . Un bon matériau TE doit avoir un  $ZT$  élevé, qui est directement lié au grand coefficient de Seebeck ( $S$ ), une grande conductivité électrique ( $\sigma$ ), et inversement proportionnel à la conductivité thermique ( $\kappa$ ). Afin d'obtenir un coefficient Seebeck plus élevé, il faut que la masse de bande du composé soit importante, ce qui abaisse les porteurs de masse de bande, par conséquent les bandes lourdes et légères doivent être présent dans la structure de bande [3].

Parmi les différents matériaux thermoélectriques, Les semi-conducteurs ternaires  $\text{ABC}_2$  sont des matériaux qui cristallisent dans la structure chalcopyrite (CKP) [4]. Ces dernières années, les composés chalcopyrites ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés physiques intéressantes [5-11] et leurs applications possibles en tant que détecteurs photovoltaïques, cellules solaires, diodes électroluminescentes, modulateurs, filtre, et dans l'optique non linéaire [12-15] et la production d'énergie thermoélectrique, vu de leur facteur de mérite thermoélectrique ( $ZT$ ) important.

De nombreux composés de ce type ont été déjà synthétisés et caractérisés a cause de ces propriétés remarquables telle que, le  $\text{BeSiPn}_2$  [16-19],  $\text{ZnSiP}_2$  [20-23],  $\text{ZnSiAs}_2$  [24-26] et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ) [27-32].

Dans le présent chapitre on présente une investigation théorique sur les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des composés  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  d'où ( $\text{Pn} = \text{P}$  et  $\text{As}$ ).



## **IV.2. Tests de convergence pour $\text{BeSiPn}_2$ , $\text{ZnSiPn}_2$ et $\text{CdSiPn}_2$ ( $\text{Pn} = \text{P}$ and $\text{As}$ ).**

Avant de lancer des calculs longs, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrée qui converge la densité initiale de calcul est l'énergie fondamentale de notre système.

### **IV.2.1. Optimisation de l'énergie de séparation**

Nous avons choisi l'énergie de  $-9.0$  Ry comme une énergie de séparation. Cette énergie est utile pour la séparation entre les états de cœur et les états de valences (typiquement, elle est dans un intervalle de  $-6$  à  $-9$  Ry).

### **IV.2.2. Optimisation de $R_{\text{mt}}*K_{\text{max}}$**

Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques [33], c'est-à-dire dans les sphères atomiques avec un rayon de coupure  $l_{\text{max}}=10$ , et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Cette région est limité par un cut-off (Energie de coupure)  $R_{\text{mt}}*K_{\text{max}}$  ou le  $R_{\text{mt}}$  est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et le  $K_{\text{max}}$  est la valeur maximale du vecteur d'onde utilisé dans le développement en ondes planes des fonctions propres. Pour cela nous avons optimisé la valeur de  $R_{\text{mt}}*K_{\text{max}}$  pour les composés  **$\text{BeSiPn}_2$** ,  **$\text{ZnSiPn}_2$**  et  **$\text{CdSiPn}_2$**  avec  **$\text{Pn}=(\text{P, As})$** , qui sont présentés sur les figure **IV.1(a)**, **IV.1(b)** et **IV.1(c)**. Pour cette raison nous avons choisi les valeurs de  $(8.5, 9.5)$ ,  $(10, 9.5)$  et  $(10.5, 9.5)$  pour les matériaux  **$\text{BeSiPn}_2$** ,  **$\text{ZnSiPn}_2$**  et  **$\text{CdSiPn}_2$**  ( **$\text{Pn} = \text{P, As}$** ) respectivement.

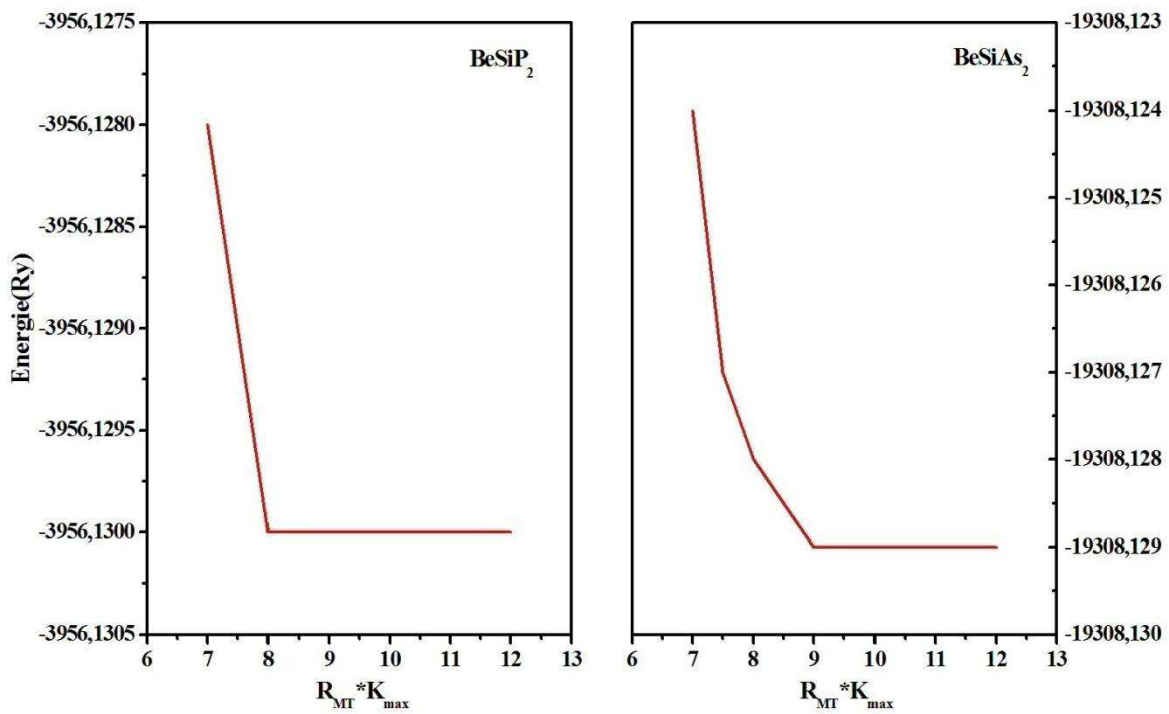


Figure IV.1(a). La convergence d'énergie en fonction de  $R_{mt} * K_{max}$  du composés BeSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As).

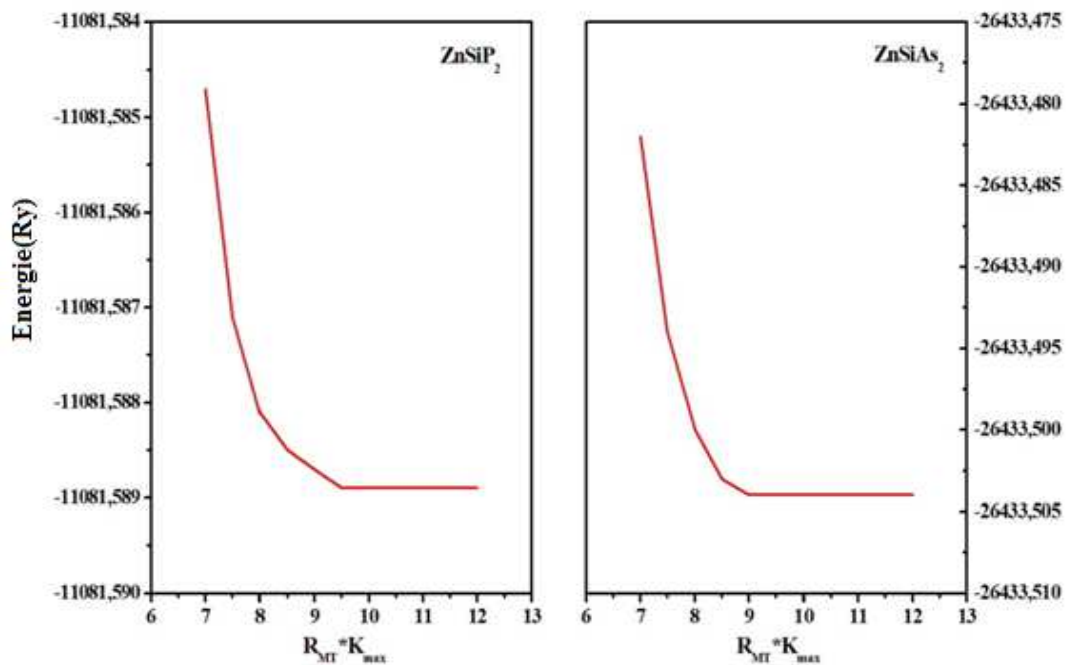


Figure IV.1(b). La convergence d'énergie en fonction de  $R_{mt} * K_{max}$  du composés ZnSiPn<sub>2</sub>(Pn= P, As).

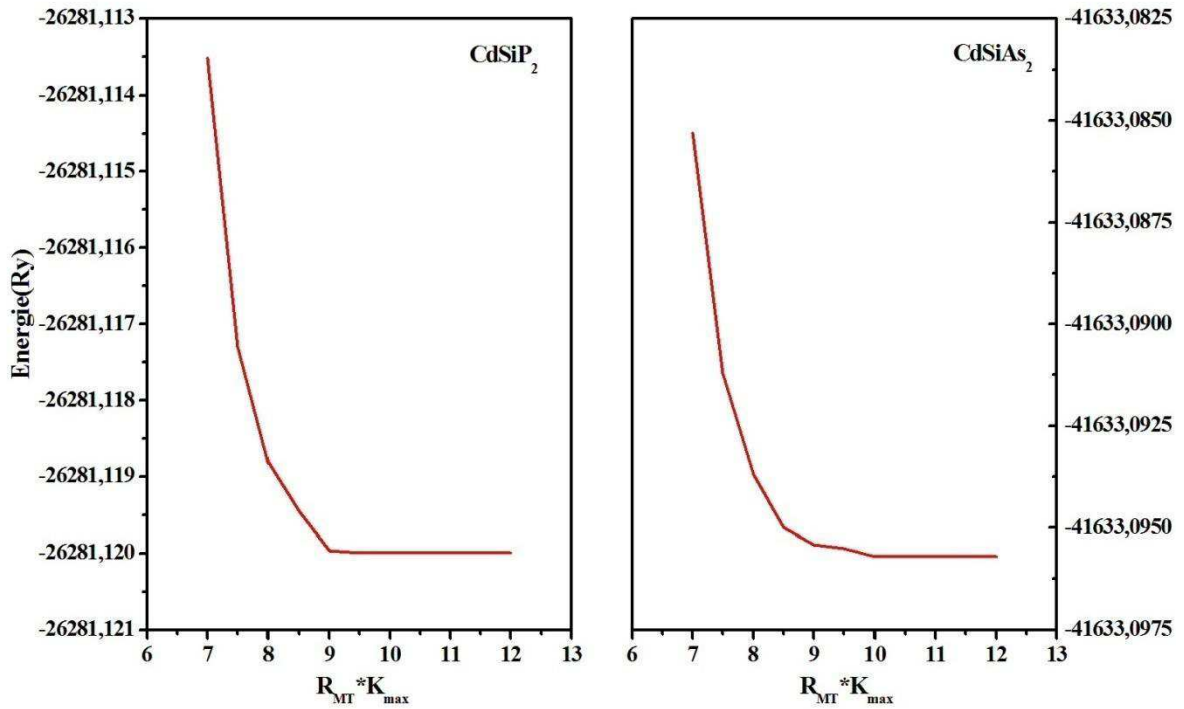


Figure IV.1(c). La convergence d'énergie en fonction de  $R_{mt} * K_{max}$  du composés  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ).

### IV.2.3. Optimisation du nombre de Points K

Pour augmenter la précision de calcul nous avons optimisé aussi le nombre de points K. La courbe d'optimisation des points K est donnée dans la figure IV.2(a), IV.2(b) et IV.2(c) pour les composés  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  avec  $\text{Pn}=(\text{P, As})$ . On remarque que les courbes sont stabilisées aux points K de (500, 500), (600, 500) et (500, 700) pour les matériaux  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ) respectivement.

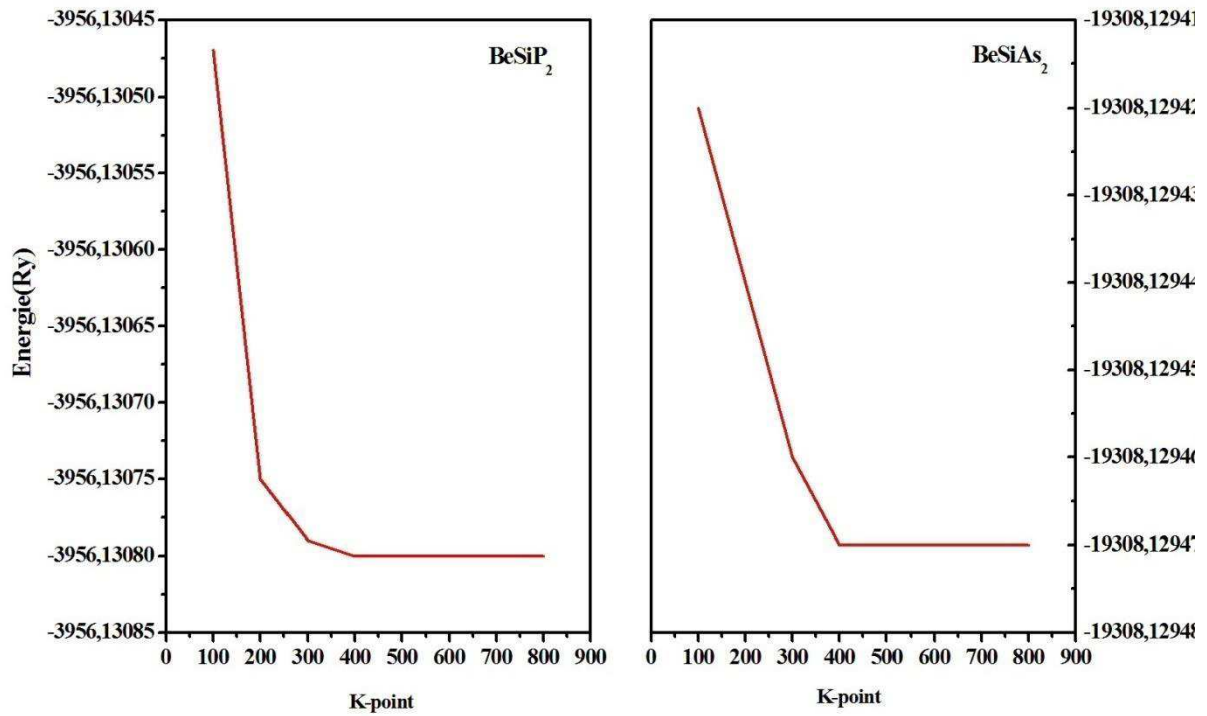


Figure IV.2(a). La convergence d'énergie en fonction de points K du composés  $\text{BeSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ).

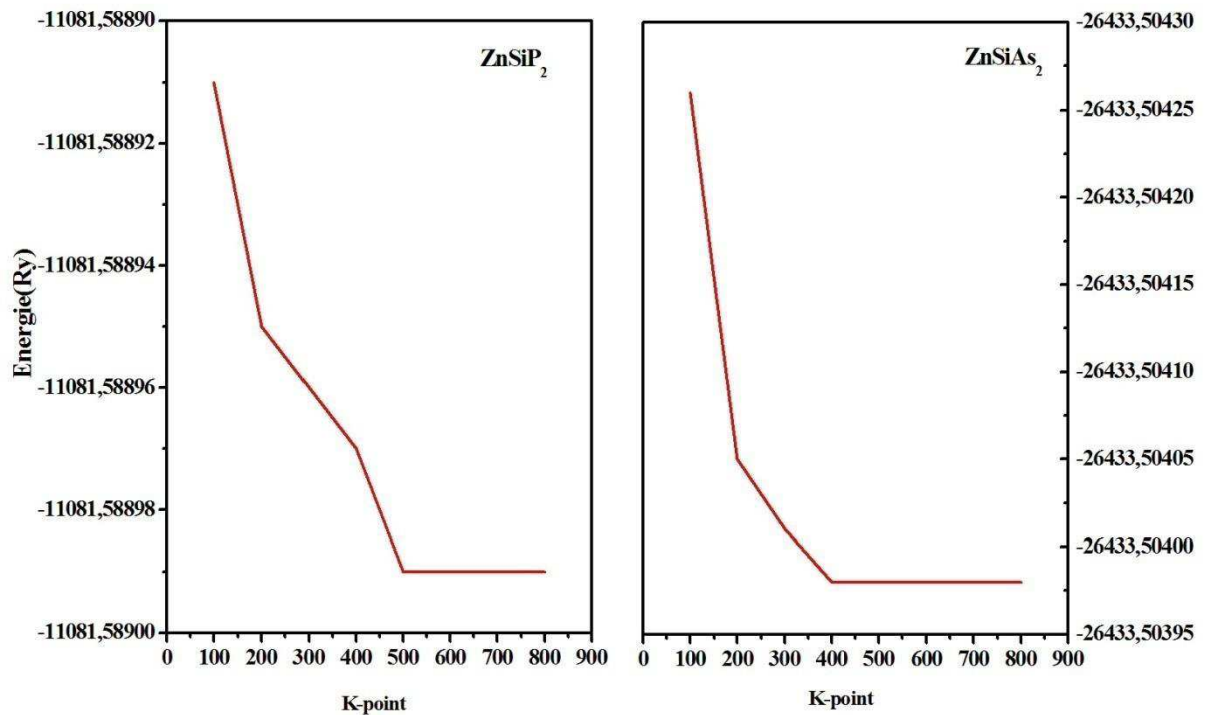


Figure IV.2(b). La convergence d'énergie en fonction de points K du composés  $\text{ZnSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ).

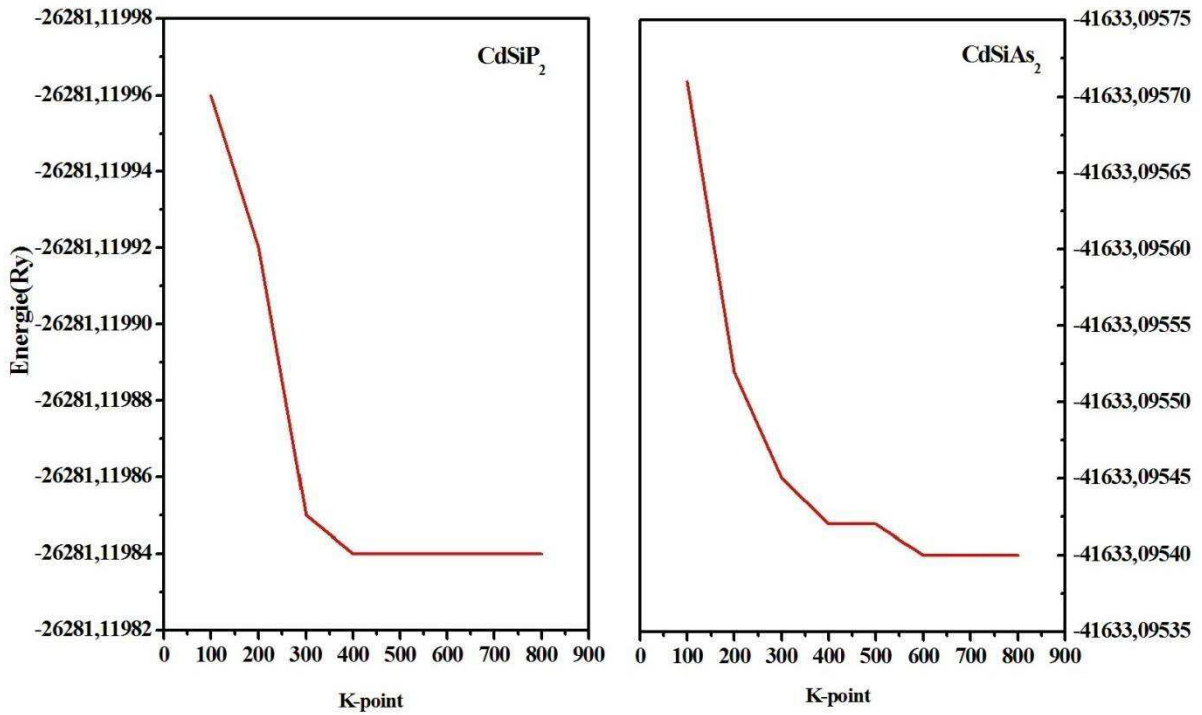


Figure IV.2(c). La convergence d'énergie en fonction de points  $\mathbf{K}$  du composés  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ).

#### IV.2.4. Optimisation de $G_{\max}$

Nous avons effectué aussi des tests de convergences sur la norme de plus grand vecteur d'onde utiliser pour le développement en ondes planes de la densité de charges  $G_{\max}$  pour les matériaux  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  avec  $\text{Pn}=(\text{P, As})$ .

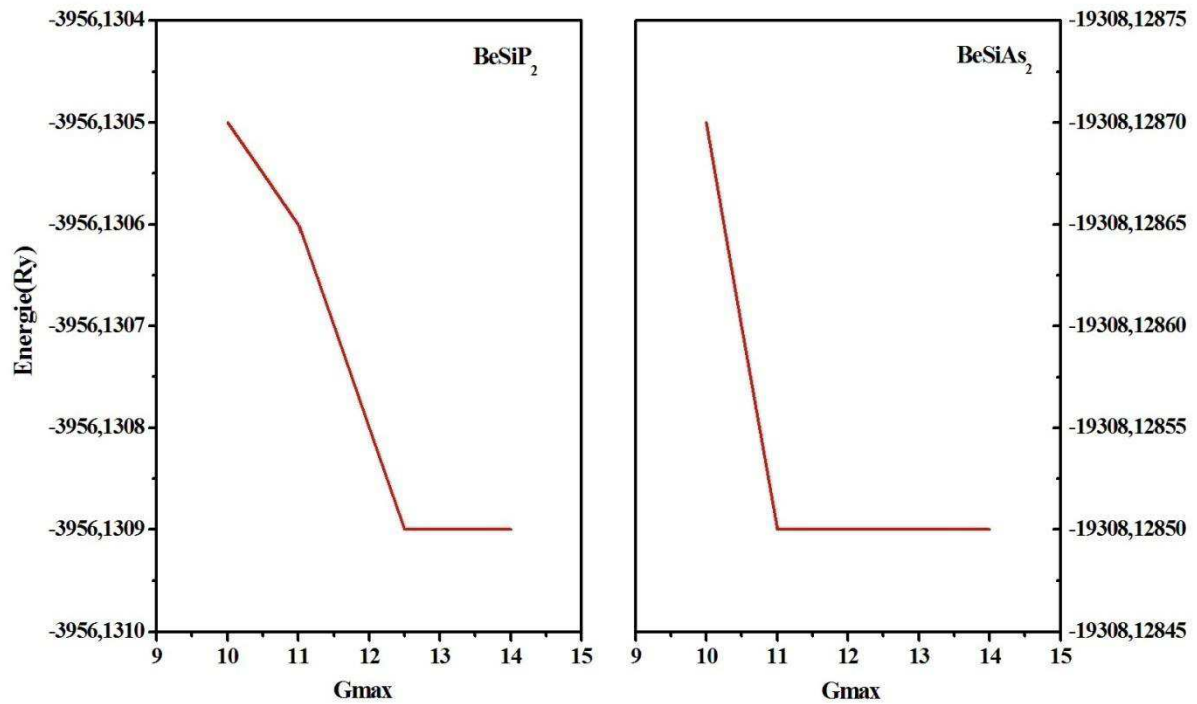


Figure IV.3(a). La convergence d'énergie en fonction de  $G_{\text{max}}$  du composés  $\text{BeSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ).

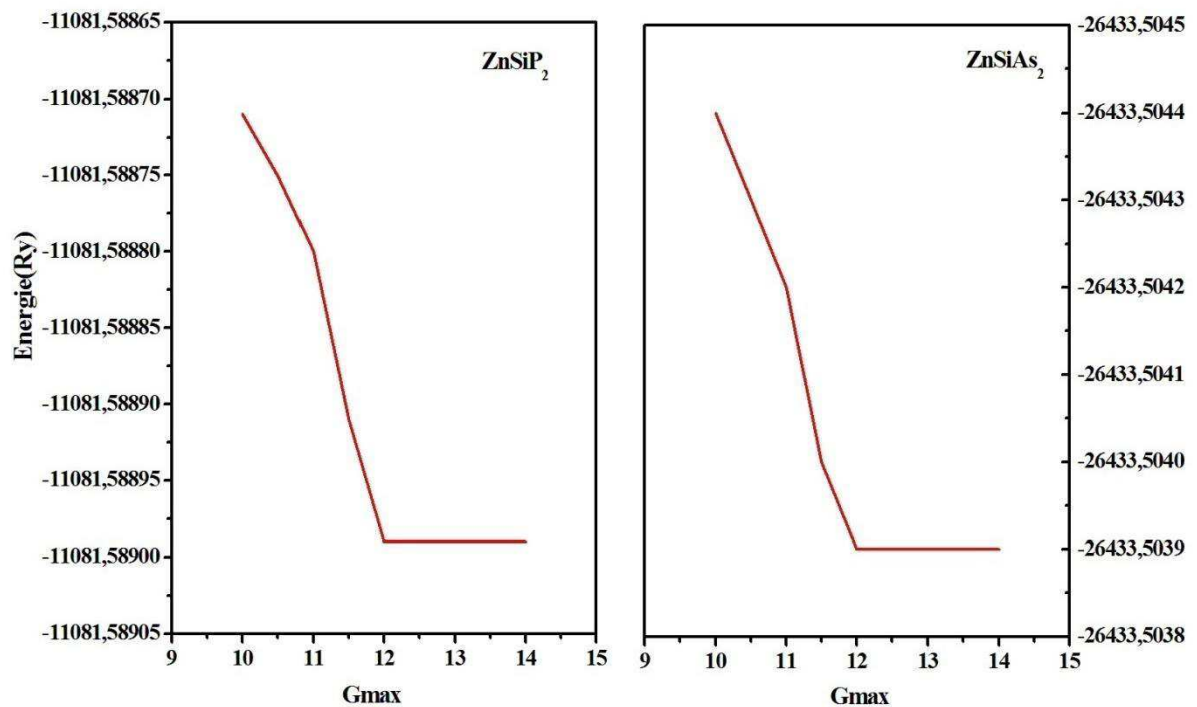


Figure IV.3(b). La convergence d'énergie en fonction de  $G_{\text{max}}$  du composés  $\text{ZnSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ).

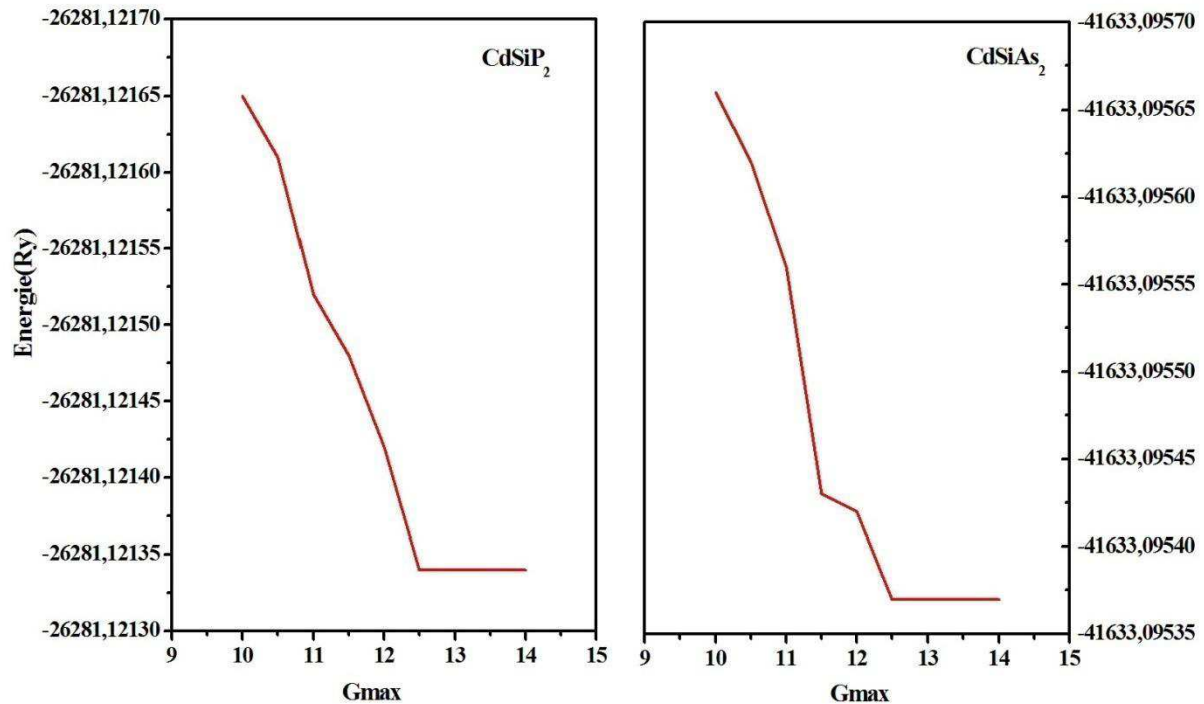


Figure IV.3(c). La convergence d'énergie en fonction de  $G_{\text{max}}$  du composés  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ).

A partir des résultats illustrés sur les figures IV.3(a), IV.3(b) et IV.3(c), on peut remarquer que l'énergie est stabilisée aux valeurs de  $G_{\text{max}}$  de (13, 11.5), (12.5, 12.5) et (13, 13) pour les matériaux  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ) respectivement.

### IV.3. Propriétés structurales

À une température ambiante, Nos composés ternaires ( $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ )) ont une formule chimique générale  $\text{ABPn}_2$  cristallisent dans une structure chalcopyrite tétragonale (groupe d'espace  $I_{42d}$  No.122) [33], où l'atome A est positionné en (0.0, 0.0, 0.0) et l'atome de C en (0.0, 0.0, 0.5) qui sont liés de manière tétraédrique aux anions Pn en position (u, 0.25, 0.125). Par conséquent, concernant cette structure, nous devons optimiser trois paramètres tels que le volume d'équilibre «  $V_0$  », le rapport «  $c/a$  » et le paramètre de déplacement anionique  $u$  sans dimension pour déterminer les constantes du réseau de chalcopyrite ( $a$  et  $c$ ). Tout d'abord, nous avons relaxé les positions  $x(u)$  des atomes Pn ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ), puis en utilisant les  $x_P$  et  $x_{As}$  obtenus, l'énergie totale pour différents volume  $V$  et divers valeurs du  $c/a$  est optimisée.

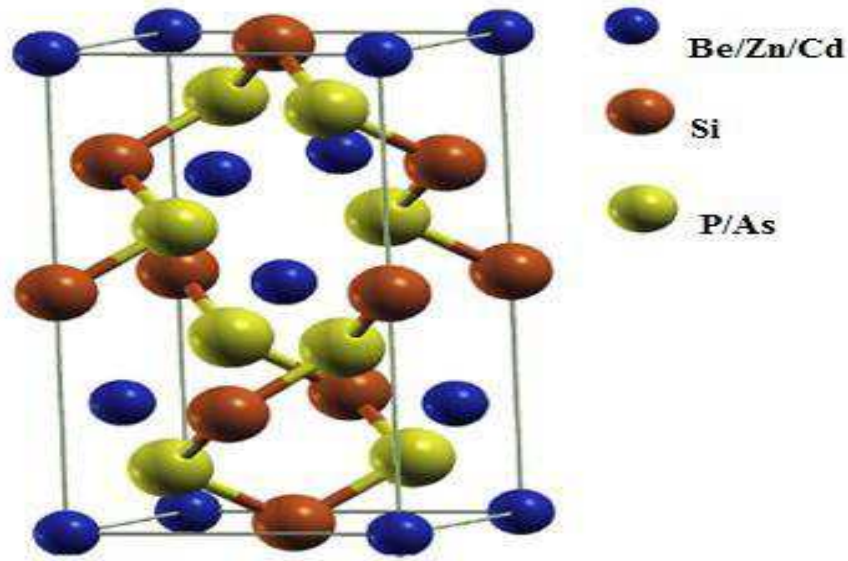


Figure IV.4. La structure cristalline des chalcopyrites  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ) en utilisant XCrySDen [35].

Afin de déterminer les propriétés de l'état fondamental, tels que les paramètres d'équilibre qui sont le volume d'équilibre ( $V_0$ ) de la cellule unitaire, la constante de réseau  $a$ , le rapport  $c/a$ , le module de compressibilité ( $B_0$ ), ainsi que sa première dérivée  $B'$  par rapport à la pression d'équilibre. La courbe de l'énergie totale en fonction du volume est ajustée par l'équation d'état de Murnaghan [35]:

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

Où;

$E_0$ : l'énergie fondamentale.

Le module de compressibilité est donné par:

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{IV.2})$$

Avec :

$$P = -V \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (\text{IV.3})$$

Et puis:

$$B = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (\text{IV.4})$$

Les figures IV.5(a), IV.5(b) et IV.5(c), montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ) respectivement.



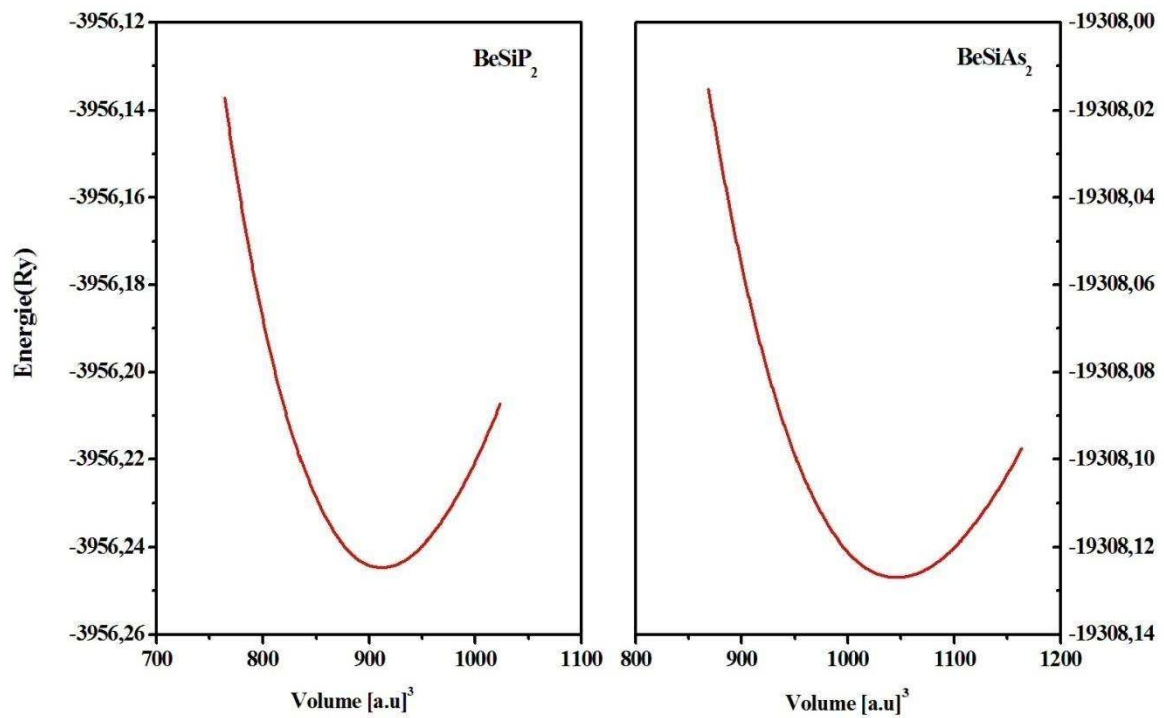


Figure IV.5(a). Variation de l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{BeSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P}, \text{As}$ ).

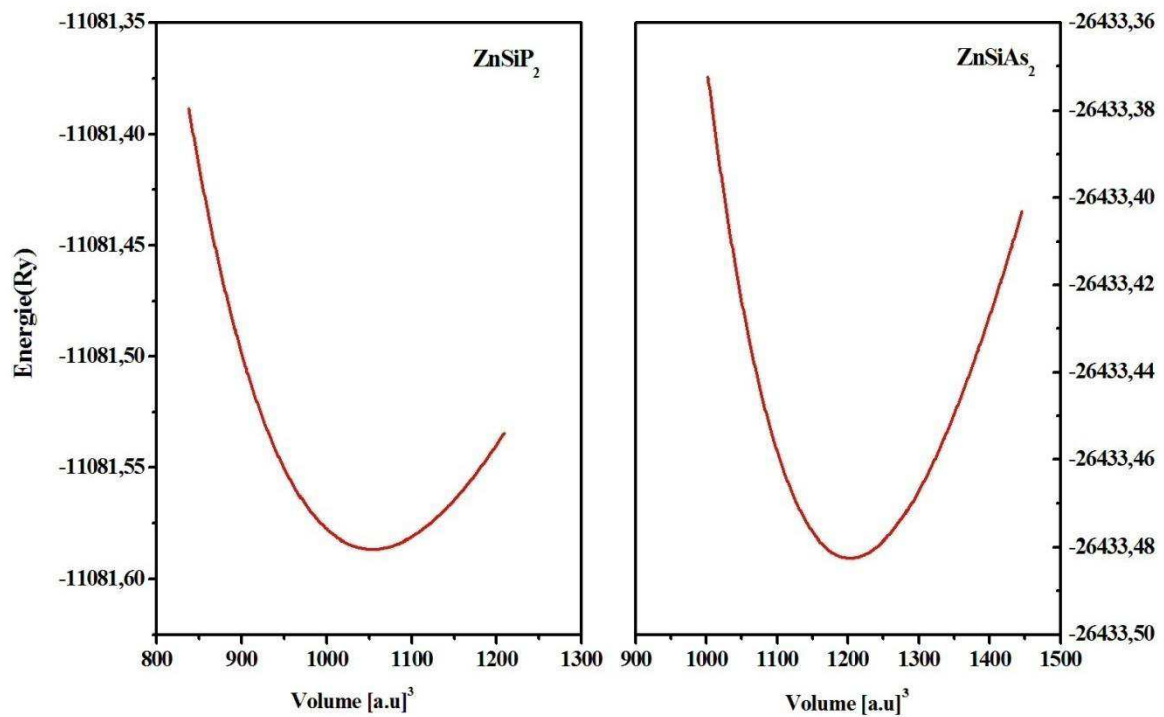


Figure IV.5(b). Variation de l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{ZnSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P}, \text{As}$ ).

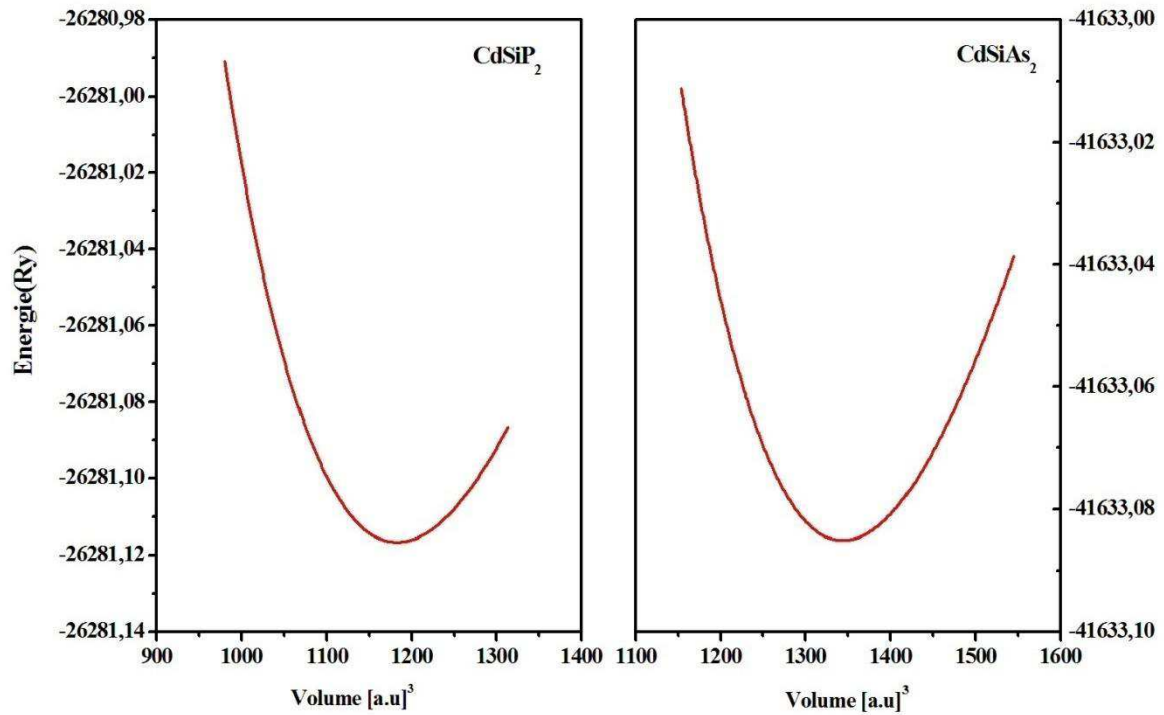


Figure IV.5(c). Variation de l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ).

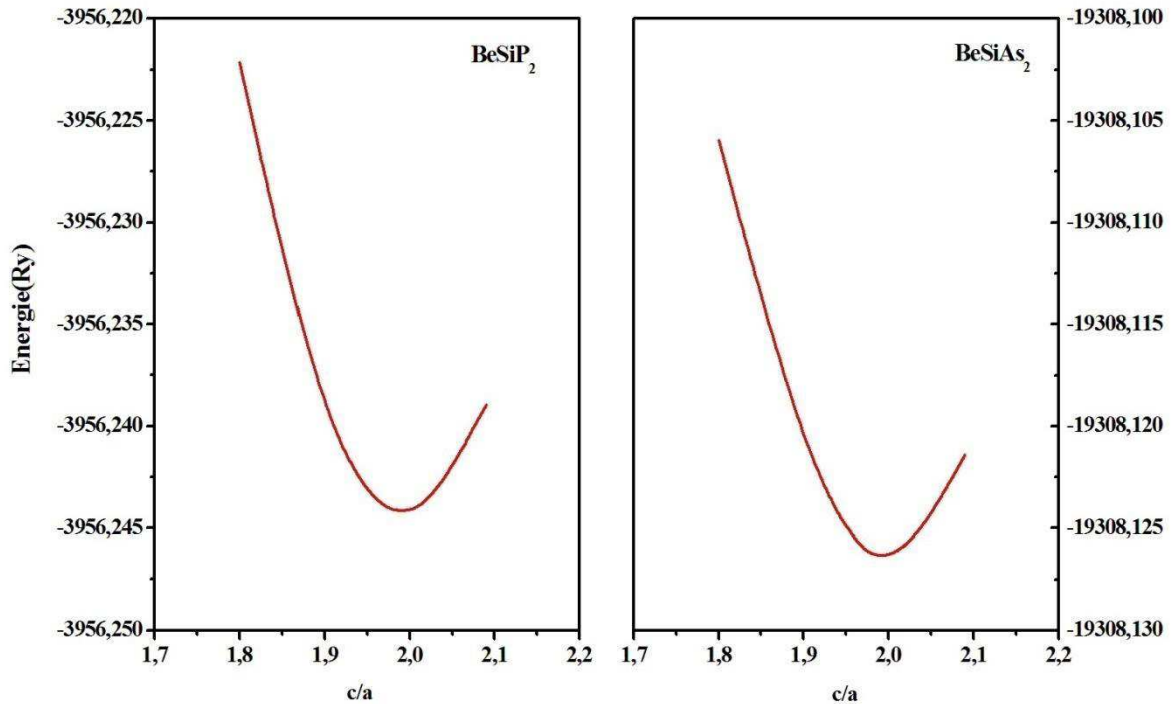


Figure IV.6(a). La variation de l'énergie totale en fonction du  $c/a$  pour  $\text{BeSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ).

Les figures IV.6(a), IV.6(b) et IV.6(c), représentent la dépendance de l'énergie totale en fonction du rapport  $c/a$  des composés  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ) respectivement.

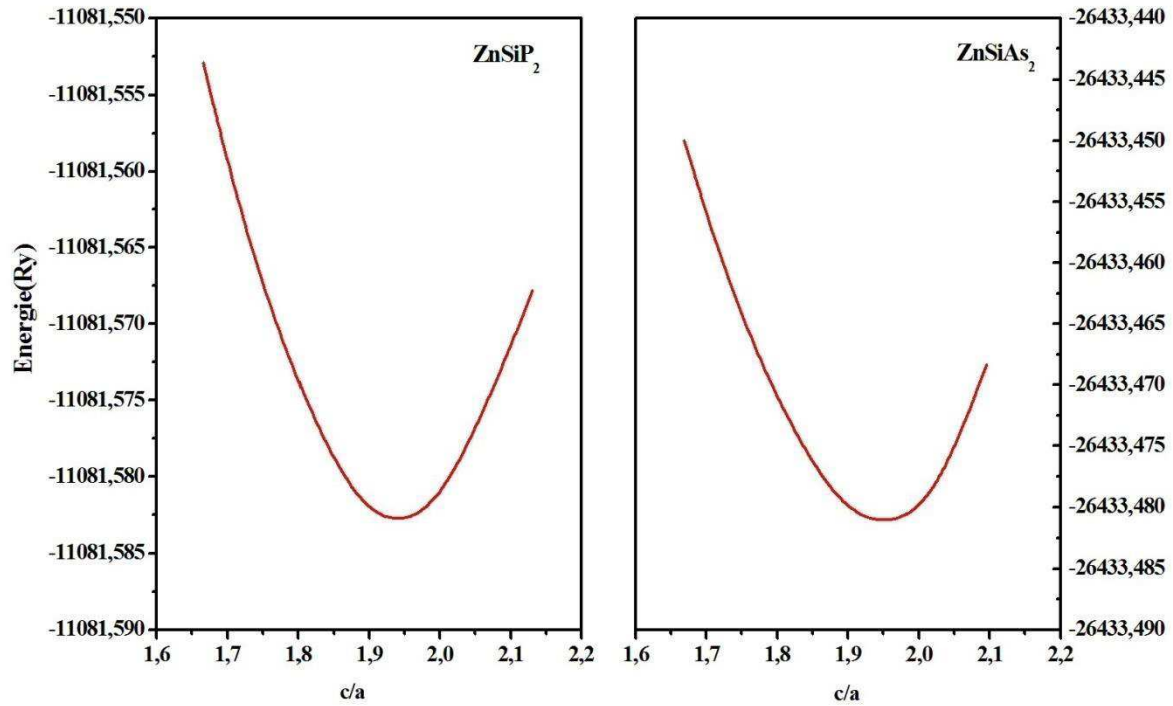


Figure IV.6(b). La variation de l'énergie totale en fonction du  $c/a$  pour  $\text{ZnSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ).

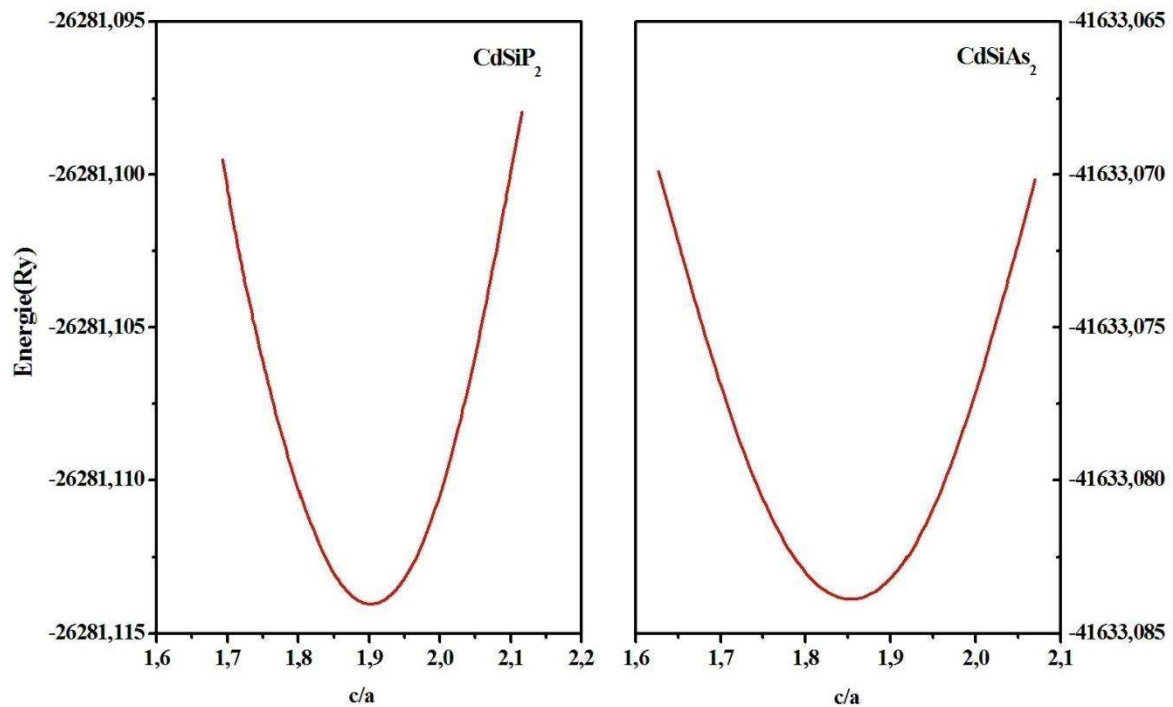


Figure IV.6(c). La variation de l'énergie totale en fonction du  $c/a$  pour  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ).

Les grandeurs structurelles à l'équilibre à savoir le paramètre du réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ) calculées à l'aide de l'approximation PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof 96) sont données dans les tableaux IV.1(a), IV.1(b) et IV.1(c) avec les données expérimentales disponibles pour la comparaison.

**Chapitre IV: Investigation théorique des propriétés électroniques et thermoélectriques  
des chalcopyrites BeSiPn<sub>2</sub>, ZnSiPn<sub>2</sub> et CdSiPn<sub>2</sub> (Pn=P, As)**

**Tableau IV.1(a).** Le paramètre du réseau a, le rapport c/a, le paramètre interne (u), le module de Compressibilité B et sa dérivé B', du BeSiPn<sub>2</sub> (Pn= P, As).

	a(Å)	c/a	u	B <sub>0</sub> (GPa)	B'
<b>BeSiP<sub>2</sub></b>	4.958	1.997	0.227	97.96	4.13
	5.121 <sup>[19]</sup>	1.995 <sup>[19]</sup>	0.235 <sup>[19]</sup>	-	-
	5.135 <sup>[33]</sup>	1.997 <sup>[33]</sup>	0.229 <sup>[33]</sup>	-	-
	5.10 <sup>[12]</sup>	1.994 <sup>[12]</sup>	0.234 <sup>[8]</sup>	104.30 <sup>[12]</sup>	5.0 <sup>[12]</sup>
<b>BeSiAs<sub>2</sub></b>	5.26	1.997	0.228	78.95	4.24
	5.360 <sup>[19]</sup>	1.998 <sup>[19]</sup>	0.231 <sup>[19]</sup>	-	-
	5.265 <sup>[33]</sup>	1.998 <sup>[33]</sup>	0.226 <sup>[33]</sup>	-	-
	5.32 <sup>[12]</sup>	1.995 <sup>[12]</sup>	0.231 <sup>[12]</sup>	89.38 <sup>[12]</sup>	5.0 <sup>[12]</sup>

**Tableau IV.1(b).** Le paramètre du réseau a, le rapport c/a, le paramètre interne (u), le module de Compressibilité B et sa dérivé B', du ZnSiPn<sub>2</sub> (Pn= P, As).

	a(Å)	c/a	u	B <sub>0</sub> (GPa)	B'
<b>ZnSiP<sub>2</sub></b>	5.39	1.94	0.268	85.9359	4.3160
	5.40 <sup>[20]</sup>	1.94 <sup>[20]</sup>	0.268 <sup>[20]</sup>	86.29 <sup>[20]</sup>	4.16 <sup>[20]</sup>
	5.39 <sup>[36]</sup>	1.93 <sup>[36]</sup>	0.2691 <sup>[36]</sup>	93.10 <sup>[30]</sup>	-
	5.398 <sup>[21]</sup>	1.93 <sup>[21]</sup>	0.267 <sup>[21]</sup>	79.30 <sup>[21]</sup>	4.770 <sup>[21]</sup>
	5.400 <sup>[37]</sup>	1.93 <sup>[37]</sup>	0.2691 <sup>[37]</sup>	-	-
	5.399 <sup>[38]</sup>	1.93 <sup>[38]</sup>	0.272 <sup>[38]</sup>	-	-
<b>ZnSiAs<sub>2</sub></b>	5.72	1.94	0.263	67.1466	4.7015
	5.6084 <sup>[39]</sup>	1.9407 <sup>[39]</sup>	-	-	-
	5.666 <sup>[12]</sup>	1.951 <sup>[12]</sup>	0.264 <sup>[12]</sup>	-	-
	5.584 <sup>[40]</sup>	1.960 <sup>[40]</sup>	0.259 <sup>[40]</sup>	76 <sup>[40]</sup>	4.660 <sup>[40]</sup>
	5.600 <sup>[41]</sup>	1.951 <sup>[41]</sup>	-	77.48 <sup>[41]</sup>	4.76 <sup>[41]</sup>
	5.556 <sup>[24]</sup>	1.9539 <sup>[24]</sup>	-	81.49 <sup>[24]</sup>	4.46233 <sup>[24]</sup>

**Chapitre IV: Investigation théorique des propriétés électroniques et thermoélectriques  
des chalcopyrites BeSiPn<sub>2</sub>, ZnSiPn<sub>2</sub> et CdSiPn<sub>2</sub> (Pn=P, As)**

**Tableau IV.1(c).** Le paramètre du réseau *a*, le rapport *c/a*, le paramètre interne (*u*), le module de Compressibilité *B* et sa dérivé *B'*, du **CdSiPn<sub>2</sub> (Pn= P, As)**.

	<b>a(Å)</b>	<b>c/a</b>	<b>u</b>	<b>B<sub>0</sub>(GPa)</b>	<b>B'</b>
<b>CdSiP<sub>2</sub></b>	5.646	1.902	0.269	74.7972	4.47
	5.61 <sup>[31]</sup>	1.92 <sup>[31]</sup>	0.269 <sup>[31]</sup>	80.4 <sup>[31]</sup>	4.59 <sup>[31]</sup>
	5.67 <sup>[29]</sup>	1.84 <sup>[29]</sup>	-	-	-
	-	-	-	97 <sup>[42]</sup>	-
	-	-	-	89.296 <sup>[43]</sup>	-
	-	-	-	82.36 <sup>[30]</sup>	-
	5.726 <sup>[28]</sup>	1.84 <sup>[28]</sup>	-	75.77 <sup>[28]</sup>	3.46 <sup>[28]</sup>
	5.6194 <sup>[44]</sup>	1.84 <sup>[44]</sup>	-	-	3.16 <sup>[44]</sup>
5.5983 <sup>[45]</sup>	1.87 <sup>[45]</sup>	-	-	-	
<b>CdSiAs<sub>2</sub></b>	6.000	1.84	0.29	59.4070	4.7543
	5.885 <sup>[46]</sup>	1.8489 <sup>[46]</sup>	0.29 <sup>[46]</sup>	-	-
	5.8723 <sup>[24]</sup>	1.8474 <sup>[24]</sup>	-	71.88 <sup>[24]</sup>	5.4936 <sup>[24]</sup>

D'après ces trois tableaux, nous remarquons que les résultats obtenus concordent bien avec les données expérimentales et théoriques disponibles. De plus, la valeur du module de compressibilité pour **ASiP<sub>2</sub>** est plus grande que celle de **ASiAs<sub>2</sub>** avec **A= Be, Zn et Cd** et inversement proportionnelle à la constante de réseau de ces composés. Cela est dû à la valeur élevée du rayon atomique de l'atome **As** par rapport à l'atome **P**. De plus; on peut observer que la valeur du module de compressibilité pour le composé **BeSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)** est plus grande que celle du composé **ZnSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)** qui est plus grand que celle du composé **CdSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)**. Cela pourrait être dû au fait que la cellule unitaire de **CdSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)** est plus grande que celle de **ZnSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)** et cette dernière est plus grande que la cellule de **BeSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)**; le rayon atomique de l'atome **Cd** est plus grand que ce de l'atome **Zn** qui est plus grand que le rayon de l'atome **Be**.

#### IV.4. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques telles que les structures de bande et les densités d'états pour nos composés  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ) ont été évaluées avec les paramètres de réseau optimisés en utilisant les approches GGA et GGA-TB mBJ. Le niveau de Fermi est pris à 0 eV comme référence pour les valeurs d'énergie dans le but de montrer le maximum de la bande de valence. Nos composés chalcopyrites montrent un paramagnétisme très faible, indépendant de la température [47-49].

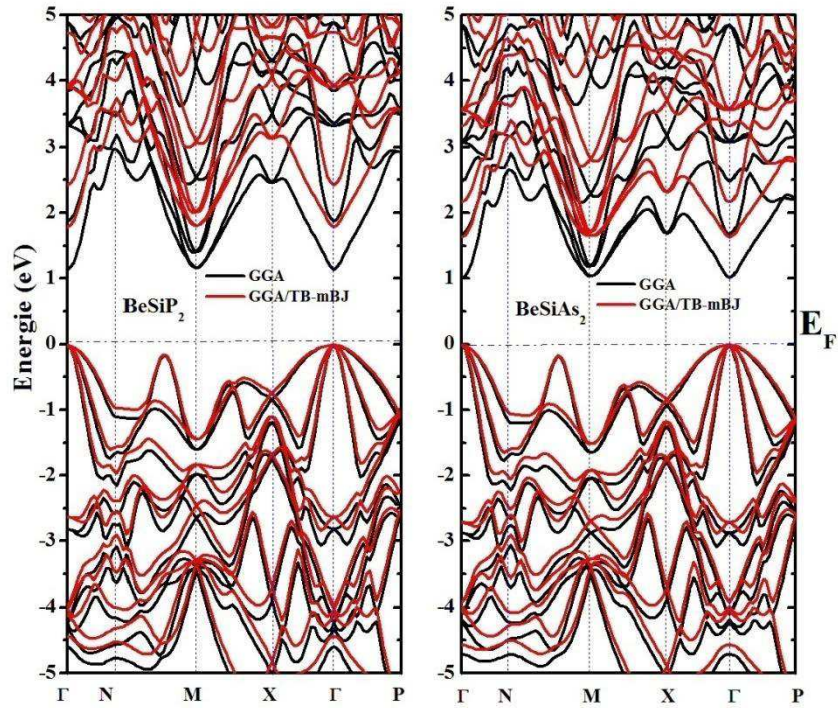
##### IV.4.1. Structures de bandes

La théorie des bandes est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques, elle est également une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. Ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, séparés par des bandes interdites d'énergie. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de "structure de bandes" qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs, isolants et métaux ... ect suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

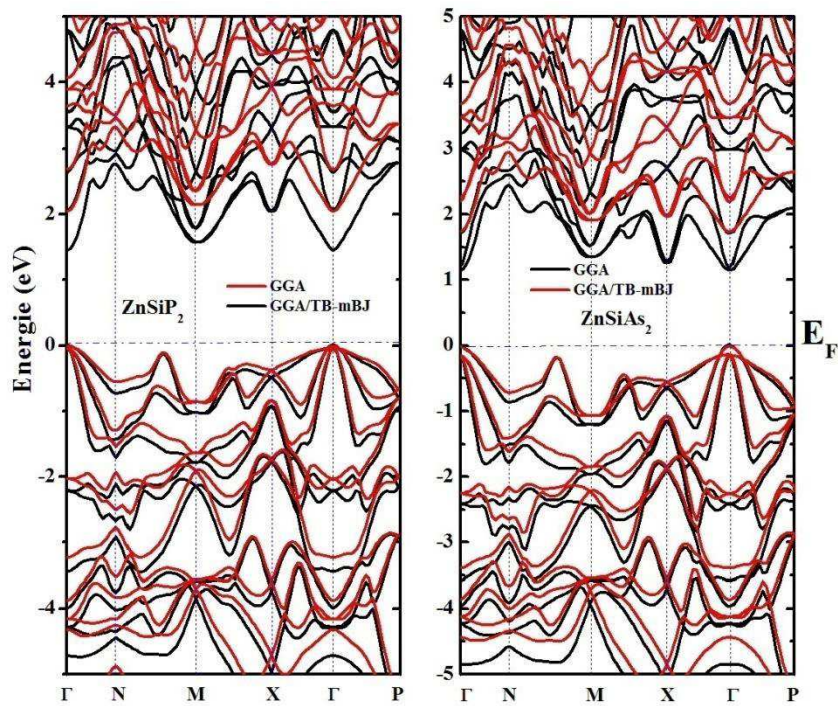
Les figures IV.7(a), IV.7(b) et IV.7(c) présentent les résultats de calcul de la structure de bande électronique pour les composés  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ) respectivement suivant certaines directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (**BZ**) en utilisant à la fois les approximations GGA et GGA-TB-mBJ. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction pour nos systèmes sont tous les deux situés au point  $\Gamma$  et séparé par un gap d'environ 1.2 (1.057) eV pour  $\text{BeSiP}_2(\text{As}_2)$ , 1.49(1.3) eV pour  $\text{ZnSiP}_2(\text{As}_2)$  et 1.46(0.925) eV pour  $\text{CdSiP}_2(\text{As}_2)$  via l'approximation GGA. Cependant, en utilisant l'approche GGA-TBmBJ, ces valeurs sont respectivement 1.84(1.64) eV pour  $\text{BeSiP}_2(\text{As}_2)$ , 2.07(1.867) eV pour  $\text{ZnSiP}_2(\text{As}_2)$  et 2.05(1.629) eV pour  $\text{CdSiP}_2(\text{As}_2)$ . Par conséquent, les matériaux étudiés sont des semi-conducteurs avec des bandes interdites directes qui ont en bon accord avec les travaux théoriques disponibles [19, 12], [8, 12, 50] et [50, 51] respectivement. On remarque ici une réduction de la valeur de la bande interdite de  $\text{ASiP}_2$  à  $\text{ASiAs}_2$  avec  $\text{A}=\text{Be, Zn}$  et  $\text{Cd}$  qui pourrait être due à la différence de rayon atomique des atomes de penictides ( $R_{\text{P}} < R_{\text{As}}$ ). Cette tendance est observée

**Chapitre IV: Investigation théorique des propriétés électroniques et thermoélectriques des chalcopyrites  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P}$ ,  $\text{As}$ )**

précédemment dans les composés de chalcopyrite tels que  $\text{ZnSiPn}_2$  [17],  $\text{MgSiPn}_2$  [52] et  $\text{CdGaPn}_2$  [8, 52-53].



**Figure IV.7(a).** Structures de bande de  $\text{BeSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P}$ ,  $\text{As}$ ) obtenues par les approximations PBE-GGA et GGA-TB-mBJ.



**Figure IV.7(b).** Structures de bande de  $\text{ZnSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P}$ ,  $\text{As}$ ) obtenues par les approximations PBE-GGA et GGA-TB-mBJ.

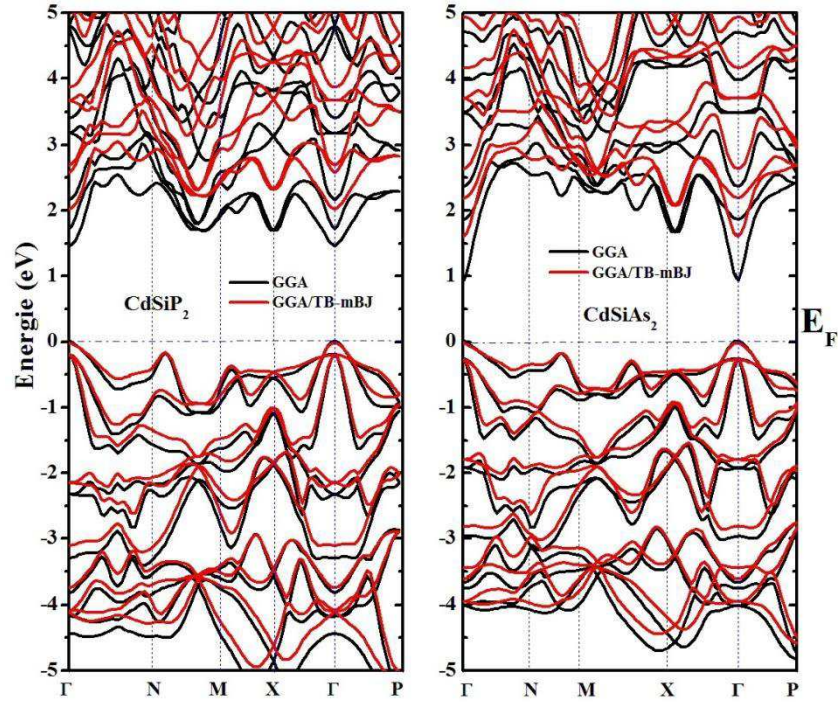


Figure IV.7(c). Structures de bande de  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ) obtenues par les approximations **PBE-GGA** et **GGA-TB-mBJ**.

#### IV.4.2. Densité électronique

Pour une meilleure compréhension de la contribution de chaque atome dans la structure de bande, nous avons tracé et présenté les densités d'état partielles et totales pour les composés chalcopyrites  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ) sur les figures IV.8(a), IV.8(b) et IV.8(c) respectivement. Pour tous les composés, la bande de valence de -4 eV jusqu'au niveau de Fermi pour le  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ) respectivement, est dérivé des états 'p' des atomes P / As hybride avec les états 'p' du Silicium Si et les états 's, p' du Béryllium Be, Zinc Zn et le Cadmium Cd respectivement. Cette considérable hybridation indique le caractère covalent de la liaison Si-Pn. De plus, la bande de conduction des nos composés est dominée par les états 'p' des atomes P / As mélangé avec les états 's, p' du Silicium Si et les états 'p' du Béryllium 'Be', Zinc 'Zn' et le Cadmium 'Cd' pour les composés  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ) respectivement.



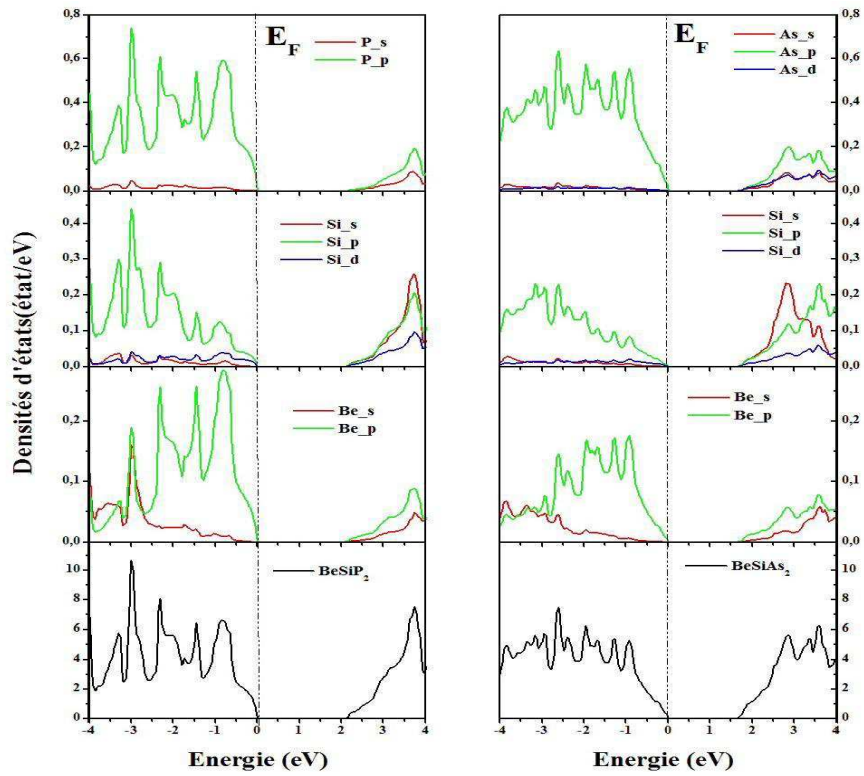


Figure IV.8(a). La densité d'états totale et partielle de  $\text{BeSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ) en utilisant l'approche GGA-TB-mBJ.

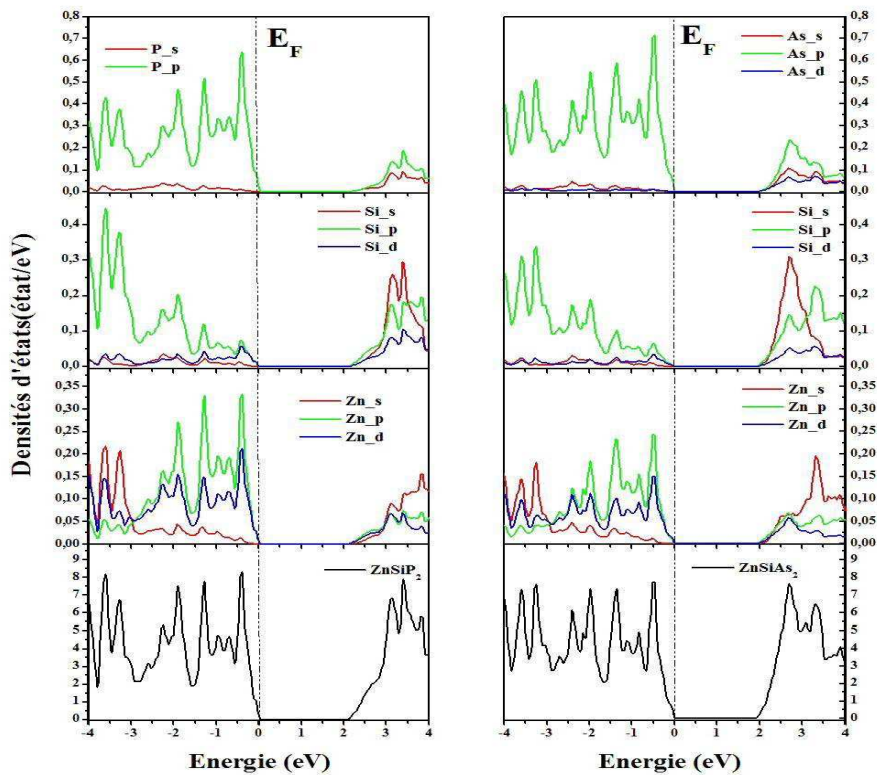


Figure IV.8(b). La densité d'états totale et partielle de  $\text{ZnSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ) en utilisant l'approche GGA-TB-mBJ.

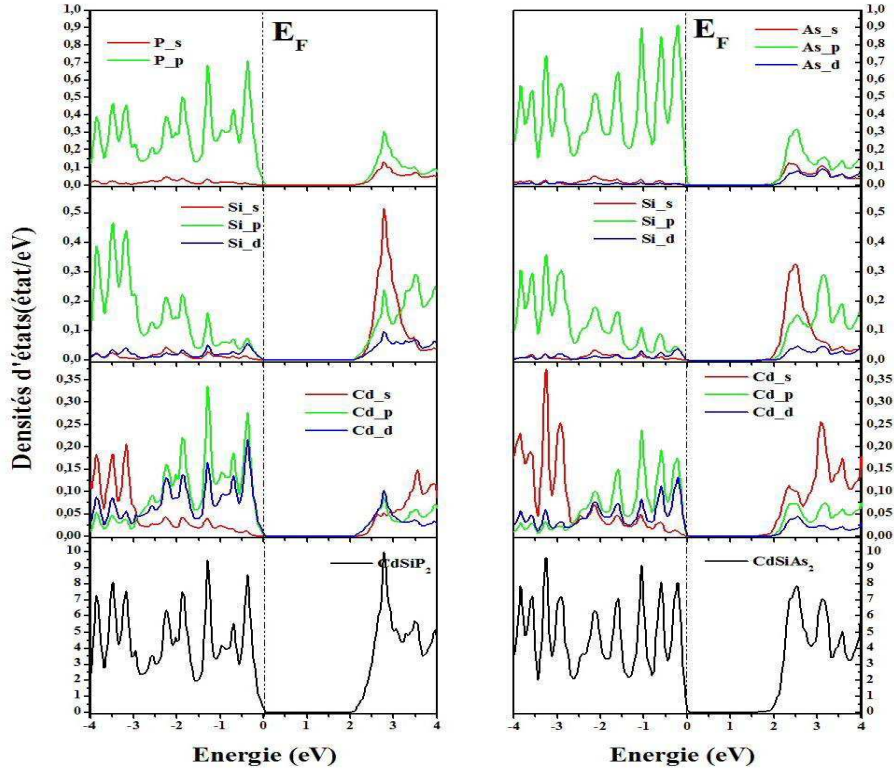


Figure IV.8(c). La densité d'états totale et partielle de CdSiPn<sub>2</sub> (Pn= P, As) en utilisant l'approche GGA-TB-mBJ.

#### IV.5. Propriétés thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques (TE) sont utilisés pour convertir l'énergie thermique en énergie électrique sous l'effet d'un flux de chaleur qui provoque le déplacement des porteurs de charge et par conséquent la naissance d'un courant électrique. Ce phénomène physique s'appelle l'effet thermoélectrique qui a un important intérêt pour les exigences énergétiques et environnementales durables. Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés thermoélectriques des matériaux considérés en utilisant l'équation de transport de Boltzmann [53] avec l'approche de bande rigide et l'approximation du temps constant de diffusion implémentée dans le code de BoltzTrap [8]. Ces propriétés telles que coefficient de Seebeck (en  $\mu\text{V K}^{-1}$ ), la conductivité électrique (en  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) et la conductivité thermique électronique (en  $\text{W/mKs}$ ) mises à l'échelle par le temps de relaxation, le facteur de puissance (FP) et le facteur de mérite (ZT) ont été estimées en fonction des deux concentrations de porteurs de charge (électron / trou) de l'ordre de  $1 \times 10^{18}$  à  $1 \times 10^{22}$  à  $T = 300, 600$  et  $900$  K. Comme indiqué précédemment, nos composés ont une structure de chalcopyrite tétragonale,

donc toutes les grandeurs thermoélectriques sont estimées en faisant la moyenne sur les axes cristallins principaux (x, y, z).

Les figures IV.9 (a, b), IV.10 (a, b), IV.11 (a, b), IV.12 (a, b), IV.13 (a, b), IV.14 (a, b) présentent la variation du coefficient de Seebeck S en fonction de la concentration des porteurs de charge pour les composés **BeSiPn<sub>2</sub> (Pn= P, As)**, **ZnSiPn<sub>2</sub> (Pn= P, As)** et **CdSiPn<sub>2</sub> (Pn= P, As)** à différentes températures (T = 300, 600 et 900 K). Tout d'abord, on peut voir que le coefficient Seebeck est affecté par la concentration des porteurs de charge et la température, il diminue avec l'augmentation de la concentration des porteurs et la diminution de la température des tous les matériaux; c'est une tendance régulière dans les matériaux thermoélectriques.

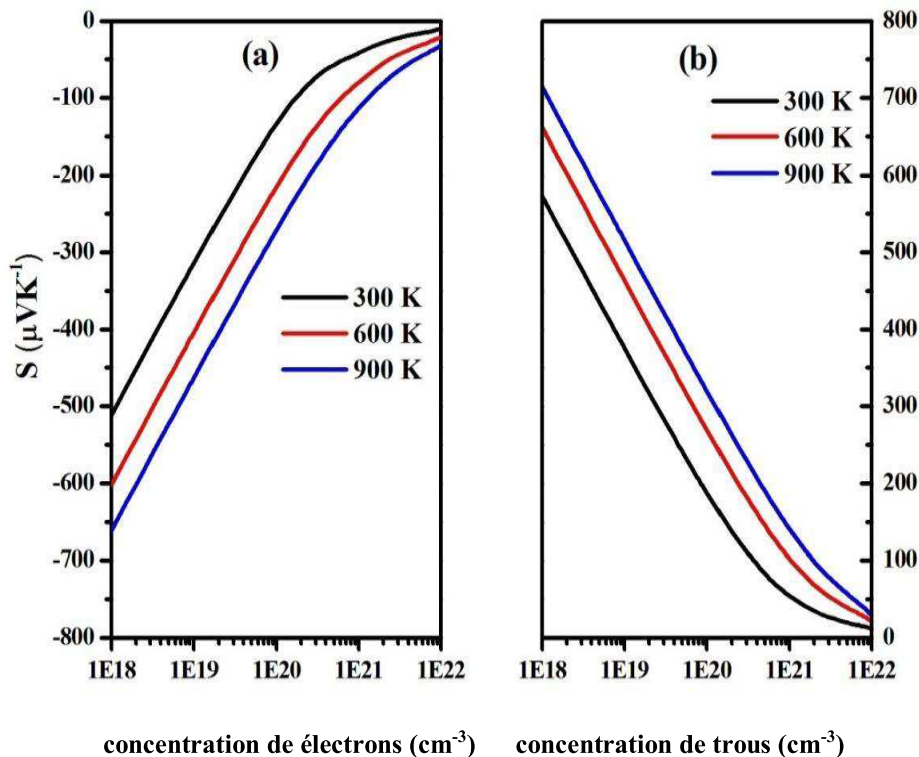
Par ailleurs, comme l'énergie de la bande interdite est > 1eV pour nos composés, aucun effet bipolaire n'est observé pour tous les matériaux à haute température et même à faibles concentrations de charge. En ce qui concerne la relation Wiedemann Franz, le facteur de mérite ZT peut être exprimé comme suit:

$$ZT = \frac{rS^2}{L_0} \quad \text{IV.5}$$

D'où  $r = \kappa_e / (\kappa_e + \kappa_l)$ ,  $\kappa_e$ ,  $\kappa_l$  sont respectivement la conductivité thermique électronique et la conductivité du réseau, et  $L_0$  est le nombre de Lorenz. D'après l'équation IV.5, on peut dire que même si  $\kappa_l$  est égal à zéro ( $r = 1$ ), une valeur minimale typique d'environ 156  $\mu\text{V} / \text{K}$  pour le coefficient de Seebeck est nécessaire pour atteindre un ZT de 1. De plus, suivant le coefficient de seebeck des matériaux thermoélectriques les plus typiques, on peut dire que la performance thermoélectrique est généralement le plus favorable pour une valeur de coefficient Seebeck varie entre 180-350  $\mu\text{V}/\text{K}$ , dans cette région (180-350  $\mu\text{V}/\text{K}$ ) et pour une température ambiante le coefficient de seebeck se trouve entre  $1.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  à  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  ( $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  à  $8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ),  $1.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  à  $1.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  ( $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  à  $9.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) et  $5.76 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  à  $4.27 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  ( $5.56 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  à  $9.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) pour la concentration de trous des composés **BeSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)**, **ZnSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)** et **CdSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)** respectivement. Alors que, pour la concentration d'électrons, le coefficient de seebeck pour le **BeSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)** se trouve entre  $6.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  à  $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , pour le **ZnSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)** ce coefficient est entre  $4.98 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  à  $5.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  ( $7.31 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  à  $7.15 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) et pour le **CdSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)** est entre  $5.93 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  à  $6.44 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  ( $1.35 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) respectivement. D'un autre coté, à une température de 900 °K et pour la concentration des trous le coefficient de

**Chapitre IV: Investigation théorique des propriétés électroniques et thermoélectriques des chalcopyrites BeSiPn<sub>2</sub>, ZnSiPn<sub>2</sub> et CdSiPn<sub>2</sub> (Pn=P, As)**

seebeck varie entre  $7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à  $4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ),  $9.27 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à  $1.12 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $5.91 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à  $7.37 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) et  $8.08 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à  $8.17 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ( $8.67 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à  $9.73 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) pour les composés **BeSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)** , **ZnSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)** et **CdSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)** respectivement. Tandis que, pour la concentration des électrons le coefficient de seebeck varie entre  $5.17 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à  $6.20 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $3.87 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à  $4.49 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ),  $5.17 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à  $6.20 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ( $5.29 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à  $5.93 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) et  $4.3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à  $4.49 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ( $1.38 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à  $1.34 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) pour les systèmes **BeSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)**, **ZnSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)** et **CdSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)** respectivement. Par conséquent, on peut conclure que les composés étudiés ont une valeur du coefficient de Seebeck plus élevée par rapport aux bons matériaux TE. Ce qui confirme une fois de plus que les systèmes étudiés dans ce travail sont des bons candidats pour les applications TE. On peut également noter que valeur de S de **ASiP<sub>2</sub>** (A=Be, Zn et Cd) est légèrement supérieur à celle de **ASiAs<sub>2</sub>** (A=Be, Zn et Cd), ce qui pourrait être dû au fait que la bande interdite de **ASiP<sub>2</sub>** est plus large que celle de **ASiAs<sub>2</sub>**.



**Figure IV.9 (a,b).** La variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé **BeSiP<sub>2</sub>**.

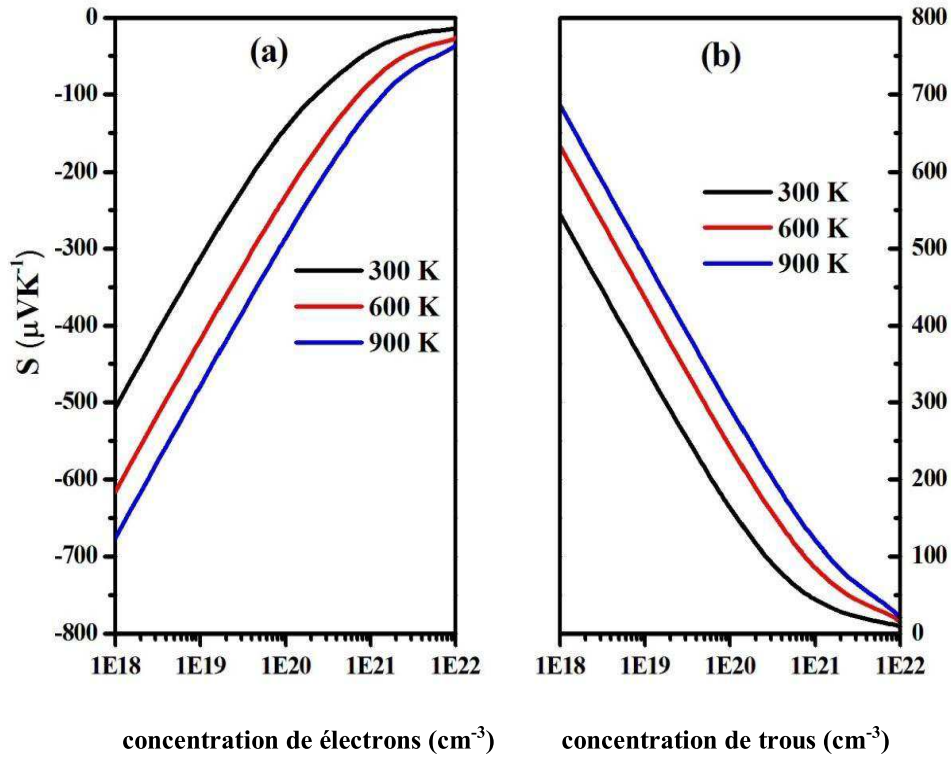


Figure IV.10 (a,b). La variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé  $\text{BeSiAs}_2$ .

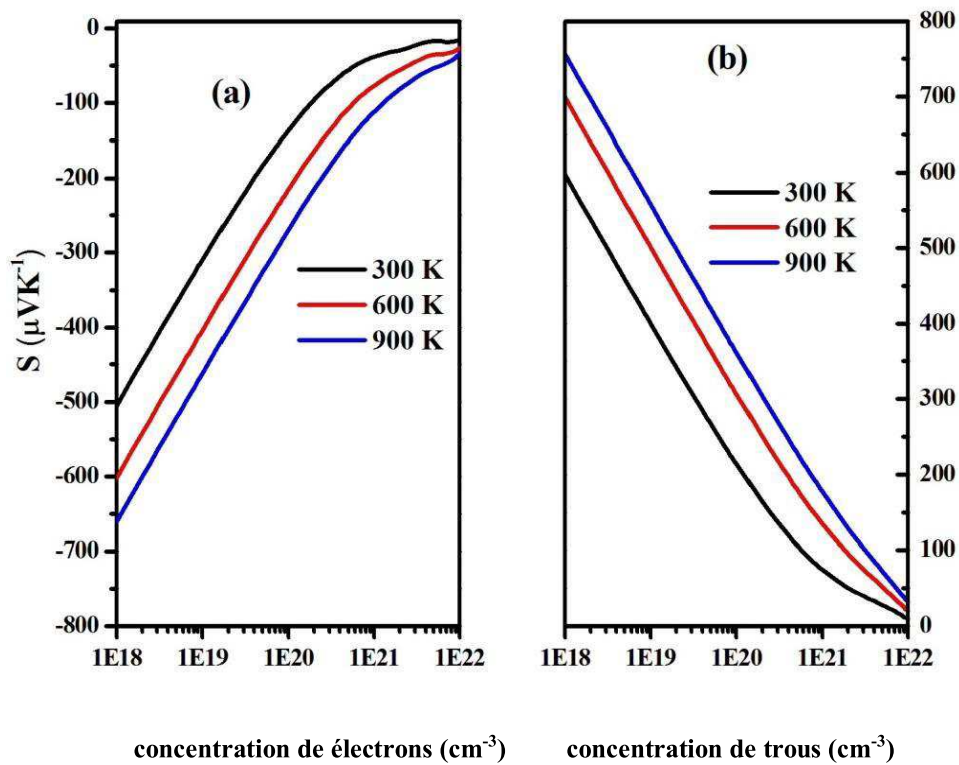


Figure IV.11 (a,b). La variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé  $\text{ZnSiP}_2$ .

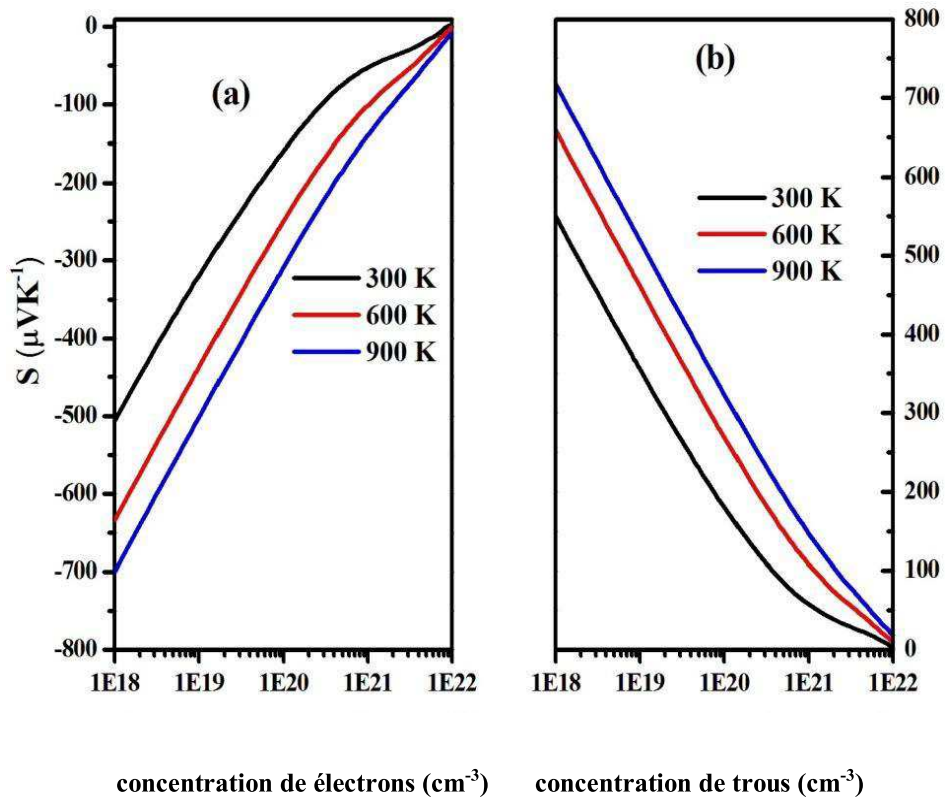


Figure IV.12 (a,b). La variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé  $\text{ZnSiAs}_2$ .

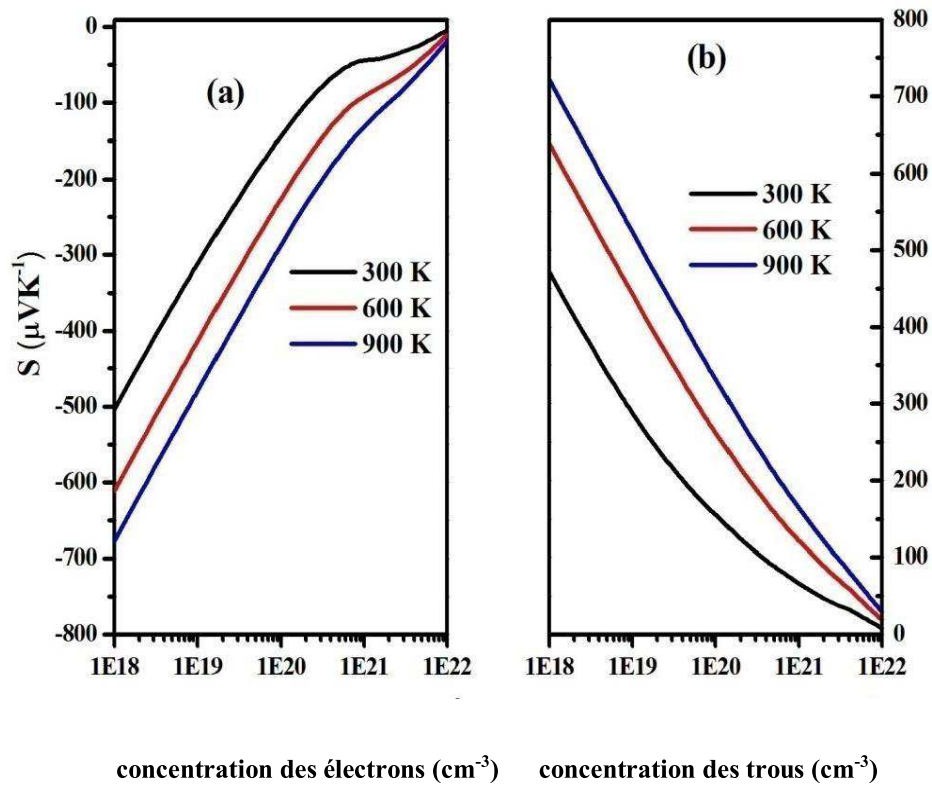
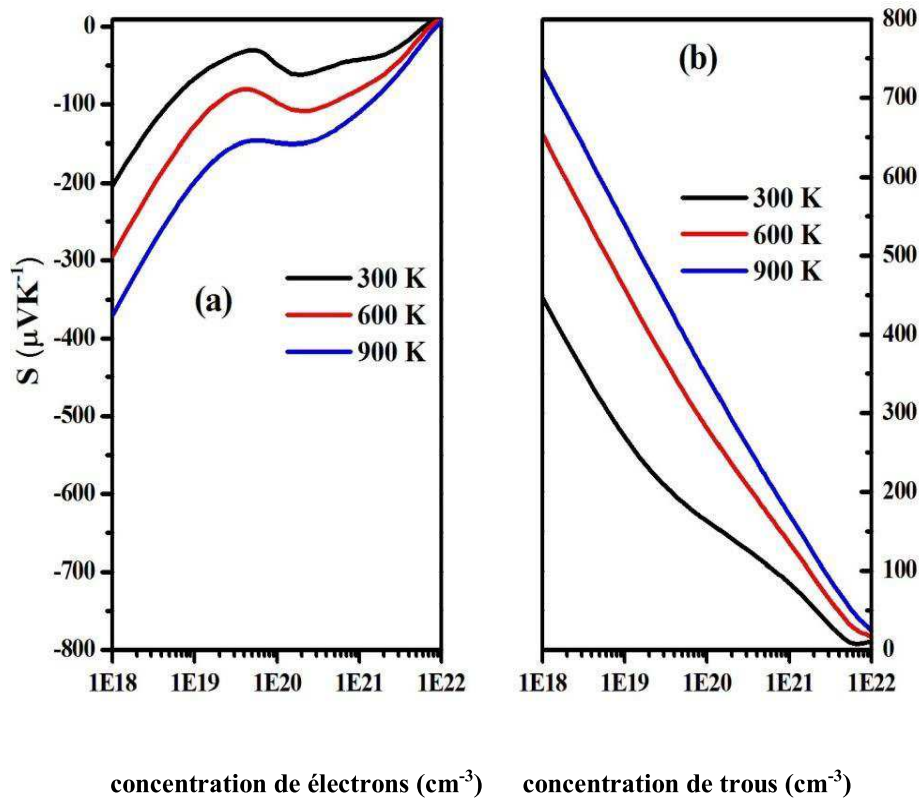


Figure IV.13 (a,b). La variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé  $\text{CdSiP}_2$ .



**Figure IV.14 (a,b).** La variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé  $\text{CdSiAs}_2$ .

Les figures IV.15 (a, b), IV.16 (a, b), IV.17 (a, b), IV.18 (a, b), IV.19 (a, b), IV.20 (a, b) illustrent les résultats de la conductivité électrique mise à l'échelle par le temps de relaxation,  $\sigma / \tau$  pour les composés  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn} = \text{P, As}$ ) en fonction de la concentration des porteurs de charges à  $T = 300, 600$  et  $900$  K. À partir de ces figures, nous pouvons remarquer que la valeur  $\sigma/\tau$  augmente avec l'augmentation de la concentration des trous et des électrons pour les tous les systèmes étudiés. On note également que les courbes de  $\sigma/\tau$  en fonction de la concentration des trous et des électrons sont pratiquement superposées, ce qui confirme la faible dépendance du rapport  $\sigma/\tau$  des nos matériaux à la température pour les trois différentes températures ( $T = 300, 600$  et  $900$ ) respectivement. Cette indépendance en température est due au fait que  $\sigma$  dépend du DOS des matériaux ou de la fonction de distribution de transport, mais pas de température  $T$ .

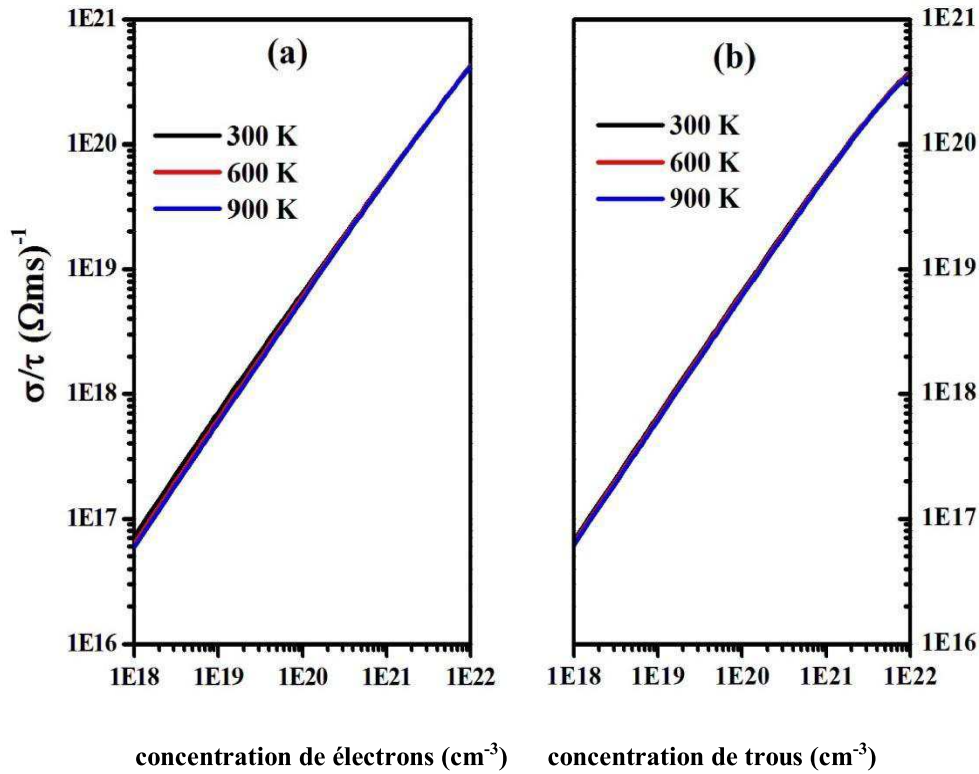


Figure IV.15 (a,b). La variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé BeSiP<sub>2</sub>.

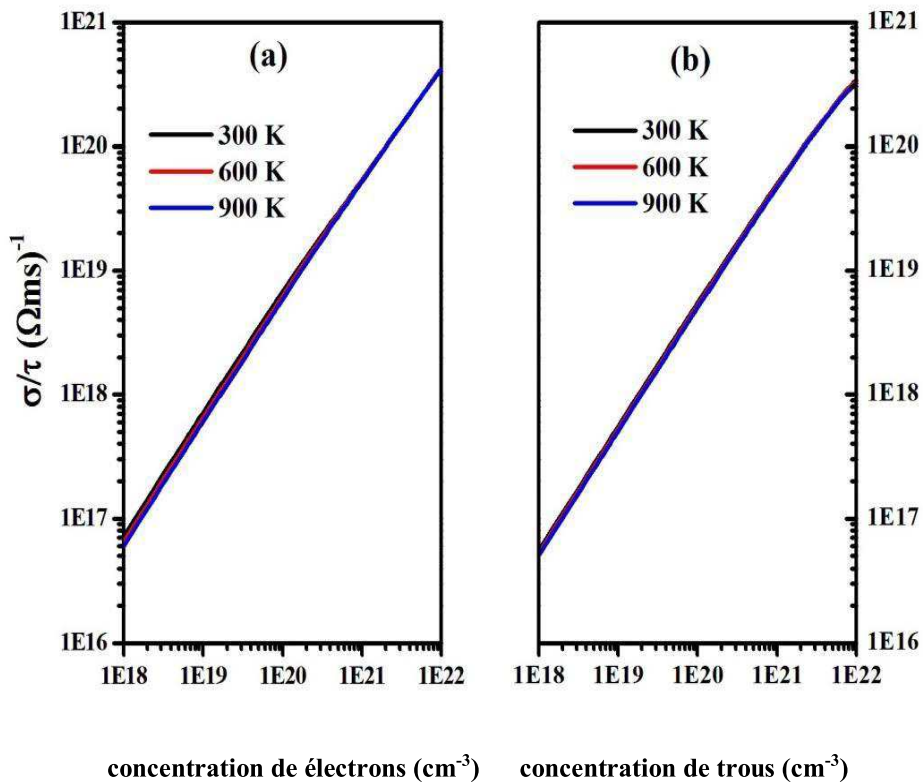


Figure IV.16. La variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé BeSiAs<sub>2</sub>.



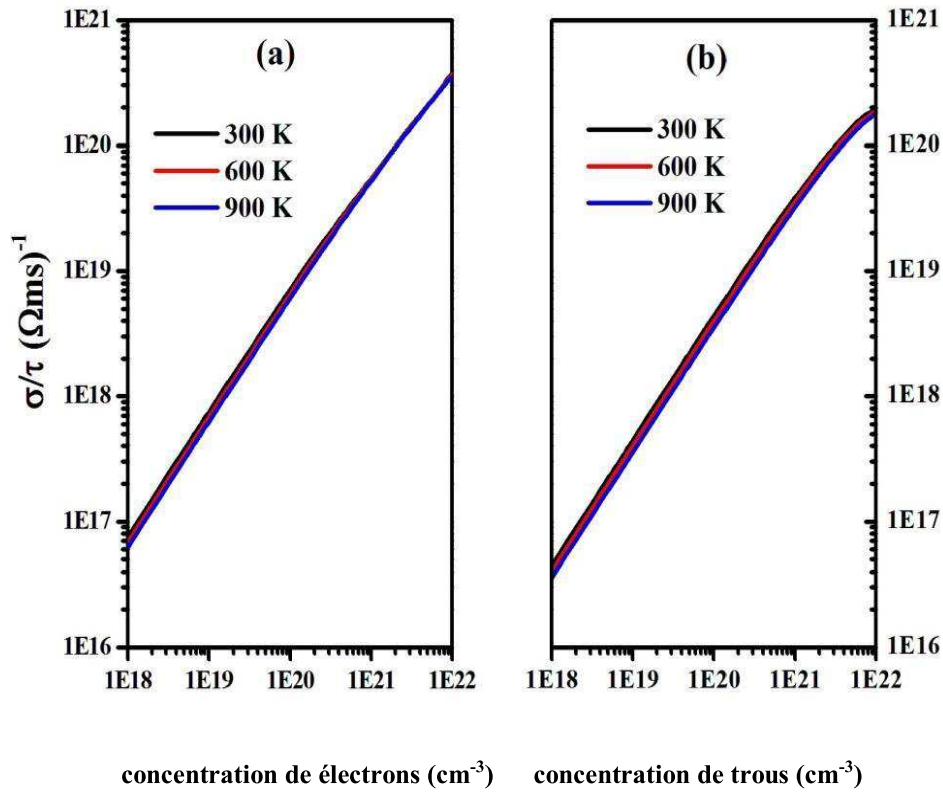


Figure IV.17. La variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé ZnSiP<sub>2</sub>.

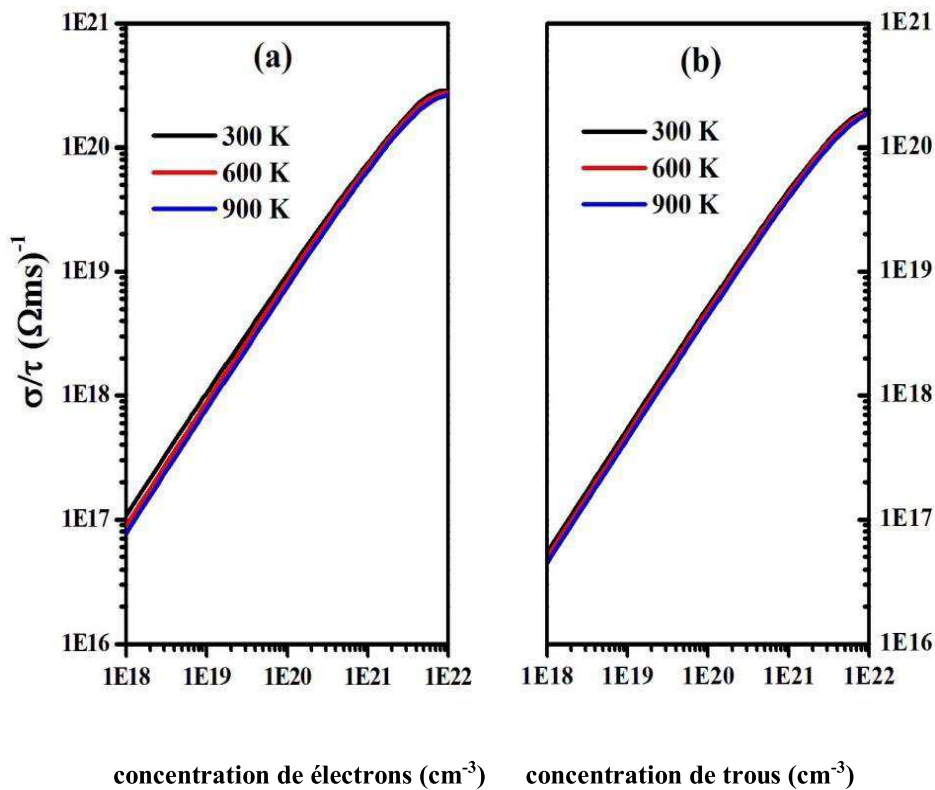


Figure IV.18. La variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé ZnSiAs<sub>2</sub>.

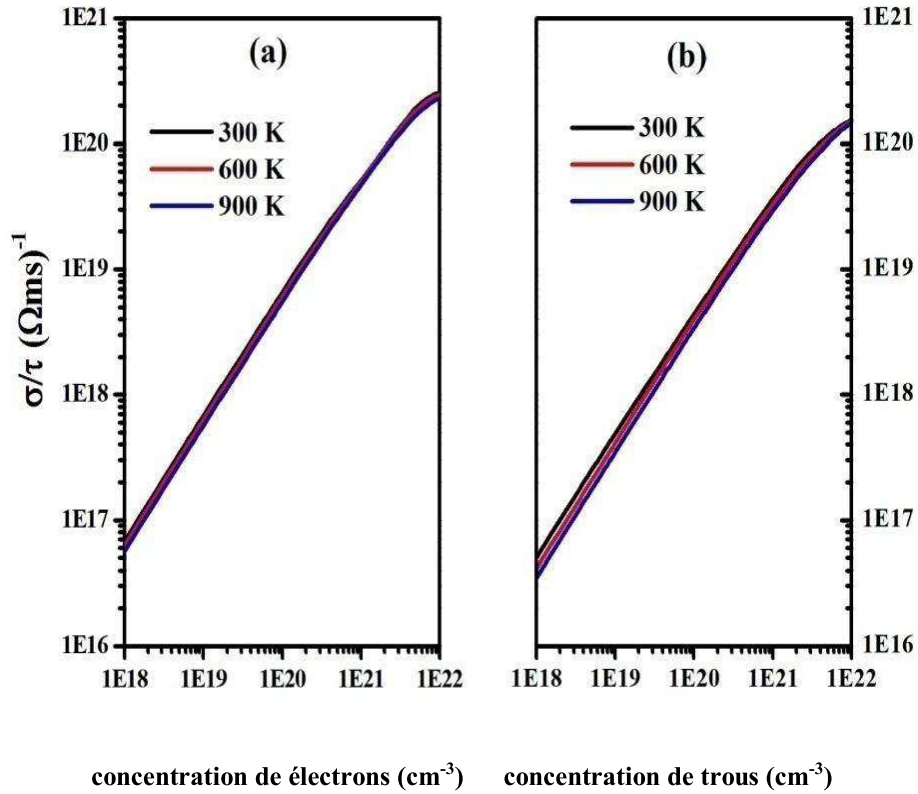


Figure IV.19. La variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé CdSiP<sub>2</sub>.

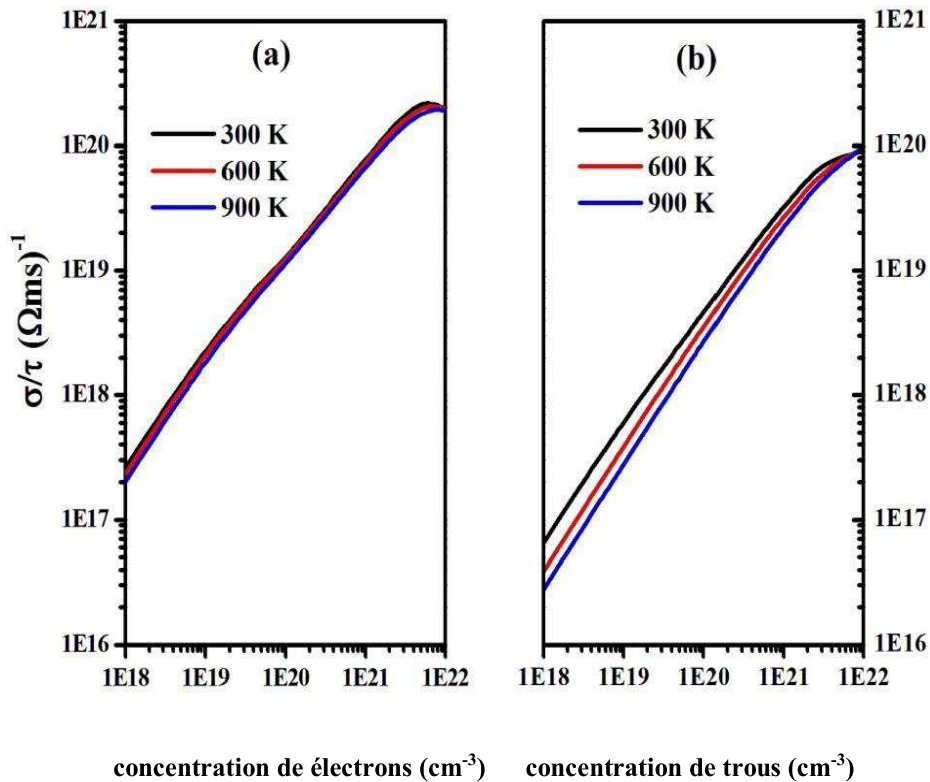
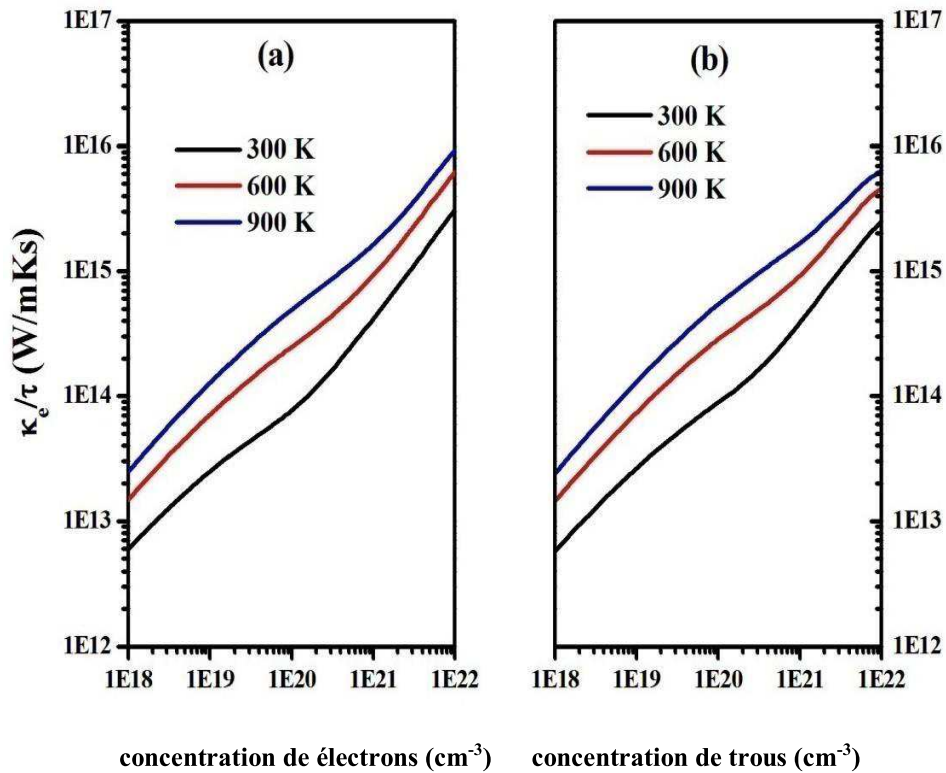


Figure IV.20. La variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé CdSiAs<sub>2</sub>.

La conductivité thermique électronique  $\kappa_e$  est également un paramètre important pour l'évaluation des performances thermoélectriques, qui peut être obtenue par la relation de Wiedemann Franz  $\kappa_e = L\sigma T$ , avec  $L$  le nombre de Lorentz ( $L = 2.44 \cdot 10^{-8} \omega\Omega / K^2$ ). La variation de la conductivité thermique électronique par temps de relaxation  $\kappa_e/\tau$  en fonction de la concentration des porteurs de charges à une température fixe ( $T = 300, 600$  et  $900$ ) est représentée sur les figures IV.21 (a, b), IV.22 (a, b), IV.23 (a, b), IV.24 (a, b), IV.25 (a, b), IV.26 (a, b), pour les composés BeSiPn<sub>2</sub>, ZnSiPn<sub>2</sub> et CdSiPn<sub>2</sub> avec (Pn = P, As) respectivement. A partir de ces figures, on peut observer que la conductivité thermique électronique  $\kappa_e/\tau$  augmente avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charge à la fois dans le dopage des trous et des électrons contrairement à  $\sigma$ ,  $\kappa_e$  qui dépend de la température.



**Figure IV.21 (a, b).** La variation de la conductivité thermique électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé BeSiP<sub>2</sub>.

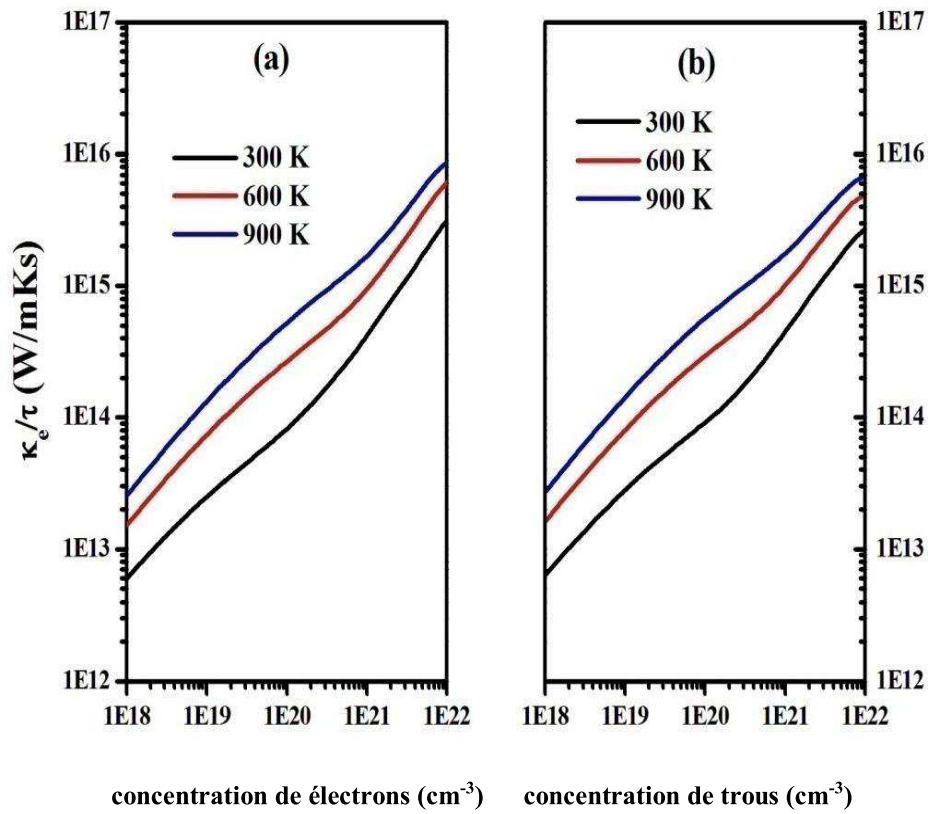


Figure IV.22 (a, b). La variation de la conductivité thermique électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé  $\text{BeSiAs}_2$ .

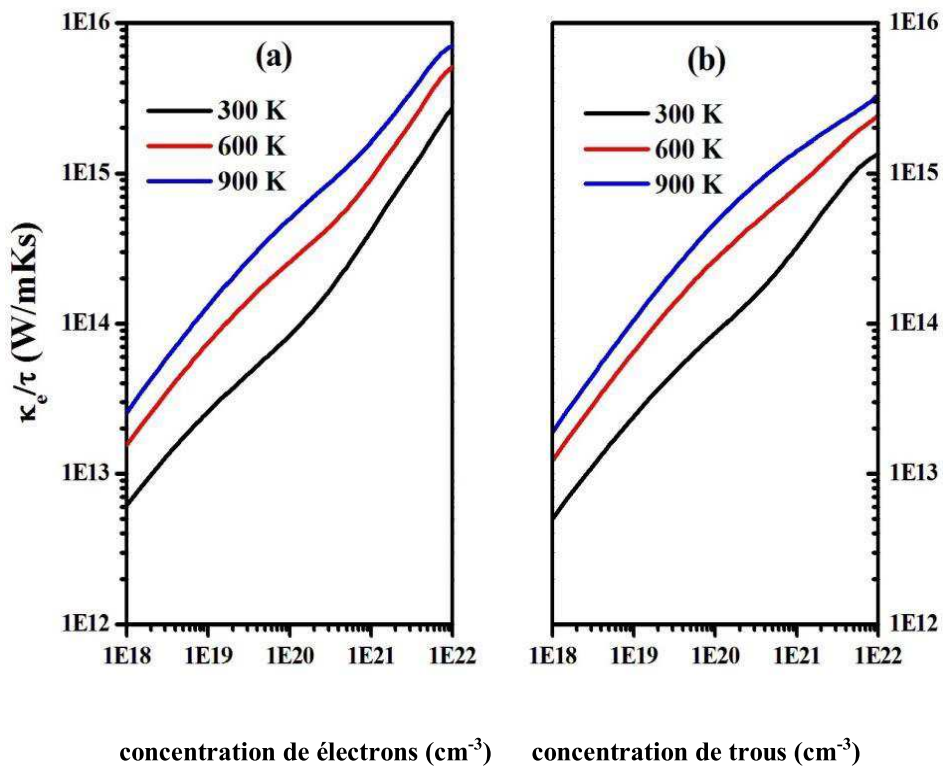


Figure IV.23 (a, b). La variation de la conductivité thermique électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé  $\text{ZnSiP}_2$ .

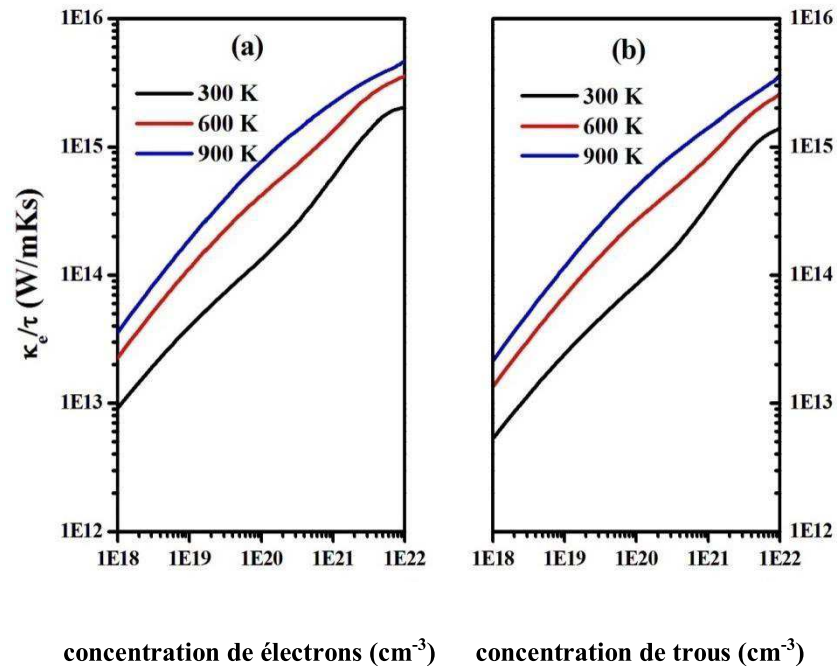


Figure IV.24. La variation de la conductivité thermique électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé  $\text{ZnSiAs}_2$ .

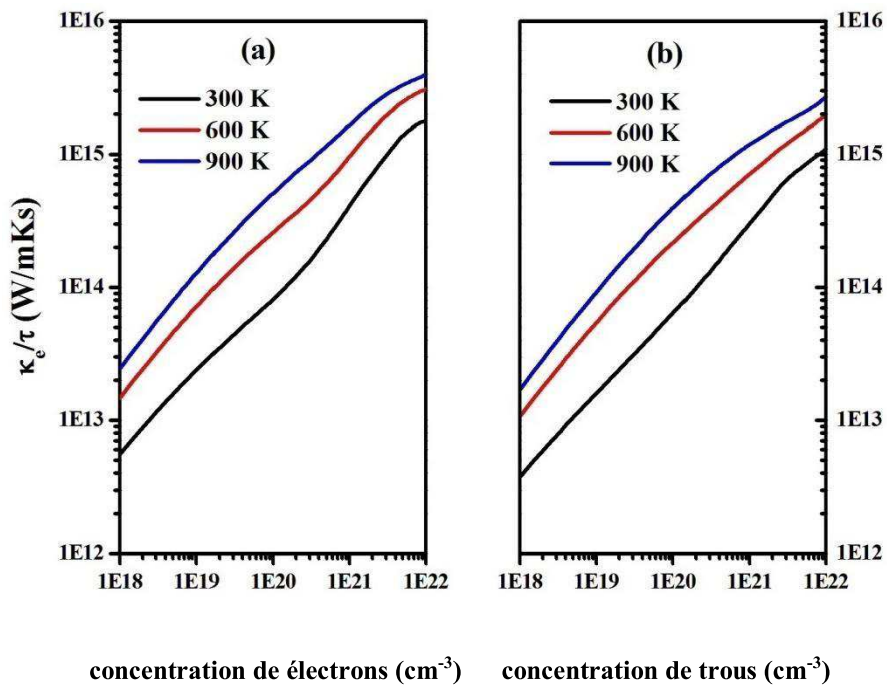


Figure IV.25. La variation de la conductivité thermique électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé  $\text{CdSiP}_2$ .

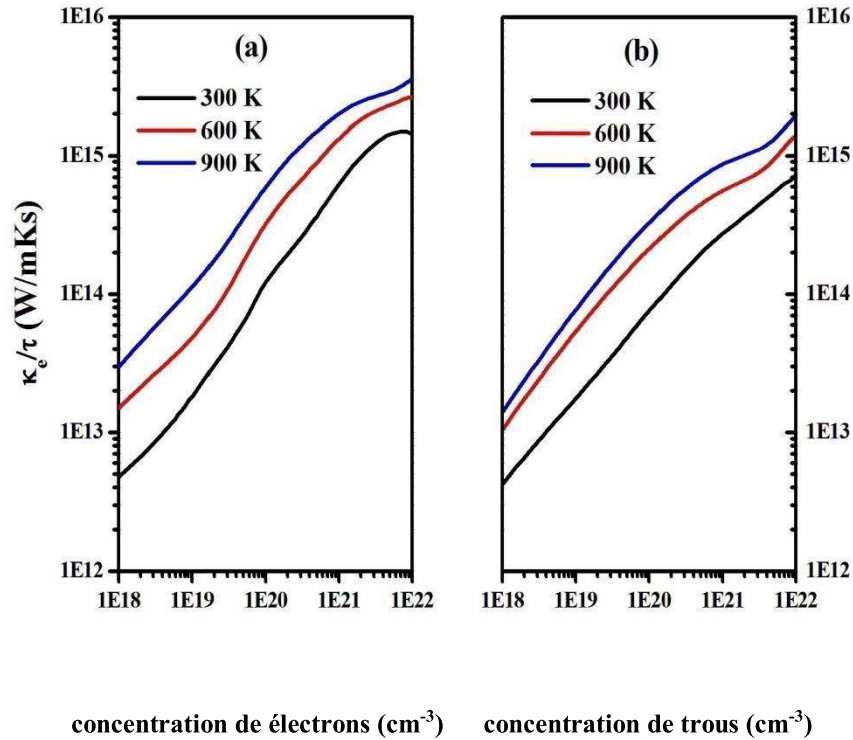


Figure IV.26. La variation de la conductivité thermique électrique en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé  $\text{CdSiAs}_2$ .

De plus, le facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charges à température fixe ( $T=300, 600$  et  $900$  K) des composés  $\text{BeSiPn}_2$  ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ),  $\text{ZnSiPn}_2$  ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ) et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ) est représenté sur les figures IV.27 (a, b), IV.28 (a, b), IV.29 (a, b), IV.30 (a, b), IV.31 (a, b), IV.32 (a, b) respectivement. Ce facteur est exprimé comme  $PF = S^2\sigma$  et correspond à la capacité du matériau TE à produire de l'électricité. On peut voir que le facteur de puissance augmente avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charge et atteint son maximum dans la plage de  $10^{20}$  à  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  pour toutes les températures. Ce paramètre augmente au maximum avec l'augmentation de la température et correspond à une valeur basse de coefficient Seebeck  $S$  et à une conductivité électrique  $\sigma$  élevée. De plus, nous avons remarqué que pour la concentration de trous, les valeurs du facteur de puissance de  $\text{BeSiAs}_2$ ,  $\text{ZnSiAs}_2$  et  $\text{CdSiAs}_2$  sont inférieures aux valeurs de  $\text{BeSiP}_2$ ,  $\text{ZnSiP}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$  respectivement, contrairement à la concentration d'électrons où les valeurs du facteur de puissance de  $\text{BeSiAs}_2$ ,  $\text{ZnSiAs}_2$  et  $\text{CdSiAs}_2$  sont nettement supérieures aux valeurs de  $\text{BeSiP}_2$ ,  $\text{ZnSiP}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$  respectivement.

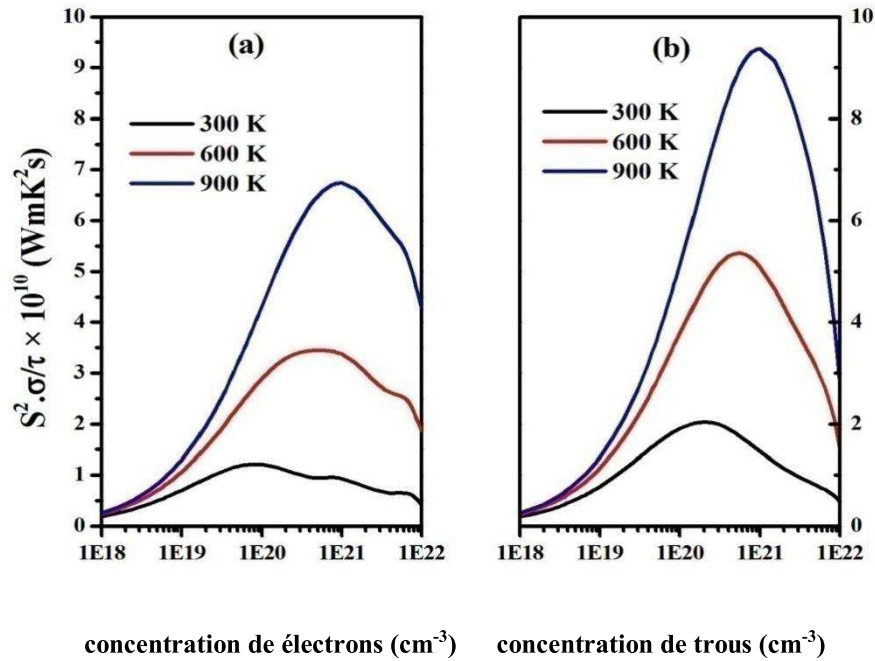


Figure IV.27. La variation du facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge de  $\text{BeSiP}_2$ .

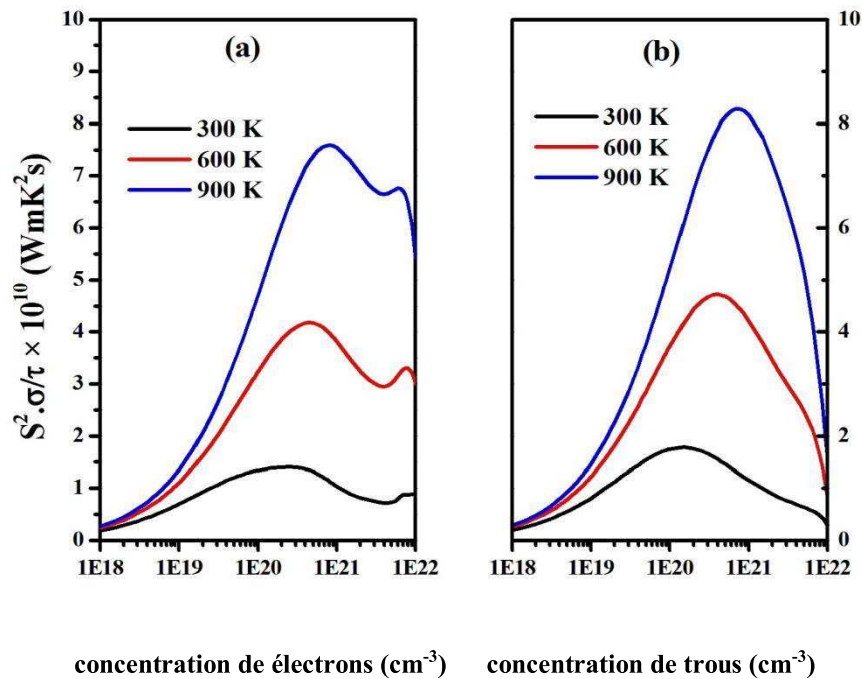


Figure IV.28. La variation du facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge de  $\text{BeSiAs}_2$ .

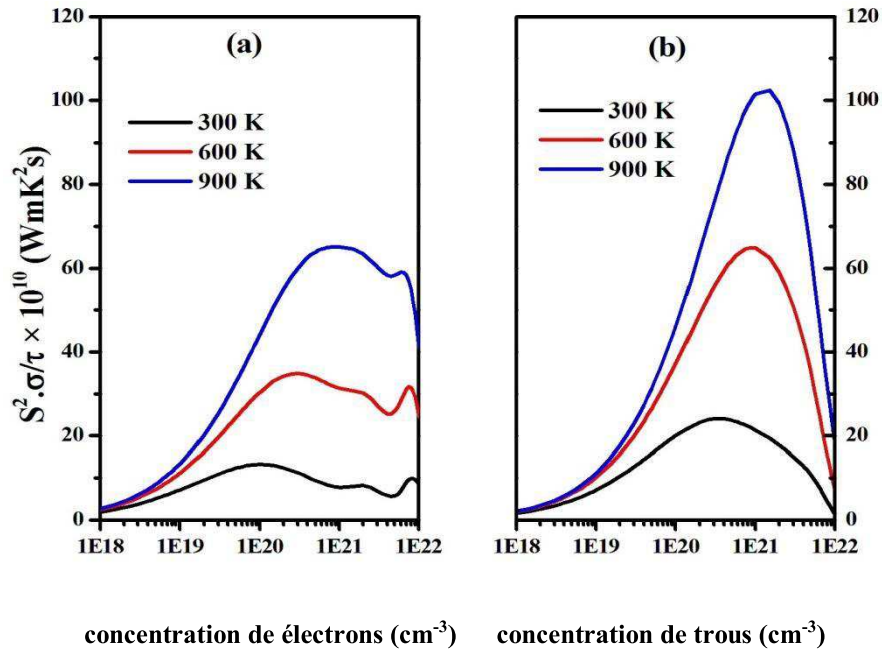


Figure IV.28. La variation du facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge de ZnSiP<sub>2</sub>.

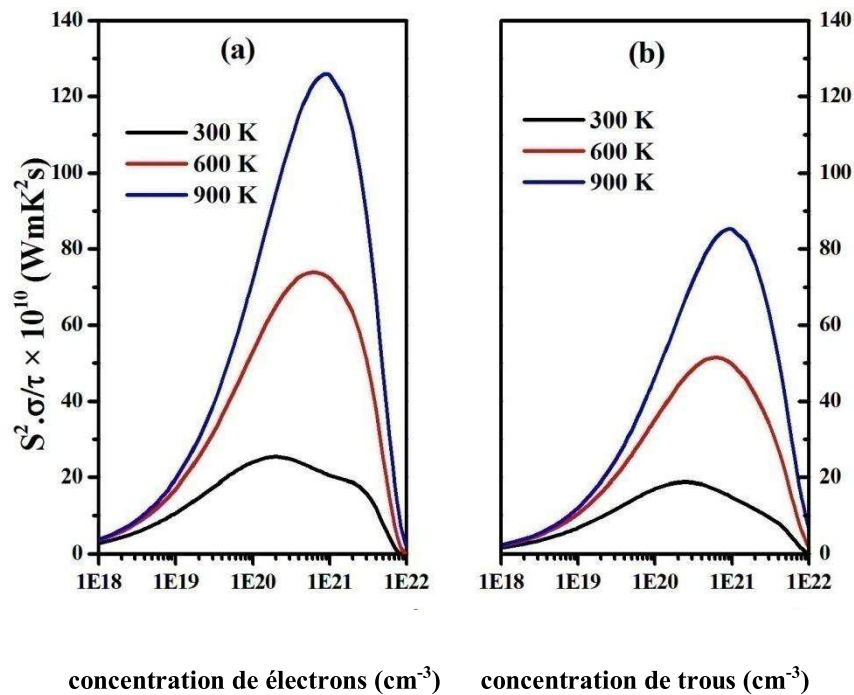


Figure IV.29. La variation du facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge de ZnSiAs<sub>2</sub>.



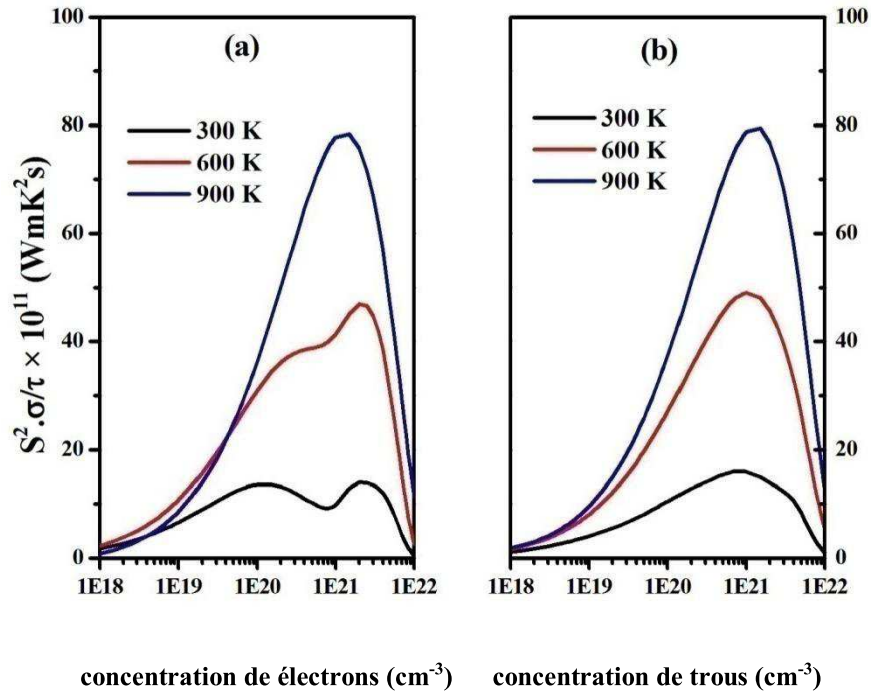


Figure IV.30. La variation du facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge de CdSiP<sub>2</sub>.

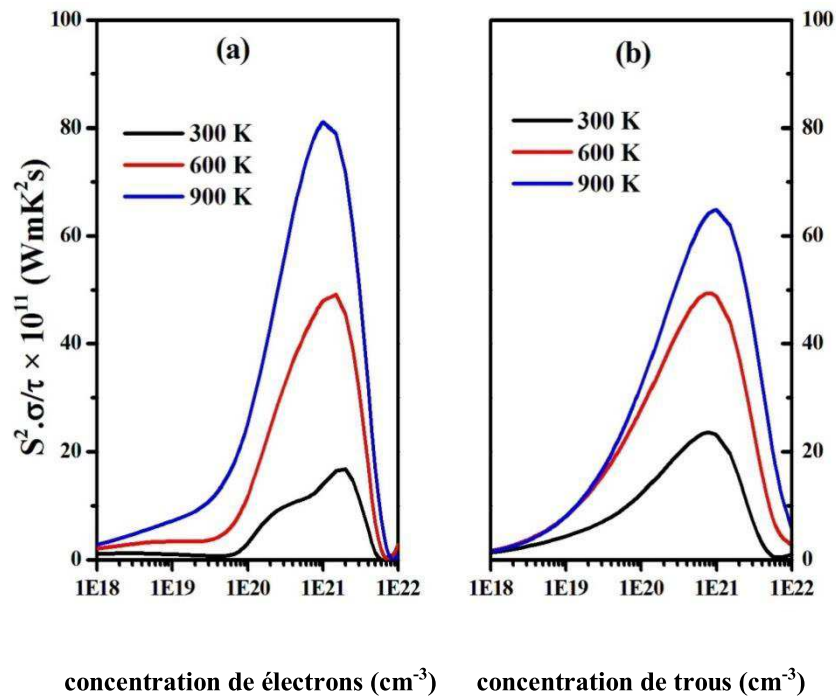
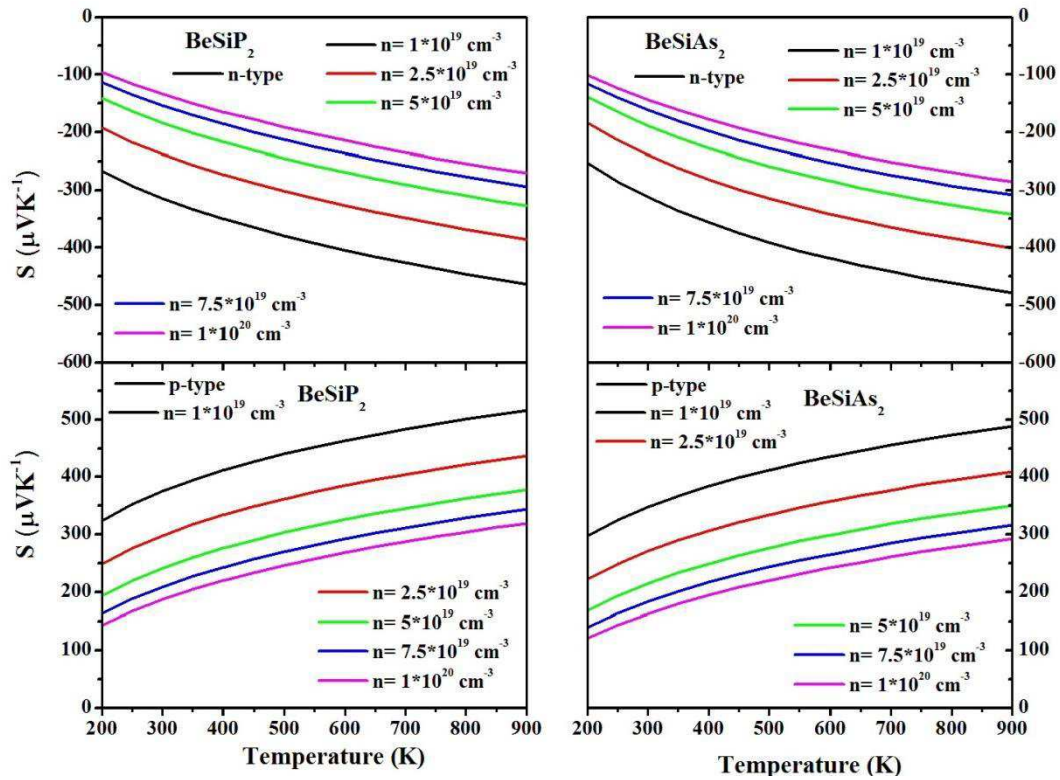


Figure IV.31. La variation du facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge de CdSiAs<sub>2</sub>.

## Chapitre IV: Investigation théorique des propriétés électroniques et thermoélectriques des chalcopyrites BeSiPn<sub>2</sub>, ZnSiPn<sub>2</sub> et CdSiPn<sub>2</sub> (Pn=P, As)

De ci-dessus, nous soulignons que l'on peut s'attendre à une bonne performance thermoélectrique de ces matériaux pour une concentration comprise entre  $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Pour étudier la dépendance à la température des propriétés thermoélectriques et pour effectuer une comparaison entre les valeurs obtenues pour les trous et pour les électrons, nous avons estimé  $S$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa_e$  et le facteur de mérite  $ZT$  à la même concentration de trous / électrons sélectionnée des composés **BeSiPn<sub>2</sub>**, **ZnSiPn<sub>2</sub>** et **CdSiPn<sub>2</sub>** avec **Pn= P, As**.



**Figure IV.33.** La variation de coefficient de Seebeck pour différentes concentration de trous / électrons pour le **BeSiPn<sub>2</sub>** (**Pn = P et As**) en fonction de la température.

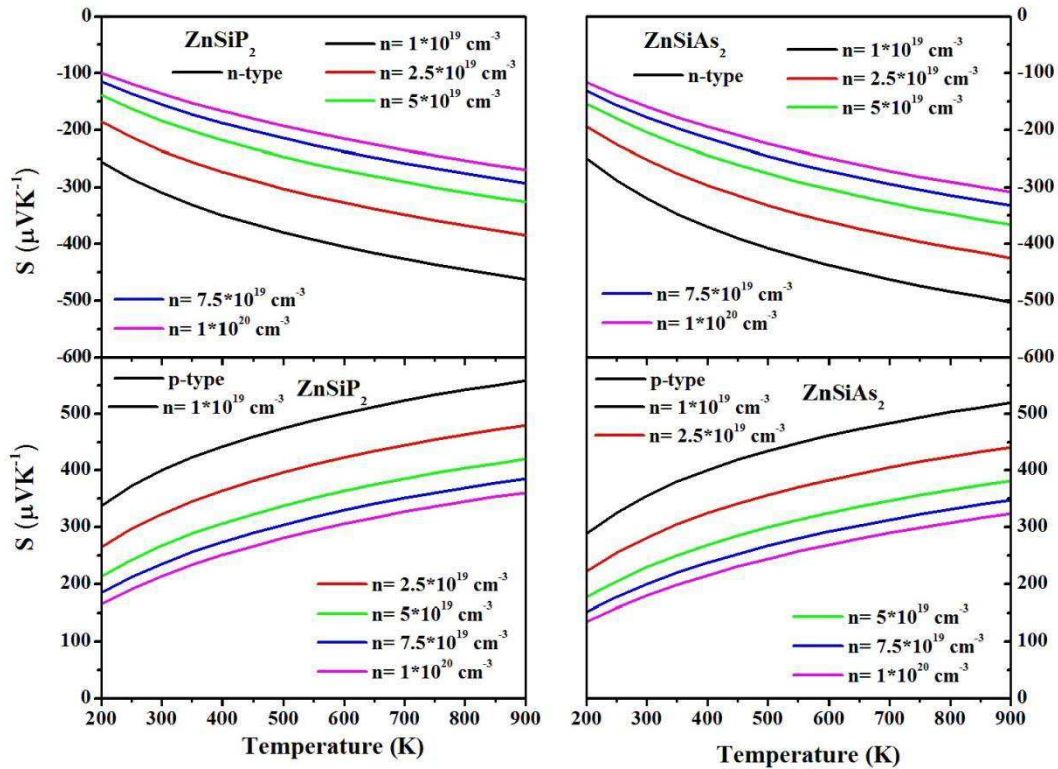


Figure IV.34. La variation de coefficient de Seebeck pour différentes concentration de trous / électrons pour le ZnSiPn<sub>2</sub> (Pn = P et As) en fonction de la température.

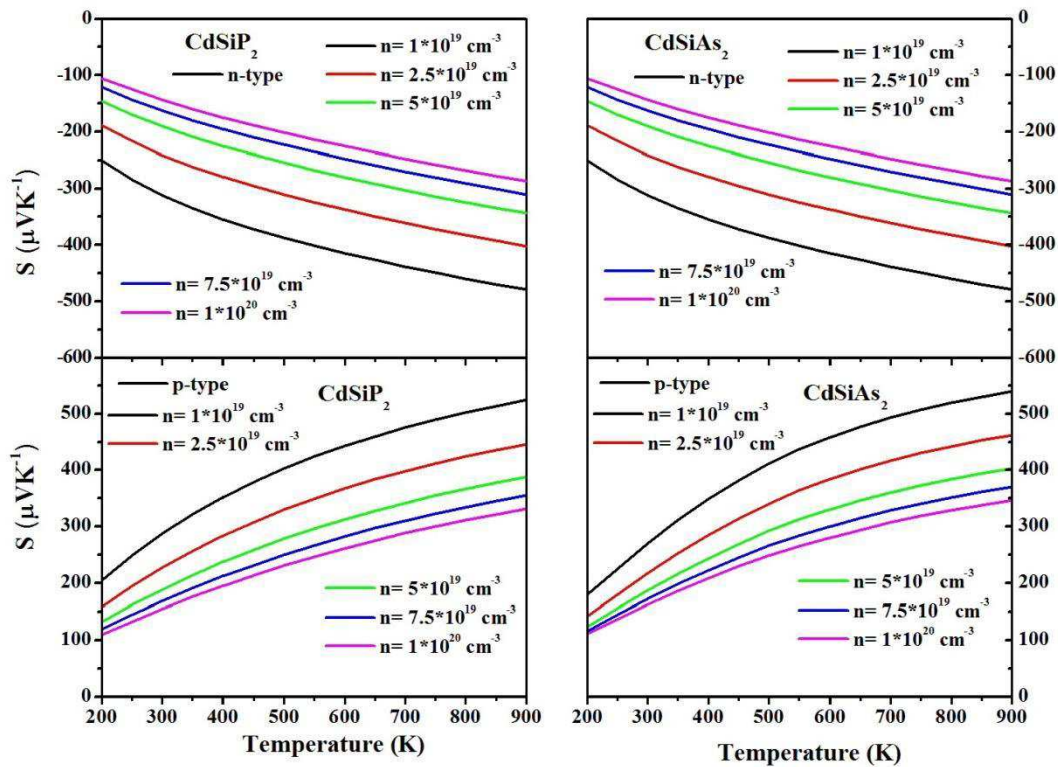
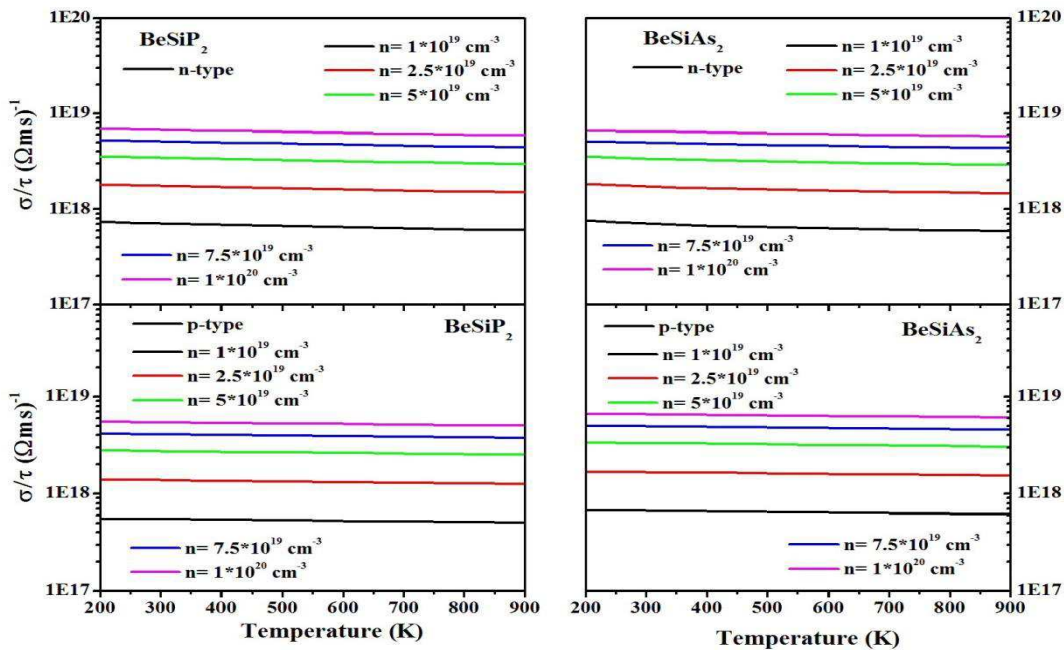


Figure IV.35. La variation de coefficient de Seebeck pour différentes concentration de trous / électrons pour CdSiPn<sub>2</sub> (Pn = P et As) en fonction de la température.

## Chapitre IV: Investigation théorique des propriétés électroniques et thermoélectriques des chalcopyrites $\text{BeSiPn}_2$ , $\text{ZnSiPn}_2$ et $\text{CdSiPn}_2$ ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ )

Les figures IV.33, IV.34 et IV.35 montrent la dépendance à la température du coefficient Seebeck à une concentration fixe d'électrons/ trous dans la gamme de température variant de 100 à 900 °K pour les composés  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  avec  $\text{Pn} = \text{P}$  et  $\text{As}$ . On peut remarquer l'influence du coefficient Seebeck négatif / positif pour la concentration électrons/trous avec la température. , augmenter lorsque la température augmente et atteindre ses valeurs maximales à 900 °K pour tous les matériaux considérés en concentration électrons / trous. À concentration et température fixes, les valeurs obtenues pour S pour la concentration des trous sont plus élevées que celles obtenues pour la concentration électronique. Nous avons également remarqué que les matériaux  $\text{ASiP}_2$  possèdent des valeurs de S élevés par rapport aux composés  $\text{ASiAs}_2$  où A est **Be**, **Zn** et **Cd** respectivement. Cela pourrait être dû à la valeur des masses effectives plus élevées des matériaux  $\text{ASiP}_2$  comparés avec les matériaux  $\text{ASiAs}_2$  [54]. En outre, à 300 K et pour une concentration de trous d'environ  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$   $\text{BeSiP}_2(\text{As}_2)$ ,  $\text{ZnSiP}_2(\text{As}_2)$  et  $\text{CdSiP}_2(\text{As}_2)$  ont des valeurs de S de 289 (270), 399 (357) et 289 (271)  $\mu\text{V} / \text{K}$ , respectivement, qui sont plus élevées par rapport aux valeurs de S pour le  $\text{ZnSiP}_2$  et  $\text{ZnSiAs}_2$  dans les mêmes conditions [17]. Ces valeurs de S sont également meilleures que celles rapportées pour  $\text{AgGaTe}_2$  qui a précédemment montré un ZT de 0.8 [16]. De plus, à 300 K et pour une concentration en trous (électrons) d'environ  $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , le matériau TE traditionnel  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a des valeurs de S de 313 (196)  $\mu\text{V} / \text{K}$  [55], ce qui est inférieur aux valeurs de S de nos matériaux étudiés.



**Figure IV.36.** Variation du conductivité électrique en fonction de la température des composés  $\text{BeSiPn}_2(\text{Pn}=\text{P, As})$ .

Chapitre IV: Investigation théorique des propriétés électroniques et thermoélectriques des chalcopyrites  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P}, \text{As}$ )

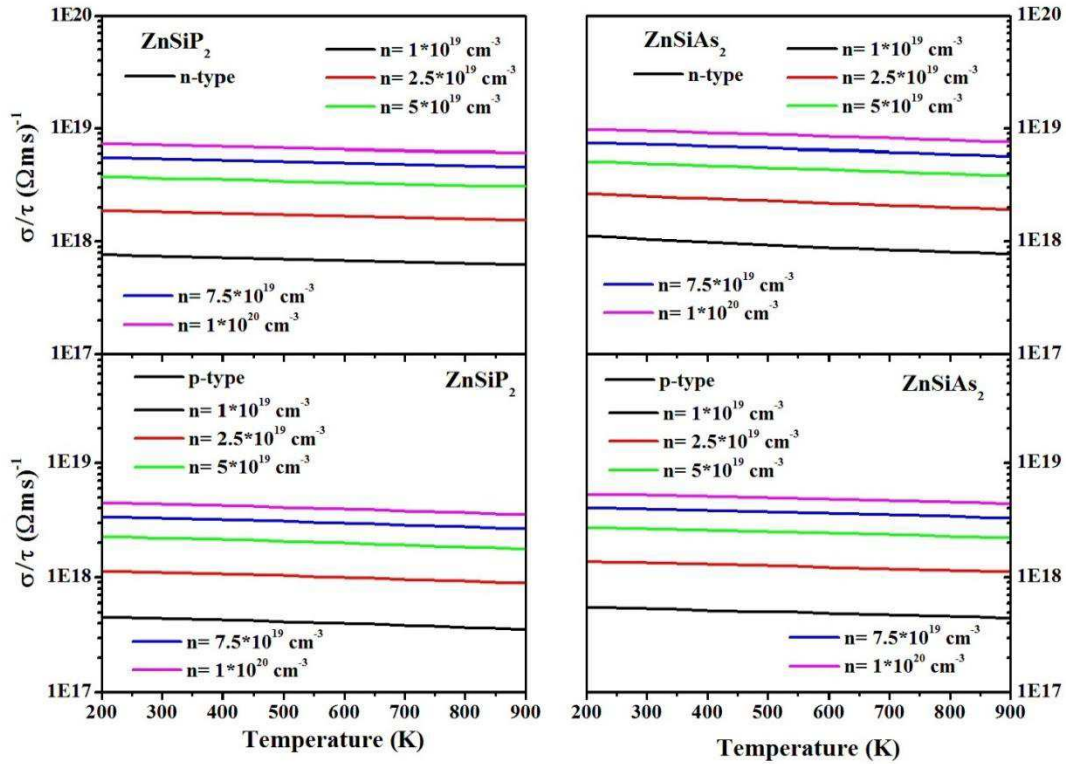


Figure IV.37. Variation du conductivité électrique en fonction de la température des composés  $\text{ZnSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P}, \text{As}$ ).

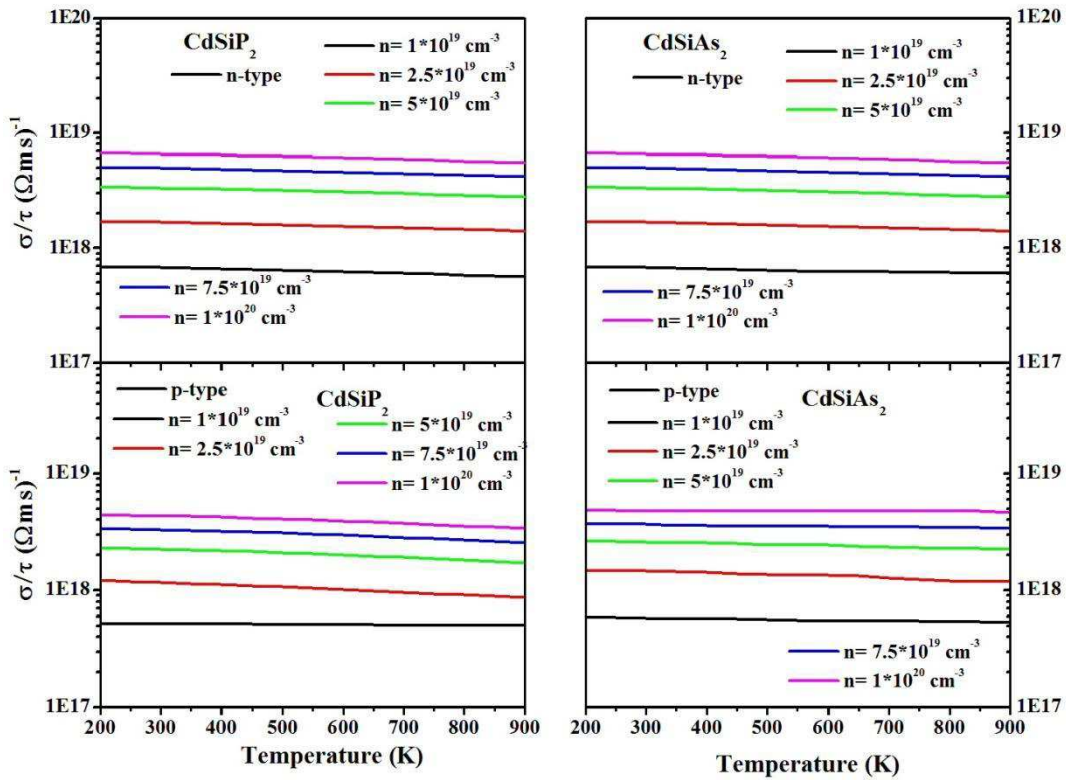


Figure IV.38. Variation du conductivité électrique en fonction de la température des composés  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P}, \text{As}$ ).

## Chapitre IV: Investigation théorique des propriétés électroniques et thermoélectriques des chalcopyrites BeSiPn<sub>2</sub>, ZnSiPn<sub>2</sub> et CdSiPn<sub>2</sub> (Pn=P, As)

Les figures IV.36, IV.37 et IV.38 représentent la variation de la conductivité électrique de BeSiPn<sub>2</sub>, ZnSiPn<sub>2</sub> et CdSiPn<sub>2</sub> (Pn=P, As) en fonction de la température à des concentrations fixes des trous / électrons. A partir de ces figures, on observe clairement que la conductivité électrique  $\sigma/\tau$  varie linéairement avec la température qui confirme l'indépendance de la conductivité électrique avec la température, ce qui montre que ces matériaux sont des semi-conducteurs. De plus, on remarque que la variation de la conductivité électrique pour tous les composés dans le cas d'un dopage électronique est presque similaire, puisque la masse effective électronique des composés étudiés est presque égale [54]. Alors que, dans le cas du dopage de trous,  $\sigma/\tau$  de ASiAs<sub>2</sub> est plus grand que celui de ASiP<sub>2</sub> avec A= Be, Zn et Cd, ce qui est dû à la faiblesse de la masse effective du ASiAs<sub>2</sub> par rapport au cas de ASiP<sub>2</sub> [54].

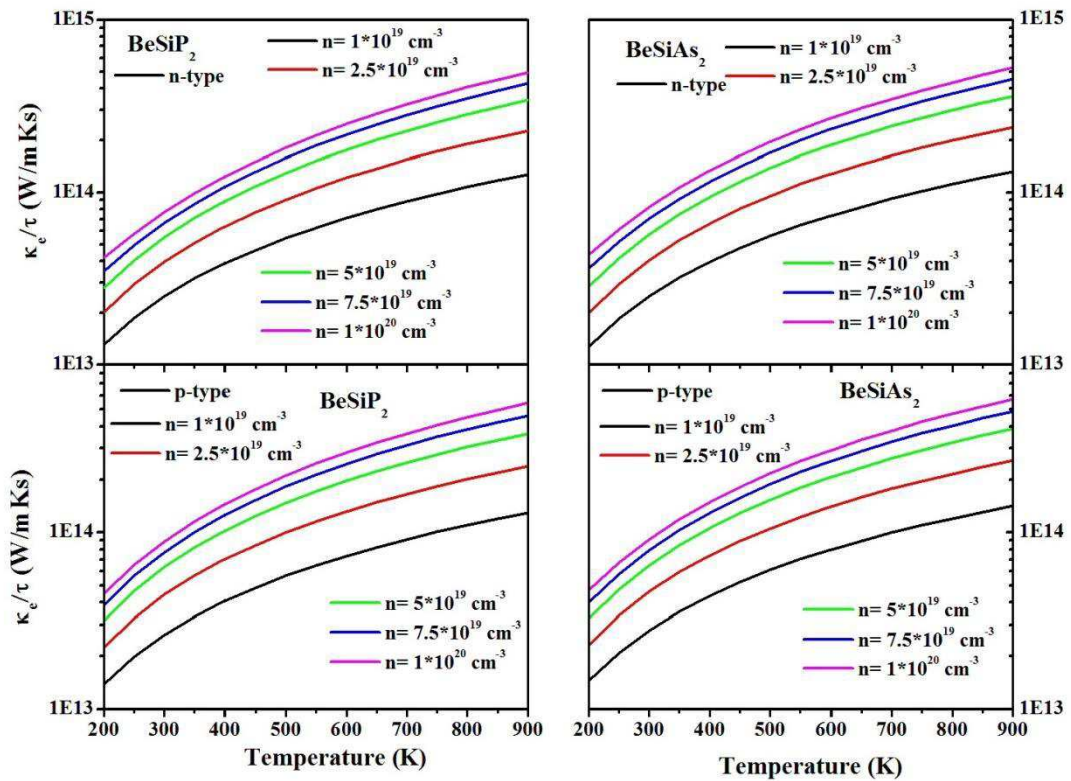
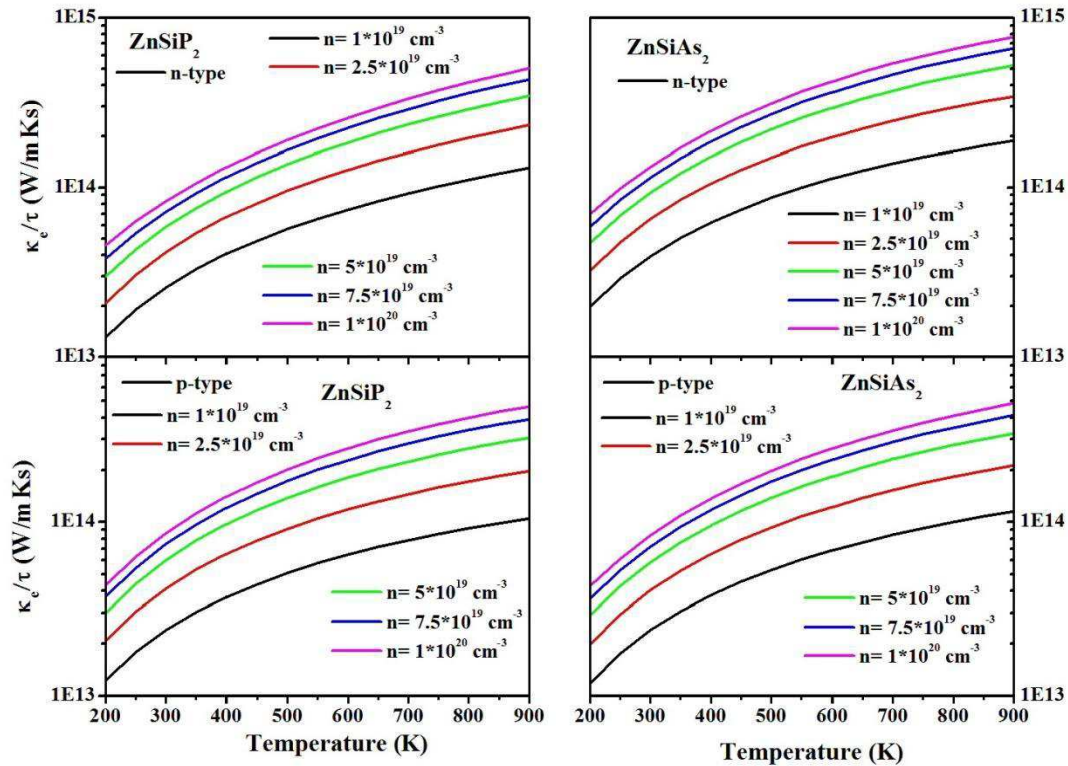


Figure IV.39 : Variation de la conductivité thermique électronique en fonction de la température des composés BeSiPn<sub>2</sub>(Pn=P, As).

## Chapitre IV: Investigation théorique des propriétés électroniques et thermoélectriques des chalcopyrites $\text{BeSiPn}_2$ , $\text{ZnSiPn}_2$ et $\text{CdSiPn}_2$ ( $\text{Pn}=\text{P}, \text{As}$ )

Les figures IV.39, IV.40, IV.41 montrent la variation de la conductivité thermique électronique mesurée par le temps de relaxation ( $\kappa_e/\tau$ ) en fonction de la température des composés  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P}, \text{As}$ ), au fur à mesure que la température augmente,  $\kappa_e/\tau$  des nos matériaux augmente bien qu'à une température constante, la conductivité thermique électronique obtenue pour la concentration de trous est inférieure à celle des électrons.



**Figure IV.40 :** Variation du conductivité thermique électronique en fonction de la température des composés  $\text{ZnSiPn}_2(\text{Pn}=\text{P}, \text{As})$ .

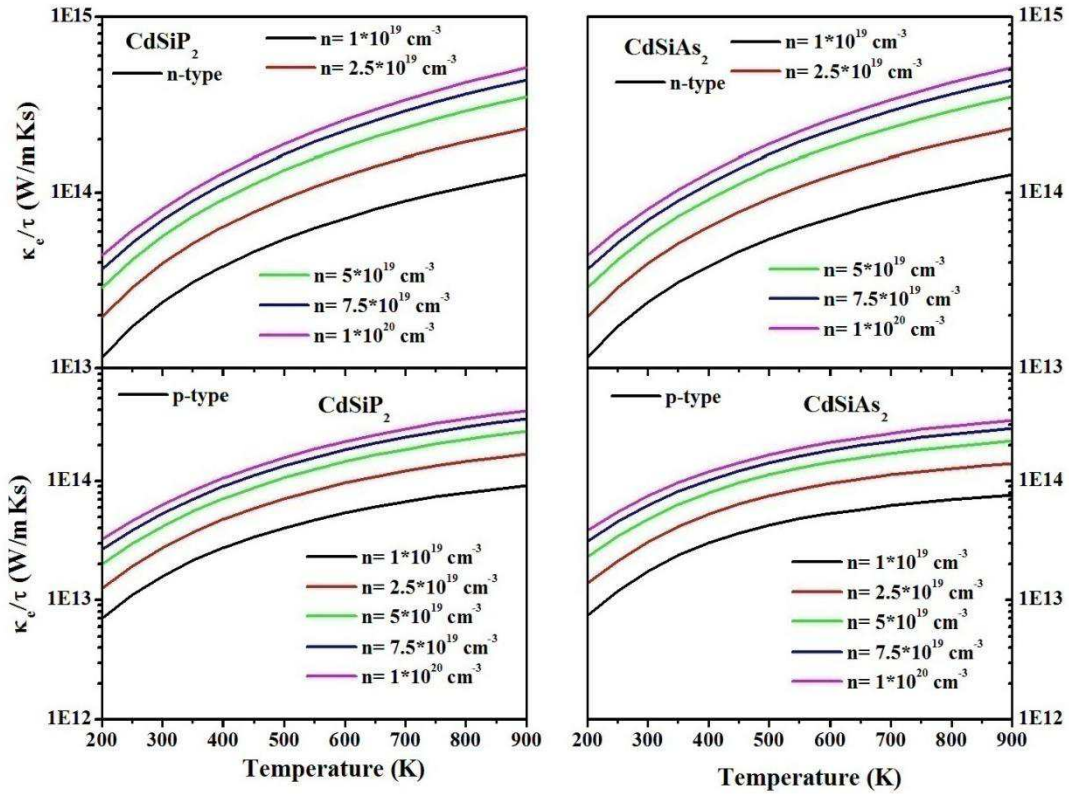


Figure IV. 41. Variation du conductivité thermique électronique en fonction de la température des composés  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ).

A partir des trois paramètres précédents ( $S$ ,  $\sigma/\tau$  et  $\kappa_e/\tau$ ), nous avons calculé le facteur de mérite électronique  $ZT_e = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e}$  des composés chalcopyrite  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ ), qui exprime la valeur de la performance thermoélectrique des matériaux.

Les figures IV.42, IV.43 et IV.44 montrent la variation du facteur de mérite  $ZT$  en fonction de la température. À partir de ces figures, nous avons remarqué que  $ZT_e$  augmente avec l'augmentation de la température pour tous les matériaux et a marqué la valeur la plus élevée d'environ 0.937(0.92), 0.93(0.91) pour  $\text{BeSiPn}_2$ , 0.950(0.951), 0.94(0.93) pour  $\text{ZnSiPn}_2$  et la valeur de 0.93(0.93), 0.92(0.92) pour  $\text{CdSiPn}_2$  avec  $\text{Pn}=\text{P, As}$  à une concentration de  $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$  de trous (électrons) respectivement. Ces résultats montrent clairement que  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ont des propriétés thermoélectriques intéressantes pour les deux types de dopage p et n à haute température.



Chapitre IV: Investigation théorique des propriétés électroniques et thermoélectriques des chalcopyrites  $\text{BeSiPn}_2$ ,  $\text{ZnSiPn}_2$  et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P}, \text{As}$ )

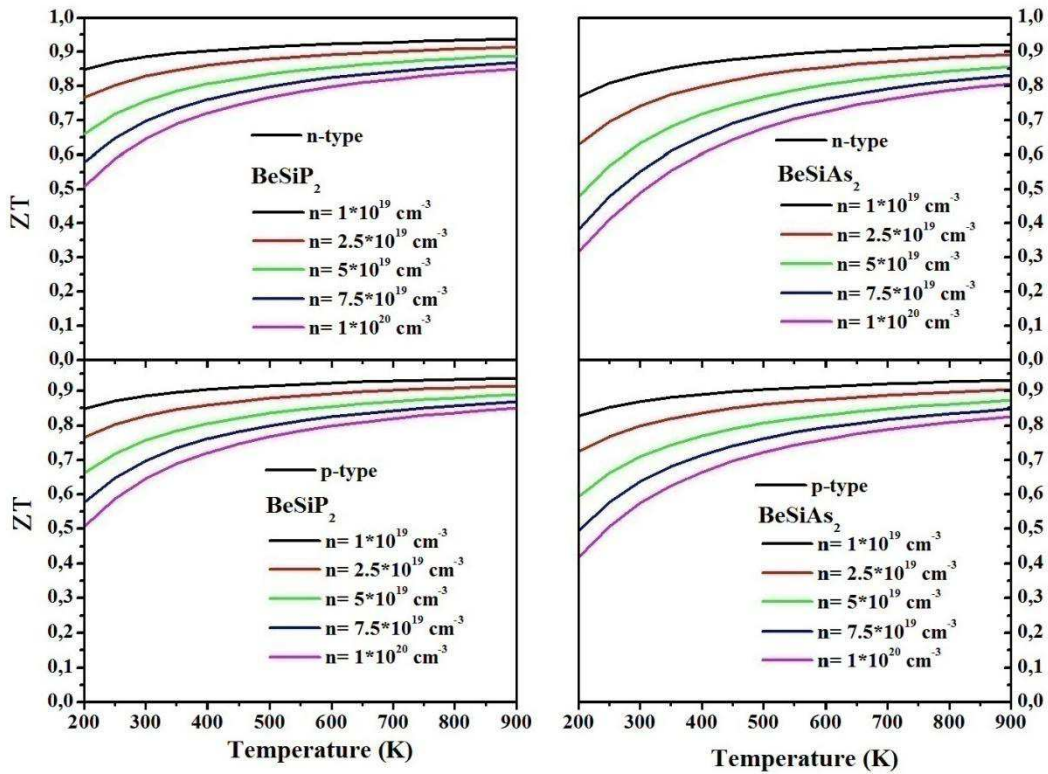


Figure IV.42. Variation du facteur de mérite électronique en fonction de la température des composés  $\text{BeSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P}, \text{As}$ ).

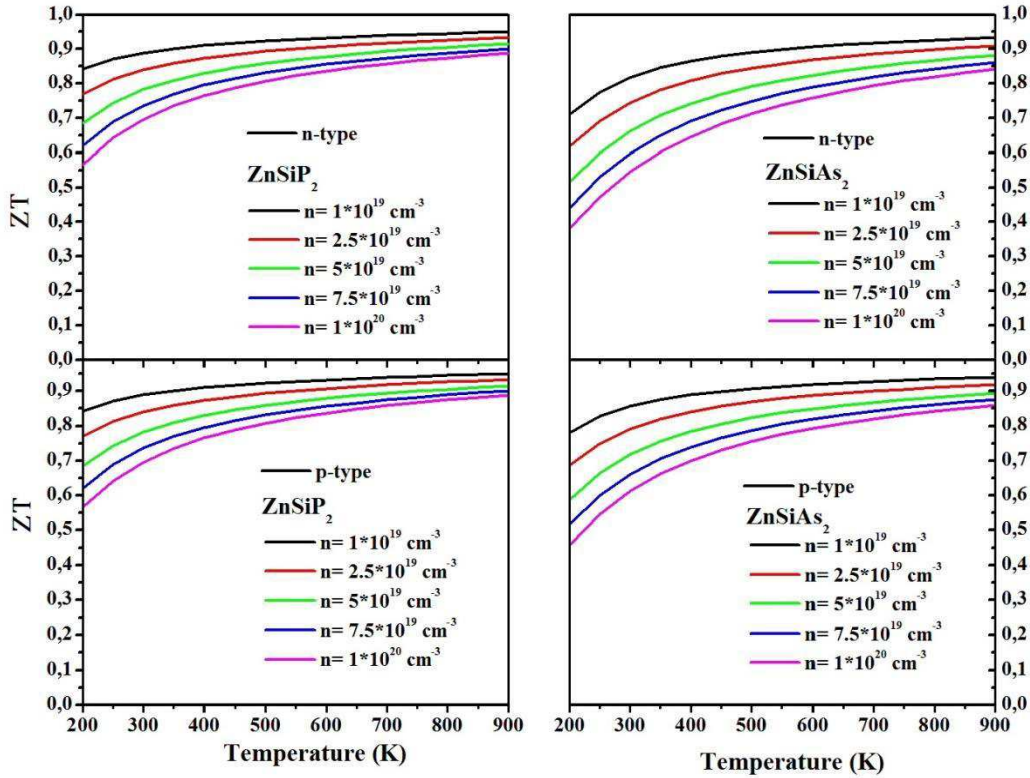


Figure IV.43. Variation du facteur de mérite électronique en fonction de la température des composés  $\text{ZnSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P}, \text{As}$ ).

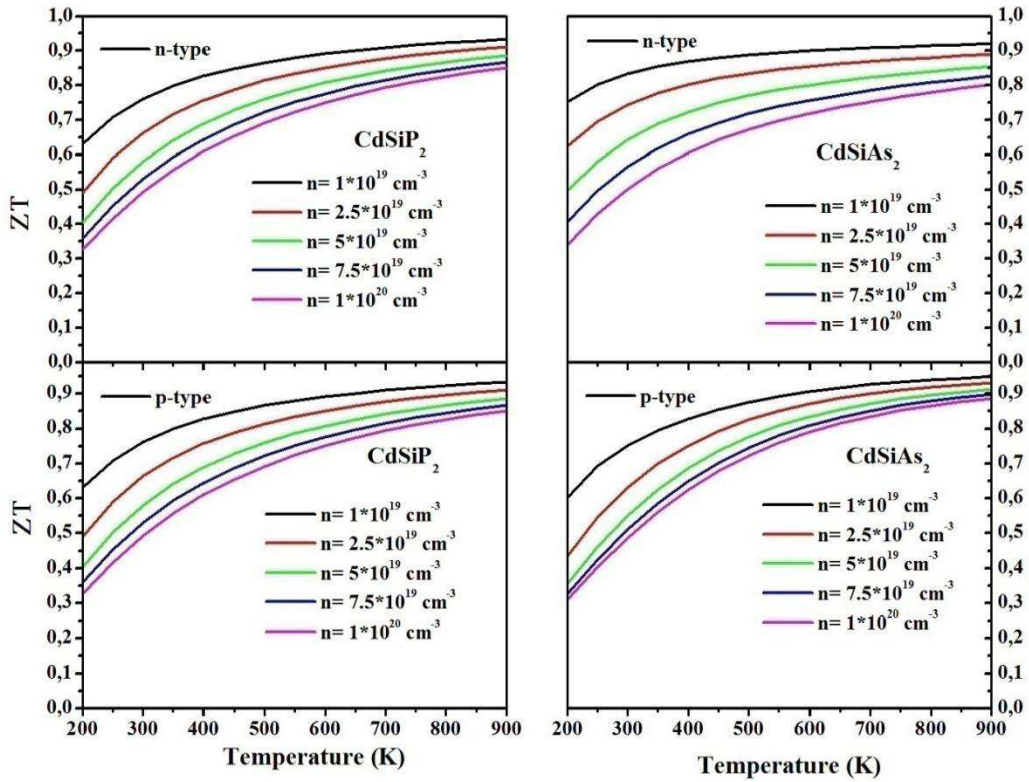


Figure IV.44. Variation du facteur de mérite électronique en fonction de la température des composés  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn}=\text{P}, \text{As}$ ).

#### **IV.6. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons systématiquement calculé les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des composés de chalcopyrite  $\text{BeSiPn}_2$  ( $\text{Pn} = \text{P, As}$ ),  $\text{ZnSiPn}_2$  ( $\text{Pn} = \text{P, As}$ ) et  $\text{CdSiPn}_2$  ( $\text{Pn} = \text{P, As}$ ) en utilisant la méthode FP-APW dans les approximations GGA-PBE et TB-mBJ. À partir de la structure de bande électronique, nous avons remarqué que nos matériaux montrent une bande interdite directe d'environ 1.84 (1.64) eV pour  $\text{BeSiP}_2(\text{As}_2)$ , 2.07(1.867) eV pour  $\text{ZnSiP}_2(\text{As}_2)$  et 2.05(1.629) eV pour  $\text{CdSiP}_2(\text{As}_2)$ , en utilisant l'approche TB-mBJ.

De plus, les propriétés thermoélectriques calculées montrent que le ZT augmente avec l'augmentation de la température pour tous les composés étudiés et atteint un maximum d'environ 0.937(0.92), 0.93(0.91) pour  $\text{BeSiPn}_2$ , 0.950(0.951), 0.94(0.93) pour  $\text{ZnSiPn}_2$  et la valeur de 0.93(0.93), 0.92(0.92) pour  $\text{CdSiPn}_2$  avec  $\text{Pn} = \text{P, As}$  à une concentration de  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  trous (électrons) respectivement. Ces résultats montrent clairement que les composés  $\text{BeSiP}_2$  et  $\text{BeSiAs}_2$  ont des propriétés thermoélectriques intéressantes lorsqu'ils sont dopés soit de type p ou n, ce qui favorisera davantage leurs applications dans le domaine thermoélectrique.

**References bibliographies**

- [1] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics ,CRC Press, Boca Raton, (1995).
- [2] L. E. Bell, Science 321, 1457 (2008).
- [3] A. F. May, D. J. Singh, and G. J. Snyder, Phys. Rev. B 79, 153101 (2009).
- [4] J.L. Shay, J.H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications, Pergamon, New York, (1975).
- [5] A. Zunger and J.E. Jaffe, Phys. Rev. Lett. 51, 662 (1983).
- [6] C. Suh and K. Rajan, Appl. Surf. Sci. 223, 148 (2004).
- [7] V. Kumar, A. Sinha, B.P. Singh, A.P. Sinha and V. Jha, Chin. Phys. Lett. 32, 127701 (2015).
- [8] J.E. Jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. B 29, 1882 (1984).
- [9] J.E. Jaffe and A. Zunger, Phys. Rev. B 30, 741 (1984).
- [10] A.G. Petukhov, W.R.L. Lambrecht and B. Segall, Phys. Rev. B 49, 4549 (1993).
- [11] J.E. Jaffe and A. Zunger, Phys. Rev. B. Rapid Commun. 27, 5176–5179 (1983).
- [12] V.L. Shaposhnikov, A.V. Krivosheeva, V.E. Borisenko, J.L. Lazzari, F.A. Avitaya, Phys. Rev. B 85, 205201(2012).
- [13] I. Aguilera, J. Vidal, P. Wahnou, L. Reining, S. Botti, Phys. Rev. B 84, 085-145(2011).
- [14] W. Feng, D. Xiao, J. Ding, Y. Yao, Phys. Rev. Lett. 106, 016402(2011).
- [15] A.S. Verma, Solid State Commun. 149, 12-36(2009).
- [16] D. Parker and D. J. Singh, Phys. Rev. B 85, 125209 (2012).
- [17] P. C. Sreeparvathy, V. Kanchana and G. Vaitheeswaran, J. Appl. Phys. **119**, 085701 (2016).
- [18] G. Vijay Kumar, G. Vaitheeswaran, and V. Kanchana, AIP Conf. Proc, **1665**, 110027 (2015).
- [19] Shah Fahad, G. Murtaza, T. Ouahrani, R. Khenata, Masood Yousaf, S. Bin Omran, Journal of Alloys and Compounds 646, 211-222(2015).
- [20] F. Arab et al, Computational Materials Science 65 (2012) 520–527
- [21] V. Kumar, S.K. Tripathy / Journal of Alloys and Compounds 582, 101–107(2014).
- [22] H. Bennacer et al. / Optik 159, 229–244(2018).
- [23] W. Cordts, A. Heinrich, And J. Monecre, phys. stat. sol. (b) 96, 201 (1979).
- [24] F. Boukabrine et al. / Physica B 406, 169–176(2011).
- [25] B. Xu et al. / Physica B 404, 1326–1331(2009).
- [26] H. A. Naseem, L. C. Burton, J. E. Andrew & Jr. Thin Solid Films, 129, 49-54(1985).

- [27] M. Avirovic et al. *Journal of Crystal Growth* 67, 185-194(1984).
- [28] F. Chiker et al. *Materials Science and Engineering B* 98, 81-88(2003).
- [29] Z. He et al. *Computational Materials Science* 72, 26–31(2013).
- [30] Q.B. Meng et al. *Solid State Communications*, Vol. 107, 369-371(1998).
- [31] A.S. Verma et al. *Materials Science and Engineering B* 205, 18–27(2016)
- [32] C. Wang et al. *Journal of Alloys and Compounds* 802, 310-317(2019).
- [33] H.J.Monkhost and J.D.Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [34] Liwei Shi, Jing Hu, Yun Qin, Yifeng Duan, Ling Wu, Xianqing Yang, Gang Tang, *Journal of Alloys and Compounds* 611, 210–218(2014).
- [35] A. Kokalj, XCRYSDEN—a new program for displaying crystalline structures and electron densities, *J. Mol. Graph. Model.* 17, 176–179(1999).
- [36] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 52 ,5607(1970).
- [37] O. Madelung, U. Rossler, M. Schulz (Eds.), *Londolt-Bornstein, in Condensed Matter, Ternary Compounds, Organic Semiconductor, New Series, Group III*, vol. 41E, Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [38] A.A. Vaipolin, *Fiz. Tverd. Tela, Sov. Phys. Solid State*,15, 1430–1435(1973).
- [39] NOVOTORTSEV et al, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 42,575-578(2008).
- [40] Sheetal Sharma et al./ *Eur. Phys. J. B* 87, 159(2014).
- [41] Sheetal Sharma and A. S. Verma/*AIP Conf. Proc.* 1536, 423-424(2013).
- [42] A.S. Verma, S.R. Bhardwaj, *Phys. Scr.* 79 (2009) 015302.
- [43] V. Kumar,G.M. Prasad and D. Chandra, *Phys. Stat. Sol. (b)* K45, 186, (1994).
- [44] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 55, 796(1971).
- [45] Wei et al. *AIP Advances* 5, 127236 (2015).
- [46] G. Murtuza, Shibghat- Ullah, R. Khenata, A. H. Reshak and S. S. Hayat, *J. Optoelectron Adv. M.* 16, 110-116(2014).
- [47] C. Wang et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 802 (2019) 310e317 311
- [48] L.I. Koroleva et al. / *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 2923–2928
- [49] C. Wang et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 802 (2019) 310e317

## Chapitre IV: Investigation théorique des propriétés électroniques et thermoélectriques des chalcopyrites $\text{BeSiPn}_2$ , $\text{ZnSiPn}_2$ et $\text{CdSiPn}_2$ ( $\text{Pn}=\text{P, As}$ )

---

- [50] A. Mackinno, Numerical data and functional relationships in science and technology, in: O. Madelung (Ed.), Landolt-Börnstein New Series, Group III, vol. 17, Pt. h, Springer, Berlin, p. 9,(1985).
- [51] A.S. Verma, Phys. Status Solidi B 246, 192(2009).
- [52] S.N. Rashkeev, S. Limpijumnong, W.R.L. Lambrecht, Phys. Rev. B 59 (4) (1999) 2737.
- [53] A. Zunger, Appl. Phys. Lett. 50 (3), 164(1987).
- [54] N.S. Ziani et al. Solid State Communications 302, 113731(2019)
- [55] S.K. Mishra, S. Satpathy, O. Jepsen, J. Phys. Condens. Matter 9, 461–470(1997).

## Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales, électroniques et thermoélectrique des composés ternaires **BeSiPn<sub>2</sub>**, **ZnSiPn<sub>2</sub>** et **CdSiPn<sub>2</sub>** (**Pn= P, As**) à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-APW) basées sur la théorie de la densité fonctionnelle DFT.

Les propriétés structurales obtenues, telles que les paramètres de maille (*a*, *c/a*) et le paramètre interne (*μ*) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres groupes de recherche.

D'après nos calculs des propriétés de la structure électronique, les composés **BeSiPn<sub>2</sub>**, **ZnSiPn<sub>2</sub>** et **CdSiPn<sub>2</sub>** (**Pn= P, As**), sont des semi-conducteurs possédants un gap direct ( $\Gamma$ ,  $\Gamma$ ) d'environ 1.84 (1.64) eV pour **BeSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)**, 2.07(1.867) eV pour **ZnSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)** et 2.05(1.629) eV pour **CdSiP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)**. Ces résultats des gaps d'énergies calculés par l'approche TB-mBj sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques et aux données expérimentales.

Enfin, nous avons étudié les propriétés thermoélectriques telle que le coefficient Seebeck (*S*), la conductivité électrique  $\sigma$ , la conductivité thermique électronique  $\kappa$  et le facteur de puissance PF en fonction de concentration des porteurs de charge mise à l'échelle par le temps de relaxation des ces composés chalcopyrites en utilisant l'équation de transport de Boltzmann avec l'approche de bande rigide et l'approximation du temps constant de diffusion implémentée dans le code de BoltzTrap. Pour tous les composés étudiés, le coefficient Seebeck diminue avec l'augmentation de la concentration et varié en sens inverse avec la température. Alors que, les autres paramètres thermoélectriques telle que: la conductivité électrique et thermique des composés étudiés augmentent avec l'augmentation de la concentration. Bien qu'il y a une faible dépendance de la conductivité électrique à la température, contrairement à la conductivité thermique qui augmente avec l'augmentation de la température. Concernant le facteur de mérite de nos composés, le maximum de ZT est atteint d'environ 0.93(0.92), 0.93(0.91) pour **BeSiPn<sub>2</sub>**, 0.95(0.95), 0.94(0.93) pour **ZnSiPn<sub>2</sub>** et la valeur de 0.93(0.93), 0.92(0.92) pour **CdSiPn<sub>2</sub>** avec **Pn= P, As** pour une concentration de  $1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$  de trous (électrons) respectivement. Ces résultats montrent clairement que ces composés ont des propriétés thermoélectriques intéressantes lorsqu'ils sont dopés soit de type p ou n, ce qui favorisera davantage leurs applications dans le domaine thermoélectrique.

## Abstract

*The electronic and transport properties of BeSiPn<sub>2</sub>, ZnSiPn<sub>2</sub> and CdSiPn<sub>2</sub> (Pn = P, As) with chalcopyrite type semiconductor, are studied using the full-potential linear augmented plane wave method (FP-LAPW). The estimated structural properties are in reasonable agreement with the measured one, the calculated band structures reveal that our compounds are semiconductors with a direct band gap. Moreover, the calculated thermoelectric properties show an interesting value of the figure of merit at high temperature at a concentration of  $1.10^{19} \text{cm}^{-3}$  hole (electron) respectively. These results, confirming that our materials can be promising candidates for high temperature thermoelectric applications for n and p type of doping.*

## Résumé

*Les propriétés électroniques et thermoélectrique de BeSiPn<sub>2</sub>, ZnSiPn<sub>2</sub> et CdSiPn<sub>2</sub> (Pn = P, As), sont étudiées en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéaires (FP LAPW). Les propriétés structurelles estimées sont en bon accord avec celles mesurées, les structures de bande calculées révèlent que notre composés sont des semi-conducteurs avec une bande interdite directe. De plus, les propriétés thermoélectriques calculées montrent des valeurs intéressantes de la valeur du mérite à haute température à une concentration de  $1.10^{19} \text{cm}^{-3}$  de trous (électrons) respectivement. Ces résultats confirment que nos matériaux peuvent être des candidats prometteurs pour des applications thermoélectriques à haute température et leurs propriétés sont nettement améliorées lorsqu'ils sont dopés soit de type n et p.*

## ملخص

تمت دراسة الخواص الإلكترونية والكهروحرارية لكل من BeSiPn<sub>2</sub>, ZnSiPn<sub>2</sub> و CdSiPn<sub>2</sub> حيث (Pn=P,As) باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية (FP LAPW). تتوافق الخصائص الهيكلية المقدرة جيداً مع تلك المقاسة, تكشف الخصائص التركيبية المحسوبة ان موادنا هي أشباه نواقل ذات فجوة نطاق مباشرة. بالإضافة إلى ذلك ، تُظهر الخصائص الكهروحرارية المحسوبة قيماً مثيرة للاهتمام لقيمة الجدارة عند درجة حرارة عالية بتركيز  $1.10^{19} \text{cm}^{-3}$  تسم ثقب (الكترن) على التوالي. تؤكد هذه النتائج أن موادنا قد تكون مرشحة واعدة للتطبيقات الكهروحرارية ذات درجات الحرارة العالية لمنشطات من النوع n و p.