

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

FACULTÉ DES SCIENCES

DEPARTEMENT de Physique

Numéro de série :

Numéro d'inscription : DPH/3/15

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCE

Spécialité: Physique

Option: Physique des matériaux

THEME

Calcul ab-initio de quelques propriétés physiques de quelques matériaux thermoélectriques

Présenté Par

Nafissa MEGAG

Soutenue le : 09/03/ 2024

Devant le jury composé de :

<u>Nom & Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Qualité</u>
Salima SAIB	Professeur	Uni. de M'sila	Président
Miloud IBRIR	Professeur	Uni. de M'sila	Encadreur
Said LAKEL	Professeur	Uni. de Biskra	Examineur
Said BENRAMACHE	Professeur	Uni. de Biskra	Examineur
Ahmed GUEDDIM	Professeur	Uni. de Djelfa	Examineur
Omar MEGLALI	MCA	Uni. de M'sila.	Examineur

Année Universitaire : **2023/2024**



Remerciements

Louange à Dieu, le Tout Puissant qui m'a dirigé dans mes études et qui m'a accordé la force, la volonté, le courage et la patience afin de réaliser cette thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et témoigner ma profonde gratitude à monsieur Miloud IBRIR, Professeur au département de physique à l'université de M'sila, pour son encadrement, ses conseils avisés et son soutien indéfectible tout au long de cette aventure académique. Sa rigueur scientifique, sa bienveillance et son expertise qui m'ont orienté pour l'accomplissement de ce travail

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à madame Salima SAIB, Professeur à l'université de M'sila qui nous a fait l'honneur d'être le président du jury.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à monsieur Said LAKEL, Professeur à l'université de Biskara, à monsieur Said BENRAMECHE, Professeur à l'université de Biskara, à monsieur Ahmed GUEDDIM, Professeur à l'université de Djelfa, et monsieur Omar MEGLALI, MCA à l'université de M'sila, qui nous ont honoré d'être les examinateurs de ce travail.

Mes remerciements vont également à Dr Moufdi HADJAB, Dr Saadi BERRI et au Professeur BOUARISSA Nadir pour leurs orientations minutieuses, leurs recommandations bienveillantes et pour avoir contribué à l'enrichissement de ma thèse.

Table des matières

Liste des Figures	iv
Liste des tableaux.....	vi
Introduction générale	1
<i>Chapitre I : Les fondements de la DFT</i>	5
I.1 Introduction	5
I.2 L'équation de Schrödinger d'un matériau cristallin.....	5
I.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer ou adiabatique.....	6
I.2.2 Les approximations de Hartree et de Hartree-Fock.....	7
I.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	9
I.3.1 Les équations de Kohn-Sham.....	12
I.3.2 Traitement de l'échange et de la corrélation	16
I.4 Les étapes importantes dans le calcul de la structure électronique des solides.....	19
I.4.1 Théorème de Bloch.....	19
I.4.2 Cycle autocohérent électronique	21
I.4.3 Calcul de la structure électronique en pratique	22
I.5 Sélection de base des fonctions d'ondes et la forme de potentiel (FP-LAPW).....	22
I.5.1 Ondes planes augmentées APW	23
I.5.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW)	25
I.5.3 Méthode des ondes planes augmentées +orbitales locales :.....	25
I.5.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP- LAPW à potentiel total.....	26
I.6 Le code Wien2k.....	26
I.6.1 L'initialisation	27
I.6.2 Le cycle auto cohérent (SCF)	27
I.6.3 Le calcul des propriétés	28
I.7 La théorie de transport semi-classique de Boltzmann.....	29
I.7.1 Equation de Boltzmann	30
I.7.2 Approximation du Temps de Relaxation(RTA)	31
I.7.3 Le code BoltzTraP	33
I.8 Conclusion.....	35
<i>Chapitre II : Thermoélectricité et matériaux chalcopyrites</i>	41
II.1 La Thermoélectricité	41
II.1.1 Introduction	41
II.1.2 Les effets thermoélectriques	41
II.1.3 Machines thermoélectriques.....	44

II.1.5 Les coefficients thermoélectriques.....	47
II.1.6 Les normes de choix des matériaux thermoélectriques.....	50
II.2 Les matériaux chalcopyrites.....	53
II.2.1 La signification du mot chalcopyrite.....	53
II.2.2 Les propriétés structurales des chalcopyrite de type I-III-VI ₂ et II-IV-V ₂	55
II.2.3 Les principaux avantages des matériaux semi-conducteurs sous la structure chalcopyrite	58
<i>Chapitre III : Résultats et discussion</i>	63
III.1 Introduction.....	63
III.2 Détails de calcul.....	63
III.3 Les propriétés structurales	65
III.4 Les Propriétés électroniques des composés CdXP ₂	70
III.4.1 La structure de bandes	71
III.4.2 La densité d'états	74
III.5 Les propriétés optiques	75
III.5.1 Rappel théorique	75
III.5.2 Présentation et discussion des propriétés optiques	77
III.6 Les propriétés thermoélectriques	85
III.7 Conclusion	91
Conclusion générale	97

Liste des Figures

Figure I. 1: Le schéma du premier théorème de Hohenberg et Kohn [15].	9
Figure I. 2: Le schéma du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [15].	12
Figure I. 3: Poids des différentes contributions à l'énergie totale [17].	15
Figure I. 4 : Le transfert d'un système impliquant N électrons à un système impliquant N électrons indépendants les uns des autres [17].	16
Figure I. 5: Schématisation de l'effet de l'échange (a) et de la corrélation (b)[17].	17
Figure I. 6 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	22
Figure I. 7: Potentiel cristallin pour une région interstitielle d'un réseau carré bidimensionnel : (a) potentiel complet, et (b) potentiel de type "muffin-tin" [34].	23
Figure I. 8: Diagramme de la distribution de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [35].	24
Figure I. 9: L'organigramme des programmes du code Wien2k.	29
Figure II. 1 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck [1].	42
Figure II. 2 : Schéma illustrant le principe de l'effet Seebeck [2].	42
Figure II. 3: Schéma illustrant le principe de l'effet Peltier [5].	43
Figure II. 4: Thermocouples utilisant l'effet Seebeck (a) et l'effet Peltier p(b)[8].	44
Figure II. 5: Schéma d'un module thermoélectrique [12].	46
Figure II. 6: Développement du facteur de mérite ZT et les diverses propriétés électriques et thermiques en fonction de la concentration de porteurs de charge [23].	52
Figure II. 7: La structure cristalline du CuFeS ₂ .	54
Figure II. 8: La structure Zinblende (à gauche), et la structure chalcopyrite (à droite) [39].	56
Figure II. 9: Des exemples sur les arrangements atomiques dans la structure chalcopyrite et dans leur analogue binaire [36].	56
Figure II. 10: Diagramme de la formation des composés (I-III-VI ₂) et (II-IV-V ₂) basant sur les éléments du groupe IV (Diagramme de substitution cationique) [39].	57
Figure III. 1: Variation de l'énergie totale E(Ry) en fonction du volume pour les chalcopyrites ternaires CdXP ₂ (X=Si,Ge,Sn) avec l'approximation LDA.	67

Figure III. 2: Variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du rapport c/a pour les chalcopyrites ternaires CdXP_2 ($X=\text{Si,Ge,Sn}$) avec l'approximation LDA.	67
Figure III. 3: Les structures cristallines des chalcopyrites CdXP_2	70
Figure III. 4: La représentation graphique de la première zone de Brillouin pour les chalcopyrites... ..	71
Figure III. 5: Les structures de bande pour les composés CdXP_2 ($X=\text{Si,Ge,Sn}$)	72
Figure III. 6: Les densités d'états totales et partielles pour les chalcopyrites CdXP_2	74
Figure III. 7: La partie réelle de la fonction diélectrique calculée en fonction de l'énergie photonique pour les composés CdXP_2 par l'approximation mBJ-LDA.	78
Figure III. 8: La partie imaginaire de la fonction diélectrique calculée en fonction de l'énergie photonique pour les composés CdXP_2 par l'approximation mBJ-LDA.	80
Figure III. 9: L'indice de réfraction calculé pour les chalcopyrites CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2	82
Figure III. 10: Rayonnements ultraviolets, visibles, et infrarouges dans le spectre électromagnétique.	82
Figure III. 11: Le coefficient d'extinction calculé pour les chalcopyrites CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2	83
Figure III. 12: Le coefficient d'absorption calculé pour les chalcopyrites CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2	84
Figure III. 13: La conductivité optique calculée pour les chalcopyrites CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 ..	85
Figure III. 14: Coefficient de Seebeck des chalcopyrites CdXP_2 en fonction du potentiel chimique à 300K, 500K, 700K et 900K.	87
Figure III. 15: La conductivité électrique des chalcopyrites CdXP_2 en fonction du potentiel chimique à 300K, 500K, 700K et 900K.	89
Figure III. 16: La conductivité thermique électronique des chalcopyrites CdXP_2 en fonction du potentiel chimique à 300K, 500K, 700K et 900K	90
Figure III. 17: Coefficient de Seebeck des chalcopyrites CdXP_2 en fonction du potentiel chimique à 300K, 500K, 700K et 900K.....	91

Liste des tableaux

Tableau II 1: Les emplacements et les coordonnées des huit atomes présents dans la maille tétragonale de la structure chalcopryrite sont définis en fonction des paramètres a , c et u , comme décrits dans les travaux de Zunger[37].	54
Tableau II 2: La formule chimique des composés ternaires de type I-III-VI ₂ et II-IV-V ₂ et leurs analogues binaires.	55
Tableau II 3: Les valeurs des paramètres cristallins a , c , le point de fusion et le gap d'énergie E_g de quelques chalcopryrites ternaires de type II-IV-V ₂ .	57
Tableau III 1: Les valeurs des K-points et les rayons muffin tin pour les composés CdXP ₂ .	65
Tableau III 2: Paramètres de maille a , c et leurs incertitudes relatives commises, le module de compression B et la dérivée première du module de compression B' pour les trois composés étudiés.	68
Tableau III 3: Les valeurs du gap énergétique E_g (eV) dans les approximations LDA et mBJ des composés CdXP ₂ , comparées avec des résultats théoriques et expérimentaux disponibles.	73
Tableau III 4: Les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction $n(0)$ calculées pour les matériaux CdXP ₂ sélectionnés.	79
Tableau III 5: Les valeurs de S_{MAX} à température ambiante pour les deux types des porteurs pour les matériaux à structure chalcopryrite.	88

Introduction générale

Les énergies renouvelables désignent des sources d'énergie issues de processus naturels, se régénérant à une vitesse plus rapide que celle à laquelle elles sont utilisées. Elles tiennent une place de plus en plus cruciale dans notre recherche pour réduire notre dépendance aux combustibles fossiles et atténuer les effets néfastes du changement climatique [1]. Parmi les diverses 'énergies on cite : l'énergie solaire, hydraulique, biomasse, géothermie et récemment l'énergie thermoélectrique; l'énergie qui apparaît comme une source prometteuse pour la production d'électricité. Elle offre des grandes possibilités pour la génération d'énergie renouvelable en exploitant les propriétés des semi-conducteurs et des matériaux nanostructurés [2].

La thermoélectricité est une discipline intéressante qui trouve ses applications dans différents domaines. Pour étudier la transformation de la chaleur en électricité de manière directe, il combine la physique, la thermodynamique, la science des matériaux et l'ingénierie. Les matériaux thermoélectriques jouent un rôle clé dans cette discipline, car ils présentent la capacité de produire de l'électricité à partir de différences de température. Ces matériaux sont utilisés dans une gamme croissante d'applications, de la récupération de chaleur industrielle, offrant ainsi une perspective prometteuse pour des sources d'énergie plus efficaces et durables [3].

La thermoélectricité trouve ses applications dans de nombreux domaines, tirant parti de la capacité unique des matériaux thermoélectriques à convertir directement la chaleur en électricité. Voici quelques domaines et applications où la thermoélectricité est utilisée ; dans l'industrie, les centrales électriques, les moteurs automobiles et d'autres systèmes produisent de la chaleur résiduelle qui est généralement perdue, en convertissant de la chaleur perdue en électricité. Elle est utilisée aussi pour l'alimentation des dispositifs autonomes, tels que les capteurs sans fil, les microcontrôleurs et les dispositifs portables, ces dispositifs peuvent être alimentés par des générateurs thermoélectriques qui convertissent la chaleur corporelle ou d'autres sources de chaleur en électricité pour alimenter ces dispositifs. L'énergie thermoélectrique est aussi employée dans l'espace, où l'absence d'alimentation en électricité traditionnelle, donc la thermoélectricité est utilisée pour alimenter les engins spatiaux, en utilisant l'écart de la température entre le vide spatial et la chaleur produite par une petite pile nucléaire pour générer de l'électricité [4-6].

Le facteur de mérite thermoelectrique, représenté par ZT , est un critère clé pour évaluer l'efficacité des matériaux dans la conversion de la chaleur en électricité. Ce facteur intègre plusieurs variables importantes, notamment le coefficient de Seebeck, qui mesure la production de tension électrique en réponse à un gradient thermique, ainsi que les conductivités électrique et thermique du matériau. Ces paramètres, conjointement avec la température opérationnelle du dispositif, déterminent la capacité du matériau à transformer la chaleur en électricité de manière efficace. Un ZT plus élevé signale une meilleure performance du matériau dans cette conversion.

Lorsqu'il s'agit d'applications industrielles visant à récupérer de l'énergie, l'accent est mis sur l'utilisation de matériaux efficaces à des températures élevées. En revanche, les applications destinées au grand public exigent une efficacité maximale autour de la température ambiante, qui est la plage de température principale à laquelle ces générateurs seront exposés [7], les matériaux convenables pour cela sont les matériaux chalcopyrites.

Néanmoins, sélectionner un matériau approprié pour la fabrication de ces dispositifs exige une compréhension préalable des propriétés structurales, électroniques et thermométriques des matériaux. Cette compréhension nécessite une étude théorique basée sur la modélisation, en utilisant des approches du premier principe et en se servant à des outils de simulation. Avec l'apparition des dispositifs hybrides où en combinant un module thermoélectrique avec une cellule solaire, qui capte à la fois l'énergie solaire directe et récupère la chaleur perdue de la cellule solaire, on pourrait optimiser l'efficacité d'un système hybride innovant. Ce dispositif tandem tirerait avantage de deux formes d'énergie lumineuse et thermique pour une conversion d'énergie plus efficace, donc développé deux technologies de production d'énergie propre en parallèle. Dans ce cas on est besoin de maitre en évidence les propriétés optiques de ces matériaux.

Les experts en modélisation ont élaboré des outils numériques de simulation qui sont largement utilisés dans le domaine des sciences des matériaux. Cette approche est souvent qualifiée de "laboratoire virtuel" car elle permet de prédire de nouveaux matériaux de propriétés spécifiques lorsque la réalisation d'expériences réelles est difficile, coûteuse, voire parfois impossible. La simulation numérique offre l'avantage de traiter de manière exhaustive les propriétés physiques des matériaux, qu'ils soient massifs ou en couches minces. Elle permet également d'explorer diverses possibilités de modélisation, ce qui guide l'industrie dans ses choix pour une utilisation optimale des matériaux, tout en minimisant les coûts associés.

La structure électronique des matériaux peut être calculée à l'aide de différentes méthodes, avec un certain nombre de codes chacun ayant sa propre précision et ses avantages, certains étant open source et d'autres propriétaires. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW est une méthode théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui sert à décrire le comportement énergétique des matériaux basant sur des calculs du premier principe ab-initio, la méthode est proposée dans plusieurs packages, tels que Elk et Wien2k. Elle est reconnue pour sa capacité prédictive élevée en raison de sa grande précision. Son point fort réside dans la gestion appropriée de tous les aspects essentiels des calculs des structures électroniques au sein de la DFT, notamment les fonctions de base numériques, le traitement de tous les électrons, et une convergence efficace contrôlée en pratique par un seul paramètre, à savoir le nombre d'ondes planes. En cas de divergence entre ses résultats et les données expérimentales, la source de cette différence est principalement attribuée à la DFT elle-même.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des matériaux semi-conducteurs à structure chalcopyrite CdXP_2 , en appliquant la méthode FP-LAPW fondée sur la DFT et intégrée dans le code de calcul numérique Wien2k. Cette étude a pour but de contribuer à l'investigation des propriétés mentionnées au-dessous. Les résultats de cette simulation permettent la conception de nouvelles cellules photovoltaïques, de nouveaux dispositifs thermoélectriques et même des dispositifs hybrides en intégrant ces semi-conducteurs comme composants. Pour atteindre à cet objectif, on a réparti notre travail en trois chapitres, le chapitre initial se consacre à une exploration des techniques de calcul ab initio. Ce segment introduit les principes fondamentaux de la théorie fonctionnelle de la densité DFT et discute en détail la méthode FP-LAPW, telle qu'elle est intégrée et utilisée au sein du programme Wien2k. par la suite on se focalisera sur les divers formalismes utilisés pour le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation tels que LDA, approximations GGA (Gradient Generalized Approximation) et mBJ (modified Becke Jonhson). La théorie de transport sera détaillé à la fin du ce chapitre. Le deuxième chapitre se penchera sur les phénomènes thermoélectriques et fournira une introduction aux composés chalcopyrite. Dans le chapitre final, nous aborderons les résultats obtenus concernant les caractéristiques structurales, électroniques, optiques, ainsi que les propriétés de transport des chalcopyrites CdXP_2 . La conclusion clôturera ce travail.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] <https://www.un.org/fr/climatechange/raising-ambition/renewable-energy> (dernier accès le 18.11.2023).
- [2] <https://www.renovablesverdes.com/fr/énergie-thermoélectrique/> (dernier accès le 19.11.2023).
- [3] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nature materials* 7(2) (2008) 105-114.
- [4] G.A. Slack, M.A. Hussain, The maximum possible conversion efficiency of silicon-germanium thermoelectric generators, *Journal of applied physics* 70(5) (1991) 2694-2718.
- [5] D.K.C. MacDonald, *Thermoelectricity: an introduction to the principles*, Courier Corporation 2013.
- [6] T.M. Tritt, M. Subramanian, Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view, *MRS bulletin* 31(3) (2006) 188-198.
- [7] R. Amatya, R. Ram, Solar thermoelectric generator for micropower applications, *Journal of electronic materials* 39 (2010) 1735-1740.

Chapitre I : Les fondements de la DFT

I.1 Introduction

Dans un cristal périodique, les électrons sont liés aux noyaux des atomes constituant le cristal et sont en interactions mutuelles. Ces interactions donnent lieu à des propriétés électroniques spécifiques du cristal. Les fondements de la mécanique quantique sont essentiels pour expliquer le comportement des particules élémentaires, notamment les électrons et les noyaux, au sein d'une structure cristalline périodique. Les méthodes de calcul des structures électroniques consistent à disposer de solutions aux équations de Schrödinger pour déterminer la distribution des électrons dans le cristal. Cependant, le défi de résoudre l'équation de Schrödinger s'intensifie considérablement quand elle est appliquée à des systèmes comportant de multiples corps, principalement en raison des interactions interparticulaires. Pour résoudre cette équation, différentes approximations ont été introduites, telles que les approches de Oppenheimer et de Hartree-Fock [1]. Ces approximations permettent de résoudre l'équation de Schrödinger pour des ensembles relativement petits, mais ne conviennent pas pour des ensembles plus grands, c'est pourquoi la théorie de la DFT a été élaborée. Elle est une méthodologie de simulation quantique des structures électroniques qui permet de calculer les propriétés électroniques d'un ensemble en utilisant la densité électronique plutôt que sur l'équation de Schrödinger. La DFT est couramment utilisée en physique et en chimie des matériaux pour calculer les structures électroniques des ensembles complexes [2].

I.2 L'équation de Schrödinger d'un matériau cristallin

L'équation de Schrödinger est une formulation mathématique qui rend compte de l'évolution temporelle de la fonction d'onde d'un système quantique. Cette fonction quantique contient tous les renseignements sur l'état quantique du système. En résolvant l'équation de Schrödinger, on peut obtenir cette fonction et donc décrire le comportement du système. Cette équation est donnée comme suit [3,4]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{I.1}$$

Avec : E son énergie totale, ψ est la fonction d'onde et H l'Hamiltonien tel que:

$$H = T_e + T_N + V_{e-N} + V_{e-e} + V_{N-N} \quad (I.2)$$

T_e : L'énergie cinétique totale des électrons et elle est donnée par :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_i} \quad (I.3)$$

T_N : L'énergie cinétique totale des noyaux est donnée par :

$$T_N = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} -\frac{\hbar^2 \nabla_{(\alpha)}^2}{2M_\alpha} \quad (I.4)$$

V_{e-e} : L'énergie mutuelle entre les électrons (électron-électron) est donnée par :

$$V_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{r_i - r_j} \right) \quad (I.5)$$

V_{N-N} : L'énergie d'interaction des noyaux entre eux (noyau-noyau) est donnée par :

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (I.6)$$

V_{e-N} : L'énergie d'interaction noyaux-électrons (noyau-électron) est donnée par :

$$V_{e-N} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (I.7)$$

Z_α et Z_β correspondent aux nombres atomiques respectifs des noyaux α et β .

i, j sont les coordonnées des électrons.

m_i, M_α sont les masses des charges négatives (les électrons) et des noyaux respectivement.

L'équation (I.1) prend la forme suivante [5]:

$$(T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N})\psi(r_i; R_\alpha) = E\psi(r_i; R_\alpha) \quad (I.8)$$

L'équation précédente comprend $3(Z+1)N_\alpha$ variables. En pratique, un cm^3 d'un matériau cristallin peut contenir presque 10^{22} atomes. Par conséquent, il est impossible de trouver une solution exacte à l'équation de Schrödinger pour un cristal de cette taille, puisqu'il présente un problème à N corps. Toutefois, des approximations peuvent être utilisées pour simplifier le problème et rendre les calculs possibles [3].

I.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer ou adiabatique

Lorsqu'on résout l'équation de Schrödinger en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer, les positions des noyaux sont traitées comme étant statiques, reflétant le mouvement relativement lent des noyaux en comparaison à celui des électrons. Cette approximation se base sur le principe que la masse des noyaux est supérieure à celle des électrons[6]. Ce qui signifie que leur mouvement est beaucoup plus lent et qu'ils peuvent donc être considérés comme stationnaires.

En conséquence, les noyaux ont une énergie cinétique nulle ($T_N = 0$) et leur énergie d'interaction noyau-noyau reste constante ($V_{N-N} = C^{ste}$) [7,8]. Donc l'hamiltonien H_e a la nouvelle forme suivante:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (I.9)$$

L'équation électronique (I.8) peut s'écrire:

$$\left(\sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right) \psi_e = E_e \psi_e \quad (I.10)$$

Où E_e est l'énergie qui correspond aux électrons qui se déplacent dans le champ électrique des noyaux immobiles.

Bien que l'approche adiabatique réduise le niveau de complexité, la résolution de l'équation de Schrödinger reste encore difficile à résoudre, ce qui conduit à l'introduction d'autres approximations telles que la méthode de Hartree et Hartree-Fock, que nous présentons ci-dessous.

I.2.2 Les approximations de Hartree et de Hartree-Fock

Selon le contexte de l'approximation de Hartree [9], chaque électron du système est considéré comme interagissant avec un champ électrostatique généré par les autres électrons et les noyaux atomiques.

La formule finale de l'hamiltonien pour un électron "i" est donnée par :

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(r) + V_H(r) \quad (I.11)$$

Où $V_{\text{ext}}(r)$ correspond à l'interaction électrostatique entre les électrons et les noyaux. $V_H(r)$ est le potentiel d'Hartree tel que:

$$V_H(r) = \sum_j \int |\Psi_j(r')|^2 \frac{e^2}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{I.12})$$

Fock [10] a amélioré l'approximation de Hartree en intégrant le principe d'exclusion de Pauli, essentiel en mécanique quantique. Ce principe stipule qu'aucun couple d'électrons ne peut partager le même état quantique simultanément. Pour respecter cette règle, Fock a utilisé une fonction d'onde antisymétrique dans l'approche Hartree-Fock. Ainsi, la fonction d'onde de l'ensemble des électrons est représentée par un déterminant de Slater, composé de fonctions d'onde individuelles pour chaque électron. Cette méthode permet une description plus précise des états électroniques dans les systèmes atomiques et moléculaires [11,12] ; c'est la solution de l'équation de Schrödinger à un seul électron. Un principe variationnel a été utilisé par Fock et Slater pour justifier leur méthode.

$$\psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \phi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \dots & \phi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I.13})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation, $\phi_i(r_i)$ est la fonction d'onde de l'électron unique qui est fonction de ses coordonnées spatiales et de son spin.

L'équation (I.13) nous réoriente vers les équations de Hartree-Fock, adaptées à l'analyse d'un système constitué d'une seule particule[13]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}} + V_H + V_X \right) \phi_i(r_i) = E_i \phi_i(r_i) \quad (\text{I.14})$$

Dans cette équation, V_X représente le potentiel d'échange défini comme suit :

$$V_X = - \int \left(\sum \phi_i^*(r') \phi_i(r) \phi_j^*(r') \phi_j(r) \right) \frac{1}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{I.15})$$

La distinction entre les approches Hartree et Hartree-Fock se fait dans ce terme d'échange entre deux électrons situés dans des positions différentes. L'énergie de Hartree-Fock est calculée à partir de la somme de l'énergie cinétique des électrons, de l'énergie externe, de l'énergie de Hartree et de l'énergie d'échange. Cependant, dans ce calcul, on omet l'effet de corrélation résultant de la répulsion Coulombienne entre les électrons.

Afin d'incorporer les corrélations électroniques, diverses méthodes fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été suggérées.

I.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie DFT présente des procédures appliquées en physique quantique pour évaluer les propriétés électroniques des systèmes à plusieurs corps. Elle repose sur l'hypothèse que toute propriété d'un état fondamental non dégénéré pour N électrons interagissant entre eux est totalement déterminée par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Cette densité électronique contient des informations sur le système tout comme sa fonction d'onde. Le principe de cette hypothèse est que la densité électronique est une quantité directement observable en diffraction de rayons X et en spectroscopie.

L'idée a été publiée en 1927 par Thomas et Fermi [14]. Ils ont suggéré de représenter l'énergie cinétique d'un système en tant que fonctionnelle de sa densité électronique, tout en omettant les interactions d'échange et de corrélation parmi les électrons. Bien que les idées de Thomas et Fermi aient jeté les bases de la DFT, c'est grâce aux travaux de Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 1960 que le concept fondamental de la DFT a été établi. Leurs travaux ont permis le développement d'un cadre précis qui rend possible l'élimination de toutes les approximations, ouvrant ainsi de nouvelles voies dans de nombreuses disciplines de la physique.

Deux théorèmes développés par Hohenberg et Kohn en 1964 constituent les bases de la DFT [15]. Les principes et les schémas (Figures I.1 et I.2).

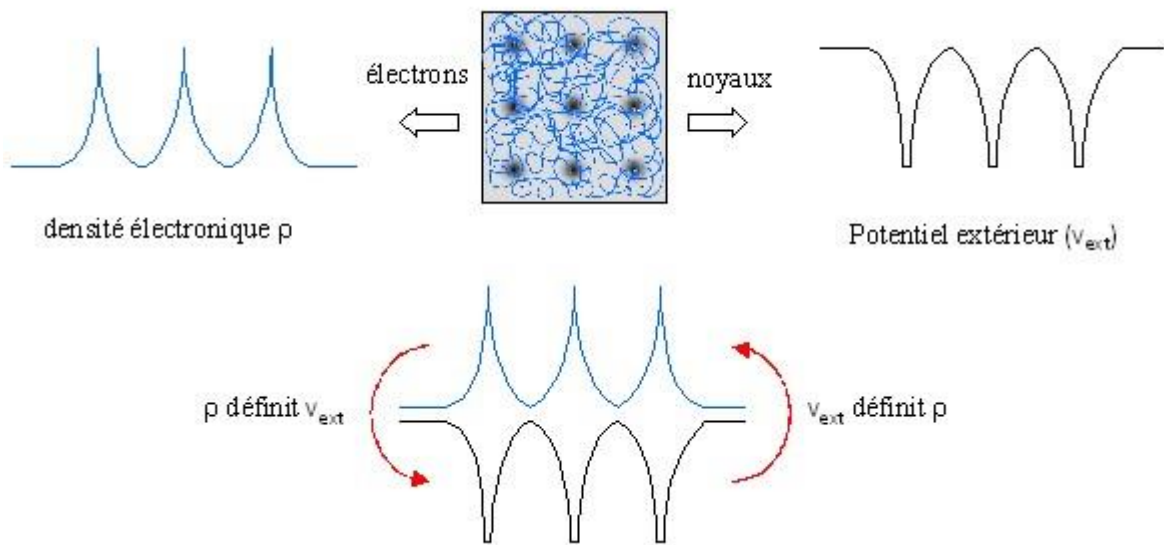


Figure I. 1: Le schéma du premier théorème de Hohenberg et Kohn [15].

a. Le premier théorème : ce théorème affirme que pour un potentiel externe spécifique V_{ext} , l'énergie totale d'un système est déterminée par sa densité électronique. Cela indique que la densité électronique détient toutes les informations requises pour calculer l'énergie du système [15].

$$E = E(\rho) \quad (I.16)$$

La fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ est composée de l'énergie cinétique $T[\rho(\mathbf{r})]$, les énergies d'interaction $V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})]$ et l'énergie de l'interaction entre les électrons et le potentiel nucléaire externe $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$, donc l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 par :

$$E[\rho_0] = \langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(r) V_{ext}(r) dr \quad (I.17)$$

$F_{HK}[\rho]$ présente la fonctionnelle de densité $\rho(r)$ contenant les contributions cinétique et coulombienne à l'énergie totale du système, c'est-à-dire l'énergie cinétique des électrons ($T_e[\rho]$) et l'énergie potentielle coulombienne des électrons ($V_{ee}[\rho]$), indépendamment du potentiel externe ($V_{ext}[\rho]$).

b. Le deuxième théorème : ce théorème prouve que la densité électronique ρ_0 qui minimise l'énergie totale du système est la densité électronique de l'état fondamental du système, pour un nombre d'électrons donné [16]. Cela signifie que ρ_0 est unique et que les autres densités électroniques conduisant au même nombre d'électrons ont des énergies totales plus élevées.

$$E([\rho_0]) = \text{Min}E[\rho] \quad (I.18)$$

ρ_0 : densité de l'état fondamental. Lorsqu'il s'agit de réduire l'énergie de Kohn-Sham sous la contrainte de normalisation de la densité électronique $\int \rho(r) dr = N$, on applique la formule du multiplicateur de Lagrange pour résoudre le problème. On peut introduire un multiplicateur de Lagrange μ pour prendre en compte cette contrainte de normalisation :

$$L = E[\rho(r)] - \mu(\int \rho(r) dr - N) \quad (I.19)$$

Ensuite, on cherche à minimiser L en fonction de $\rho(r)$ et μ en résolvant les équations suivantes:

$$\frac{\delta L}{\delta \rho} = 0 \quad (\text{I.20})$$

$$\frac{\delta L}{\delta \mu} = 0 \quad (\text{I.21})$$

L'Eq (I.20) a permis de trouver la densité électronique optimale qui réduit l'énergie totale de Kohn-Sham sous la contrainte de normalisation, et L'Eq (I.21) nous permet de trouver la valeur optimale de μ .

Si la solution de ces équations est proche de sa valeur minimale, cela signifie que ρ obtenue est effectivement ρ_0 . En injectant $E[\rho(r)]$ dans la relation (I.19), on obtient l'équation fondamentale de la DFT.

$$\mu = V_{\text{ext}} + \frac{\partial F_{HK}[\rho(r)]}{\partial r} \quad (\text{I.22})$$

μ représente le potentiel chimique d'un système chimique à l'équilibre thermodynamique, où la pression, la température et le nombre de particules sont constants.

Il est important de déterminer la fonctionnelle de la densité électronique exacte ; notée F_{HK} . Malheureusement, cette fonctionnelle exacte n'est pas connue pour la plupart des systèmes quantiques, ce qui limite considérablement l'application pratique de la DFT. Pour surmonter cette limitation, il est essentiel de se baser sur des approximations pour la fonctionnelle de ρ , ces approximations permettent de calculer la densité électronique avec une précision suffisante pour obtenir des résultats fiables. Elles sont basées sur des considérations physiques et mathématiques, et leurs choix dépendent du système étudié et de la précision requise pour les propriétés à calculer.

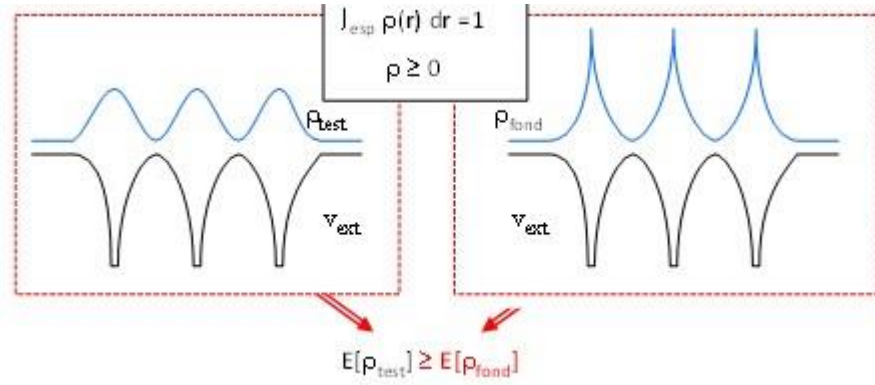


Figure I. 2: Le schéma du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [15].

I.3.1 Les équations de Kohn-Sham

Ces équations ont été proposées en 1965 par Kohn et Sham [16]. Ils ont suggéré une procédure méthode permettant d'utiliser la DFT pour calculer les propriétés électroniques des systèmes moléculaires et solides.

Premièrement, ils postulent l'existence d'un ensemble fictif d'électrons qui ne sont pas en interaction les uns avec les autres, et ont la même densité électronique que le système réel étudié. Ces électrons fictifs sont soumis à un potentiel externe effectif [17], qui est la somme de deux termes : le premier terme est le potentiel électrostatique des noyaux, et le deuxième est un potentiel d'échange-correlation qui représente les effets quantiques d'interaction entre les électrons. Il est à noter que bien que la DFT soit une théorie précise dans son principe, sa mise en œuvre pratique nécessite souvent des approches et des simplifications pour rendre les calculs réalisables. Néanmoins, malgré ces limitations, la DFT demeure une méthode extrêmement puissante pour le traitement des systèmes électroniques.

Un ensemble de N particules qui n'interagissent pas entre elles est placé dans un potentiel $V_s(r)$, ce potentiel est décrit par:

$$H_{\text{KS}} = \sum_{i=1}^N h(r_i) = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_s(r_i) \quad (\text{I.23})$$

Les fonctions d'onde φ_i qui représentent les N orbitales de Kohn-Sham de plus basse énergie sont les solutions de l'hamiltonien.

$$H_{\text{KS}}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (\text{I.24})$$

La densité de charge de ce système est la même que celle du système réel. Elle est exprimée par la relation suivante:

$$\rho(r) = \sum |\varphi_i|^2 \quad (\text{I.25})$$

Lorsque les particules de ce système n'interagissent pas les unes avec les autres, l'équation fondamentale de la DFT (Eq. (I.22)) se réécrit comme suit:

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_s(r) \quad (\text{I.26})$$

Ici, $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique d'un système où les particules ne s'interagissent pas entre elles.

Comme nous l'avons constaté, l'expression de l'énergie totale pour un système en interaction entre eux est la suivante:

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] \quad (\text{I.27})$$

La représentation de la fonctionnelle d'énergie cinétique pour un système réel en interaction est formulée par $T_e[\rho(r)]$, $V_{\text{ext}}[\rho(r)]$ (le potentiel extérieur), et $V_{ee}[\rho(r)]$ qui englobe à la fois le potentiel de Coulomb et la fonction d'échange-corrélation. L'écart d'énergie cinétique entre les particules en interaction et celles sans interaction est désigné $\Delta T[\rho]$.

L'objectif est désormais d'exprimer la dernière équation en termes de $\rho[r]$ calculé à partir des orbitales de Kohn et Sham. Cela permet d'obtenir l'expression suivante:

$$E[\rho] = \underbrace{(T_s[\rho] + \Delta T[\rho])}_{T[\rho]} + \int \rho(r_1) V_{\text{ext}}(r_1) dr_1 + J[\rho] + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (\text{I.28})$$

En séparant les termes de Hartree et d'énergie cinétique, nous avons identifié deux composants essentiels pour décrire les états des électrons libres. Ces termes jouent un rôle essentiel dans les interactions entre les électrons. L'énergie différentielle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$, de plus, les écarts entre l'énergie d'interaction électronique dans la réalité et celle estimée par la méthode de Hartree sont exprimés en fonction du paramètre ρ . La différentielle de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ prend en considération également les différences entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules fictives, considère non seulement les divergences entre l'énergie cinétique véritable et celle des particules hypothétiques, mais également les écarts entre l'énergie d'interaction électronique

dans la réalité et celle estimée par l'approximation de Hartree. L'expression de la différentielle d'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ est exprimée en fonction de la densité de charge électronique:

$$E_{xc} = \Delta T[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (\text{I.29})$$

D'où :

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{I.30})$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ englobe tous les termes qui ne sont pas exactement déterminables dans le cadre de la DFT. À partir de là, nous avons obtenu l'expression de μ :

$$\mu = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{\text{ext}} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (\text{I.31})$$

En posant:

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{xc}(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{\text{ext}}(r) \quad (\text{I.32})$$

Avec $V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$, on obtient l'expression de μ comme suit:

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_{\text{eff}} \quad (\text{I.33})$$

L'objectif des équations de Kohn-Sham est de transformer les équations complexes d'un système réel multiparticulaire en interaction en un ensemble d'équations pour un système fictif où les particules sont traitées comme non interactives. Cependant, ce système simplifié maintient la même densité électronique que le système réel. Ainsi, en résolvant cette équation, on peut obtenir les propriétés du système réel sans avoir traité l'interaction complexe entre les particules. Il convient à présent de chercher à résoudre l'équation décrite ci-dessous:

$$H_{\text{KS}}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (\text{I.34})$$

D'où

$$H_{KS} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \quad (\text{I.35})$$

Le véritable défi réside dans notre incapacité à connaître $E_{xc}[\rho]$ et donc le potentiel $V_{xc}[\rho(r)]$ dans lequel le problème à N électrons a été réduit. Cependant, dans de nombreux cas, la négligence de ce terme par rapport aux autres termes de $V_{\text{eff}}[\rho(r)]$ n'affecte pas significativement la fiabilité de la solution (Figure I.3). En effet, une approche de $E_{xc}[\rho(r)]$ et de $V_{xc}[\rho(r)]$ peut contribuer à l'augmentation de la précision des résultats acquis.

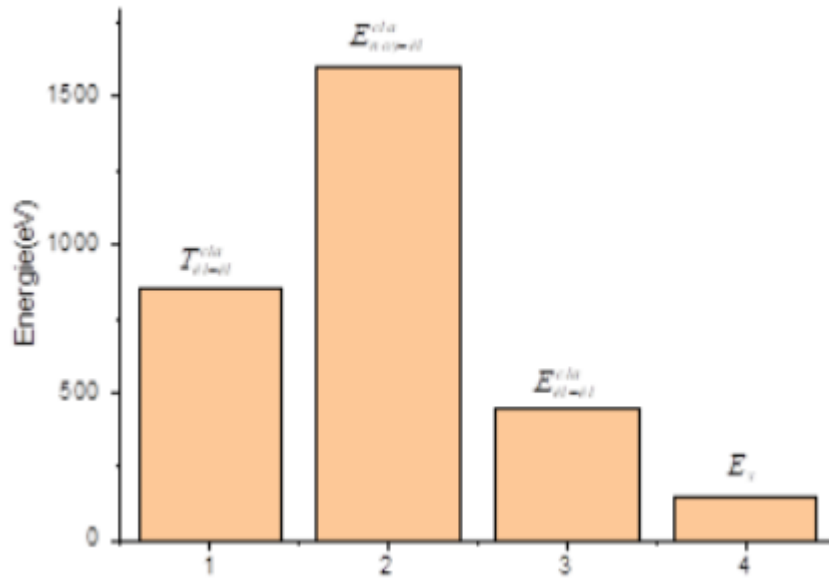


Figure I. 3: Poids des différentes contributions à l'énergie totale [17].

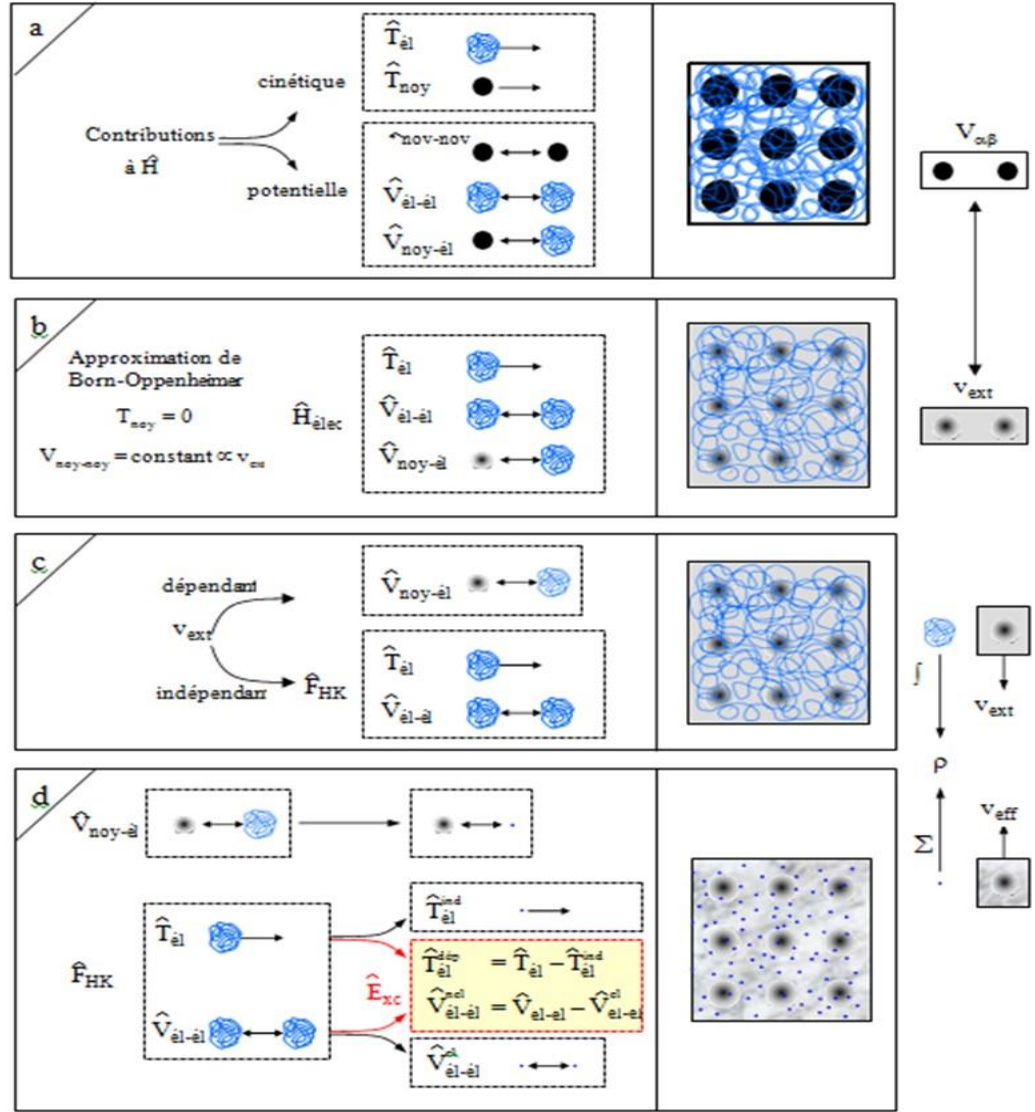


Figure I. 4 : Le transfert d'un système impliquant N électrons à un système impliquant N électrons indépendants les uns des autres [17].

I.3.2 Traitement de l'échange et de la corrélation

La DFT conserve sa précision par son formalisme lorsqu'elle est appliquée via son approche orbitale de Kohn et Sham. Au fil du temps, la partie indéterminée de la fonctionnelle $E[\rho]$ a été progressivement ramenée à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$, avant d'être finalement restreinte à une énergie $E_{xc}[\rho]$. Cette énergie combine les termes non classiques de la cinétique et de l'électrostatique (ΔT et $(V_{ee}[\rho] - J[\rho])$), qui prennent en compte les effets quantiques des interactions entre électrons au sein d'un système électronique.

Ils ont un comportement collectivement gouverné par deux facteurs principaux. Les électrons sont des fermions, ce qui signifie qu'ils satisfont au principe fondamental

d'exclusion de Pauli. De plus, les électrons ont un moment magnétique intrinsèque, appelé spin, qui peut être aligné ou antialigné avec celui des autres électrons. Les interactions entre électrons de spins différents peuvent conduire à la formation de paires d'électrons appariées, ce qui peut avoir un impact sur la distribution de charge électronique et sur la stabilité du système. Les effets quantiques d'échange et de corrélation sont intégrés dans E_{xc} ; qui est couramment calculée en utilisant la méthode DFT.

La partie échange de la fonctionnelle d'énergie quantique reflète le gain d'énergie coulombienne qui résulte du respect du principe d'exclusion de Pauli entre deux électrons de même spin, qui occupent des orbitales différentes. La partie corrélation, quant à elle, équilibre le gain en énergie coulombienne obtenu lors de la séparation de deux électrons de spin opposé avec le coût en énergie cinétique lié à cette séparation, pour maintenir la stabilité énergétique du système électronique (voir Figure I.5) [17].

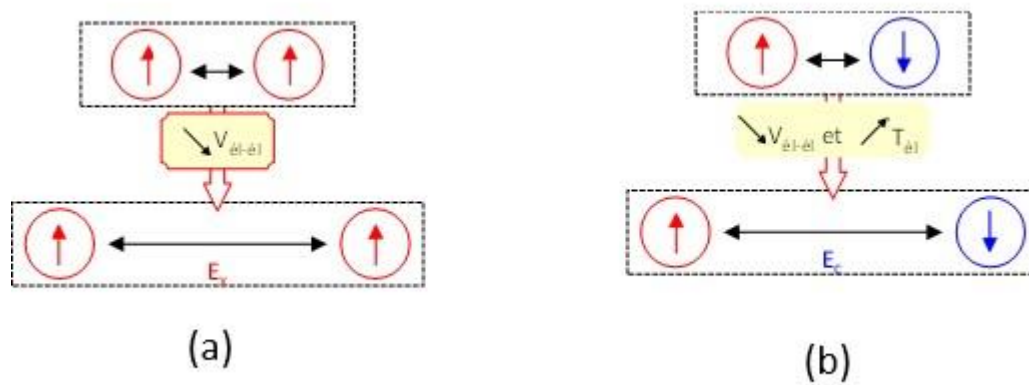


Figure I. 5: Schématisation de l'effet de l'échange (a) et de la corrélation (b)[17].

Plusieurs approximations sur l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} ont été élaborées, comme cité dans la référence [14]. Parmi ces approximations, nous citons, ci-dessous les suivantes :

I.3.2.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Actuellement, il est important de trouver une formule algébrique pour E_{xc} qui décrive de façon adéquate les corrélations entre les mouvements des électrons. Pour y parvenir, une étape fondamentale consiste à adopter l'approche de Kohn et Sham. Cette

méthode vise à établir un système de référence pour lequel une expression exacte de la fonctionnelle nécessaire est disponible.

Cette approche est une continuation de la méthode de Kohn et Sham pour la résolution du problème de la densité électronique en utilisant une méthode d'approximation pour la fonctionnelle E_{xc} . L'approximation de la densité locale repose sur l'idée que le potentiel d'échange et de corrélation est une variable locale, établie spécifiquement en un point r et relativement insensible aux variations de densité dans son voisinage immédiat [18,19]. En se servant de la densité électronique $\rho(r)$, on peut associer à un point r un potentiel d'échange et de corrélation similaire au potentiel d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(r)$. L'énergie totale d'échange et de corrélation E_{xc} peut être exprimée en énergie d'échange et de corrélation par particule ε_{xc} .

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr \quad (I.36)$$

Les valeurs de l'énergie ε_{xc} ont été déterminées à l'aide de calculs Monte-Carlo pour un gaz d'électrons interagissant entre eux de manière homogène.

En appliquant cette approximation à un système non uniforme, on peut supposer que localement la densité électronique se comporte de la même manière qu'un gaz uniforme. Cette approximation est valable lorsque la densité électronique varie de façon lente. Néanmoins, cette condition n'est pratiquement pas toujours vérifiée. Malgré cela, cette approximation est remarquablement performante et conduit souvent à de bons résultats [20]. Afin de corriger les imprécisions résultantes de LDA, d'autres fonctionnelles ont été développées, parmi celles-ci figure la méthode de l'approximation des gradients généralisée GGA.

I.3.2.2 L'approximation du Gradient Généralisé GGA

Cette méthode utilise une expression similaire à la LDA mais avec l'ajout de termes supplémentaires qui prennent en considération les gradients de densité électronique, qui fournissent une meilleure description des variations rapides de la densité électronique dans un système [21,22]. Notant que cette méthode donne des résultats plus précis notamment pour les propriétés électroniques et structurales. Dans ce cas, l'expression qui donne E_{xc} est la suivante :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \nabla \rho(\vec{r}) d^3r \quad (I.37)$$

I.3.2.3 L'approximation de Becke et Johnson modifié mBJ

Dans leur publication, Tran et Blaha [23] ont proposé une version modifiée du potentiel d'échange de Becke et Johnson reporté en 2006 [24]. Cette version a été implémentée dans le code Wien2k [25], qui est spécialement conçu pour reproduire la forme exacte du potentiel d'échange. Les auteurs ont remarqué que l'utilisation du potentiel d'échange de Becke et Johnson couplé avec le potentiel de corrélation de la LDA conduit à une sous-estimation systématique des énergies de gap. Ils ont proposé une nouvelle version du potentiel d'échange, appelée potentiel mBJ (modified Becke Johnson potential). Ce potentiel est une modification du potentiel d'échange de Becke et Johnson et a été développé afin de mieux prendre en compte les effets non-locaux de l'échange électronique sur les propriétés électroniques des matériaux. Ils ont donc développé un potentiel mBJ, permet d'obtenir des énergies de gap plus précises que celles obtenues avec la LDA seule. Le potentiel mBJ proposé s'écrit sous la forme :

$$V_{X\sigma}^{mBJ}(r) = cV_X^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} + V_{cor}^{LDA}(r) \quad (I.38)$$

Où c est un nombre fractionnaire réel qui contient des paramètres libres qui doivent être ajustés pour chaque système étudié. Cependant, il a été montré que ces paramètres sont relativement insensibles aux détails microscopiques du système étudié et peuvent être utilisés de manière généralisée pour différents matériaux [26]. $E_X^{BR}(r)$ est l'énergie potentielle d'échange de Becke et Roussel (BR) [27], $\rho_{\sigma}(r)$ est la densité électronique, $\tau_{\sigma}(r)$ est la densité d'énergie cinétique.

I.4 Les étapes importantes dans le calcul de la structure électronique des solides

Le processus de Kohn et Sham nécessite la résolution de trois équations liées qui donnent le potentiel effectif, la fonction d'onde à un électron et la densité d'électrons. Pour la résolution de ces équations, une base d'orbitales est nécessaire pour représenter avec précision les quantités physiques ; tels que ρ , le potentiel électrique et les orbitales de Kohn et de Sham.

I.4.1 Théorème de Bloch

La description d'un réseau périodique est fortement simplifiée, car la propriété de la périodicité permet la description du système à l'aide d'un maillage élémentaire de taille finie

[28], évitant ainsi la description d'un réseau de taille infinie. Cette approche simplifie considérablement l'analyse du système. Le potentiel V_{eff} , la densité ρ et les fonctions d'ondes φ seront ainsi définis respectivement par les Eqs (I.39-41):

$$V_{\text{eff}}(r + R) = V_{\text{eff}}(r) \quad (\text{I.39})$$

$$\rho(r + R) = \rho(r) \quad (\text{I.40})$$

$$\varphi(r + R) = \varphi(r) \quad (\text{I.41})$$

Le vecteur R qui apparaît dans les équations précédentes est utilisé pour décrire le réseau direct.

Par conséquent, l'analyse de ces éléments peut se limiter à un secteur restreint de l'espace, défini comme la maille élémentaire avec les vecteurs a , b et c . Cette spécificité est facilitée par la propriété d'invariance de translation, manifestée dans les fonctions d'onde selon le théorème de Bloch[29].

$$\varphi_j^k(r) = \tau_j^k(r) \exp(ikr) \quad (\text{I.42})$$

Elle consiste à exprimer la fonction d'onde $\varphi(x)$ pour un électron comme le produit d'une fonction périodique (τ_j^k), et d'une onde plane qui décrit la translation du réseau cristallin. Cette fonction périodique a la même périodicité que le réseau est appelée fonction de Bloch. La condition concernant l'invariance conduit à introduire un nouveau nombre quantique, défini dans l'espace réciproque ; le vecteur d'onde k . Cette représentation permet de décrire les propriétés électroniques du cristal de manière efficace et de simplifier les calculs nécessaires pour l'étude de ces propriétés.

En raison de la représentation de la fonction périodique (τ_j^k) comme une série de Fourier, la transition de l'espace direct (réel) à l'espace réciproque est réalisable.

$$\tau(r) = \sum \tau(G) \exp(iG \cdot r) \quad (\text{I.43})$$

Dans le contexte de systèmes périodiques, la représentation de ces systèmes est restreinte à la région de l'espace définie par la maille unitaire, qui se trouve dans l'espace réciproque sous la forme de la première zone de Brillouin. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, il est nécessaire d'échantillonner un nombre de points k représentatifs de la symétrie de cette zone.

I.4.2 Cycle autocohérent électronique

Actuellement, la détermination des ϕ_i , de leurs énergies ε_i , et ρ auto-cohérente, se fait de manière distincte, en suivant une approche hiérarchique.

Ainsi, pour déterminer les paires $\{\varepsilon_i, \phi_i\}$ correspondant à un état électronique donné, il est nécessaire d'effectuer une recherche itérative en utilisant un schéma cyclique de minimisation de l'énergie électronique, comme illustré à la Figure I.6. Ce processus permet d'obtenir une solution auto-cohérente pour l'état électronique étudié. Dans le cadre de ce schéma cyclique, la première étape consiste souvent à générer une densité de charge cristalline initiale en superposant les densités atomiques ρ^{at} . Ensuite, $\rho^i = \rho^{crystal} = \sum_{at} \rho^{at}$. La densité de charge cristalline est d'abord produite par la superposition des densités atomiques, puis cette densité combinée est appliquée dans l'équation de Poisson pour dériver le potentiel coulombien associé V_c [30, 31]. Le potentiel électronique-coulombien est obtenu par l'addition du potentiel de Hartree et le potentiel nucléaire. Le potentiel effectif, dans ce contexte, est dérivé en additionnant au potentiel coulombien classique le potentiel d'échange et de corrélation, désigné par V_{xc} .

La construction de l'hamiltonien électronique implique l'utilisation du potentiel effectif V_{eff} ainsi que de la densité électronique $\rho(r)$. On résout les équations monoélectroniques de Kohn-Sham pour calculer les fonctions d'onde des électrons et leurs niveaux d'énergie associés. (ε_i, ϕ_i) . Après détermination des fonctions d'onde à un électron, on génère une nouvelle densité d'électrons ρ_{i+1} en additionnant le module carré de toutes les fonctions d'onde occupées. Cette densité nouvellement calculée est fusionnée avec la densité initiale ρ_i et réintégrée dans le processus itératif jusqu'à l'obtention d'une densité de charge stable et auto-cohérente.

$$\rho_{int}^{(i+1)} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.44)$$

La Figure I.6 illustre le cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle.

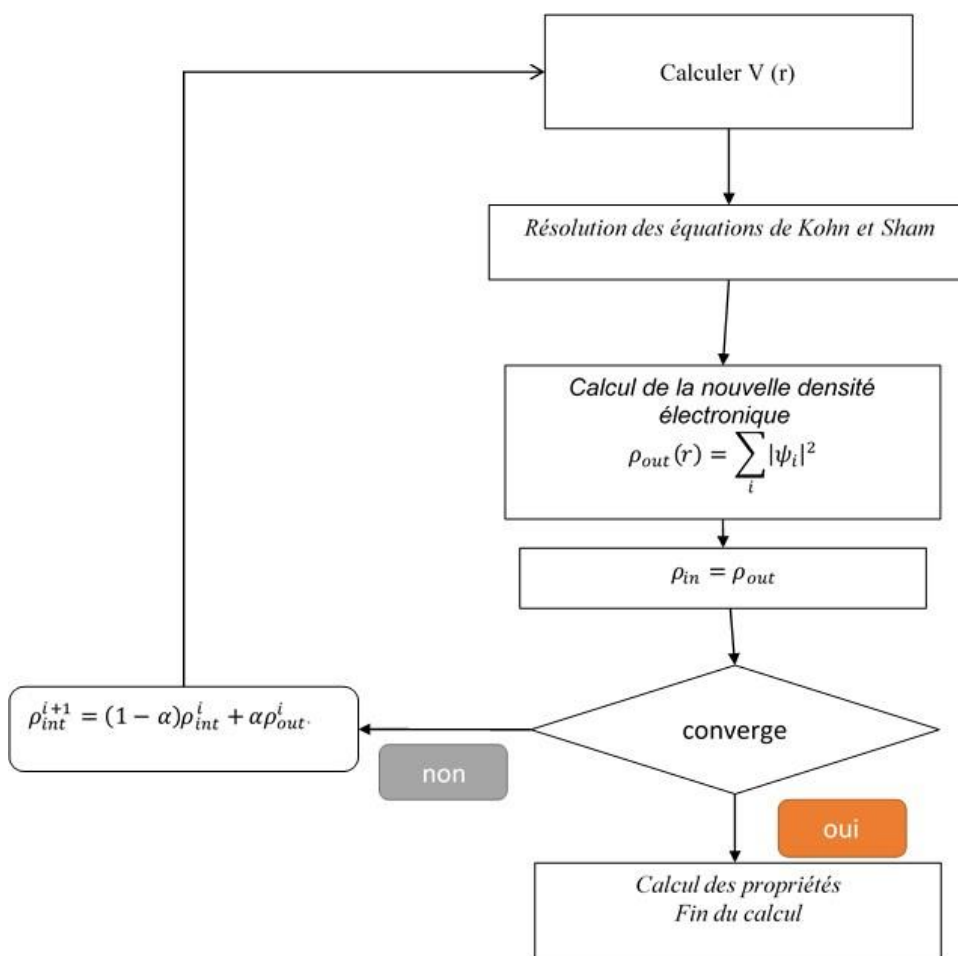


Figure I. 6 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.4.3 Calcul de la structure électronique en pratique

Différentes méthodes sont disponibles pour établir la structure électronique des molécules. Cependant, elles ont toutes en commun la nécessité de résoudre de manière cohérente les trois équations de Kohn et Sham. Les particularités de chaque approche résident principalement dans la méthode de représentation du potentiel, de la densité électronique et des orbitales de Kohn et Sham à un électron

I.5 Sélection de base des fonctions d'ondes et la forme de potentiel (FP-LAPW)

De nombreuses techniques ont été mises à la disposition de tous chercheurs pour mieux étudier et calculer les propriétés électroniques. La sélection des ensembles de base constitue la première étape critique dans tous les calculs, et cette décision influence directement la précision des résultats obtenus. Les ensembles de base jouent donc un rôle prépondérant [32,33]

I.5.1 Ondes planes augmentées APW

Dans son approche, Slater a suggéré que la solution de l'équation de Schrödinger varie selon la nature du potentiel : pour un potentiel constant, elle prend la forme d'une onde plane, tandis que dans un potentiel sphérique, elle se manifeste comme une fonction radiale [34-36]. Une technique de détermination de la structure électronique des solides cristallins, appelée "fonctions d'ondes planes augmentées" APW. Cette technique est basée sur une approximation connue sous le nom de "Muffin-tin" afin de caractériser le potentiel du cristal. Dans cette approche, la cellule unitaire est divisée en deux zones séparées Figure I.7: la région sphérique contenant l'atome et la région interstitielle qui représente le reste de la cellule. Dans la première zone, on utilise une approximation de potentiel sphérique, tandis que dans la seconde, le potentiel est considéré comme constant. Les fonctions d'onde planes augmentées sont alors utilisées pour décrire la fonction d'onde de l'électron dans les deux régions. Cette méthode est relativement simple et permet de calculer rapidement la structure électronique des solides cristallins.

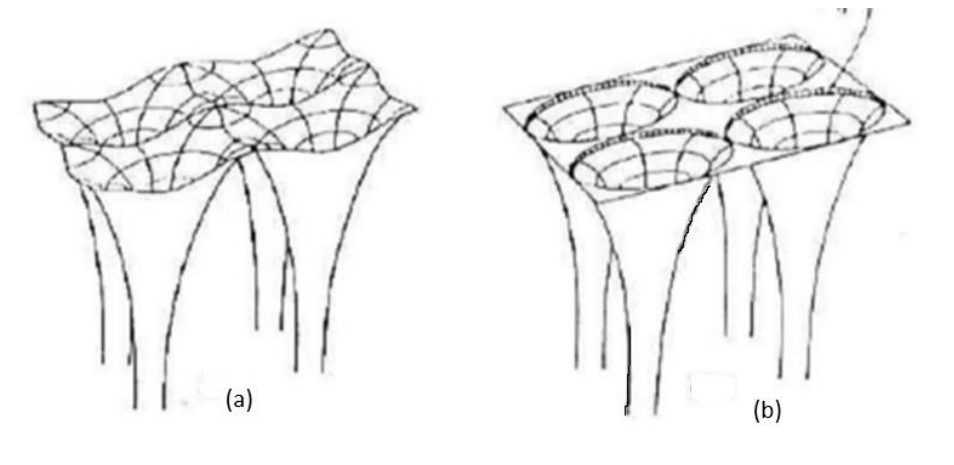


Figure I. 7: Potentiel cristallin pour une région interstitielle d'un réseau carré bidimensionnel : (a) potentiel complet, et (b) potentiel de type "muffin-tin" [34]

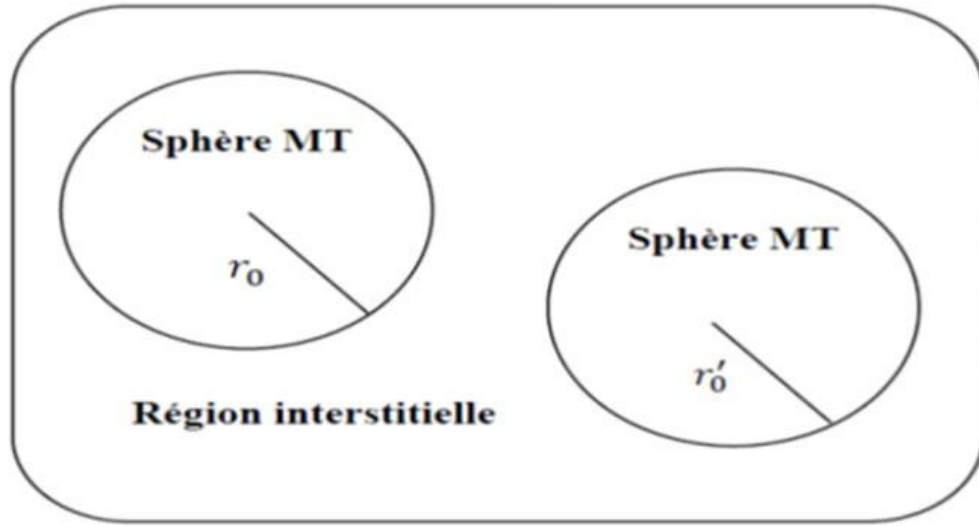


Figure I. 8: Diagramme de la distribution de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [35].

Le développement des fonctions d'onde du cristal se fait selon différentes bases en fonction de la région considérée.

- ✓ Dans la sphère de Muffin-Tin (MT), les solutions à l'équation de Schrödinger prennent une forme radiale.
- ✓ Dans la région interstitielle, les solutions sont des ondes planes.

La fonction d'onde $\Phi(\vec{r})$ dans les deux régions est définie par :

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_L(r) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{pour } R < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} & \text{pour } R > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.45})$$

Où Ω représente le volume de la maille unitaire,

Y_{lm} désigne les harmoniques sphériques, et C_G et A_{lm} représentent respectivement les composants du développement en ondes planes et du développement en harmoniques sphériques.

$\vec{G}$ est le vecteur du réseau réciproque. U_L : Est la solution régulière de la partie radiale de l'équation de Schrödinger, qui s'écrit :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{I.46})$$

E_l : Paramètre d'énergie.

$V(r)$: désigne la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère.

Pour déterminer les coefficients A_{lm} , il faut les exprimer en fonction des coefficients C_G associés aux ondes planes présentes dans la région interstitielle [34]. Quelques calculs algébriques nous permettent d'obtenir que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (I.47)$$

J_l représente la fonction de Bessel, avec l'origine positionnée au centre d'une sphère de rayon R_α . Les coefficients d'énergie E_l sont des paramètres variationnels de la méthode APW. La méthode APW peut poser des difficultés concernant la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui figure au dénominateur de l'équation (I.47). Cela peut mener à une distinction entre les fonctions radiales et les ondes planes dans le calcul des coefficients A_{lm} , ce qui complique la méthode des ondes planes. Pour dépasser cette contrainte, une méthode plus avancée, nommée LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), a été développée [37,38].

I.5.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Les améliorations de la méthode APW passent par une représentation de la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères avec une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$. Ces améliorations sont à l'origine de la méthode LAPW :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (I.48)$$

Dans la méthode Muffin-Tin MT, les fonctions de base sont constituées d'ondes planes linéairement combinées LAPW à l'intérieur des sphères muffin-tin, et d'ondes planes dans la région externe. Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont des paramètres de même nature, et déterminent la forme des fonctions d'ondes LAPW à l'intérieur des sphères muffin-tin. Ils sont choisis de manière à assurer la continuité des fonctions d'ondes et de leurs premières dérivées aux interfaces entre les sphères muffin-tin.

I.5.3 Méthode des ondes planes augmentées + orbitales locales :

Une approche de calcul électronique pour les solides cristallins, proposée par Sjösted et al. [39] en 2000. Cette méthode distingue les états électroniques en confinant les états de

cœur à l'intérieur des sphères muffin-tin, tout en permettant aux états de valence de se disperser librement à travers le réseau cristallin. Les électrons de cœur sont ceux situés au plus près du noyau atomique et ne contribuent pas directement à la formation des liaisons atomiques. Ils sont généralement considérés comme des électrons fortement liés et sont moins influencés par les autres atomes dans le cristal. Dans cette technique, certains états électroniques sont désignés comme "semi-cœur". Bien qu'ils aient une contribution limitée à la liaison atomique, ces états sont inclus à l'intérieur des sphères muffin-tin, tout comme les états de cœur. Pour traiter ces différents états, on utilise des orbitales locales. Ces orbitales sont qualifiées de "locales" car elles existent uniquement à l'intérieur des sphères muffin-tin, étant effectivement nulles en dehors de ces régions.

Chaque orbitale locale est définie pour une valeur de l (moment angulaire orbital) et m (projections du moment angulaire sur un axe donné). Elles sont construites en utilisant des fonctions d'ondes atomiques, mais avec des paramètres ajustés pour correspondre aux propriétés électroniques du cristal.

I.5.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP- LAPW à potentiel total

Cette technique représente une approche de calcul ab-initio développée pour l'analyse des systèmes électroniques au sein des matériaux solides. Implémentée dans le logiciel Wien2K, cette méthode est reconnue pour sa grande précision. La méthode FP-LAPW est une combinaison de deux méthodes : la méthode des APW et la méthode LAPW. La méthode APW utilise une base d'ondes planes pour représenter les fonctions d'onde électroniques, tandis que la méthode LAPW utilise une base de fonctions sphériques à l'intérieur d'une sphère de potentiel. L'association de ces deux techniques contribue à une amélioration significative de la précision dans la description des propriétés électroniques des solides. La méthode du potentiel complet est une autre méthode utilisée dans la méthode FP-LAPW. Cette méthode offre la possibilité de gérer différemment le potentiel à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère muffin-tin, qui est une sphère utilisée pour délimiter la région où les ions sont situés. A l'intérieur de cette sphère, le potentiel est développé en harmoniques sphériques, tandis qu'à l'extérieur, il est développé en série de Fourier.

I.6 Le code Wien2k

Actuellement, les simulations numériques sont capables de définir avec exactitude les caractéristiques structurales et électroniques des matériaux étudiés. Parmi les méthodes

ab-initio utilisées à cet effet, on trouve la méthode FP-LAPW, qui est utilisée pour calculer les structures électroniques. La méthode mentionnée est intégrée dans le logiciel Wien2k, lequel a été développé par Blaha et son groupe de recherche.[40]. Wien2k est un package qui sert à calculer les structures électroniques à l'aide d'une approche auto-cohérente pour résoudre les équations de Schrödinger pour les électrons. Par le logiciel Wien2k, les chercheurs peuvent ainsi calculer les différentes propriétés électroniques avec une grande précision, comme les bandes d'énergie, les densités d'états électroniques, les charges de liaison et les moments magnétiques, etc. La Figure I.9 illustre les nombreuses étapes du programme, qui sont séparées en trois phases.

I.6.1 L'initialisation

L'étape initiale de ce processus consiste à créer le fichier case.Struct, qui contient les paramètres de réseau, les rayons muffin-tin et la structure cristalline. Ce fichier est essentiel pour la suite du calcul, car il comporte toutes les données indispensables à la structure cristalline du matériau étudié.

- ✓ **NN** : détermination de la valeur de la distance entre les atomes voisins les plus proches jusqu'à une certaine limite, pour s'assurer qu'il n'y a pas de superposition des sphères muffin-tin, garantissant ainsi une représentation précise de la structure cristalline du matériau.
- ✓ **LSTART** : sélection du V_{xc} .
- ✓ **SYMMETRY** : détermination des opérations de symétrie qui préservent la structure cristalline du matériau, la vérification de sa fiabilité.
- ✓ **KGEN** : produire les points clés (spéciaux) dans l'espace réciproque qui représentent la structure électronique du matériau dans la zone irréductible de Brillouin.
- ✓ **START** : Cette étape consiste à calculer ρ à chaque point de l'espace en superposant les densités atomiques des différents atomes dans la structure cristalline.

I.6.2 Le cycle auto cohérent (SCF)

La seconde étape est essentielle pour la modélisation moléculaire et est utilisé pour prédire toutes les propriétés moléculaires. Les étapes typiques dans le calcul SCF incluent:

- ✓ **LAPW0** : cette étape calcule les potentiels électroniques résultant de la densité déterminée à partir de LSTART.

- ✓ **LAPW1** : Cette étape permet d'obtenir les valeurs propres (énergies) et les vecteurs propres (états électroniques) des états électroniques du matériau en diagonalisant l'hamiltonien.
- ✓ **LAPW2** : détermination ρ de valence. De plus, l'énergie du niveau de Fermi peut également être calculée.
- ✓ **LCORE** : est utilisé pour calculer les états électroniques du cœur des atomes dans les alcus de la structure électronique.
- ✓ **Mixer** : la densité de charge électronique est déterminée de manière itérative en mélangeant les densités d'entrée et de sortie, c'est-à-dire la densité de départ, la densité de cœur et la densité de valence. Après chaque itération, l'énergie totale du système est calculée en résolvant l'équation de Schrödinger auto-cohérente pour la nouvelle densité de charge électronique. Si la densité de charge électronique obtenue correspond à celle de la densité d'entrée la convergence soit atteinte, sinon une nouvelle itération est lancée en utilisant une densité de charge modifiée.

I.6.3 Le calcul des propriétés

La détermination des propriétés physiques s'effectue via les programmes suivants :

- ✓ **OPTIMISE** : Afin de déterminer les paramètres de réseau et le module de compressibilité, ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume.
- ✓ **LAPW5** : La densité de charge est produite par ce programme.
- ✓ **TETRA** : Ce programme est conçu pour déterminer les propriétés électroniques des solides cristallins, tels que la densité d'états totale et partielle.
- ✓ **SPAGHETTI** : Ce programme calcule la structure de bandes d'énergie.
- ✓ **OPTIC** : Calcule les propriétés optiques.

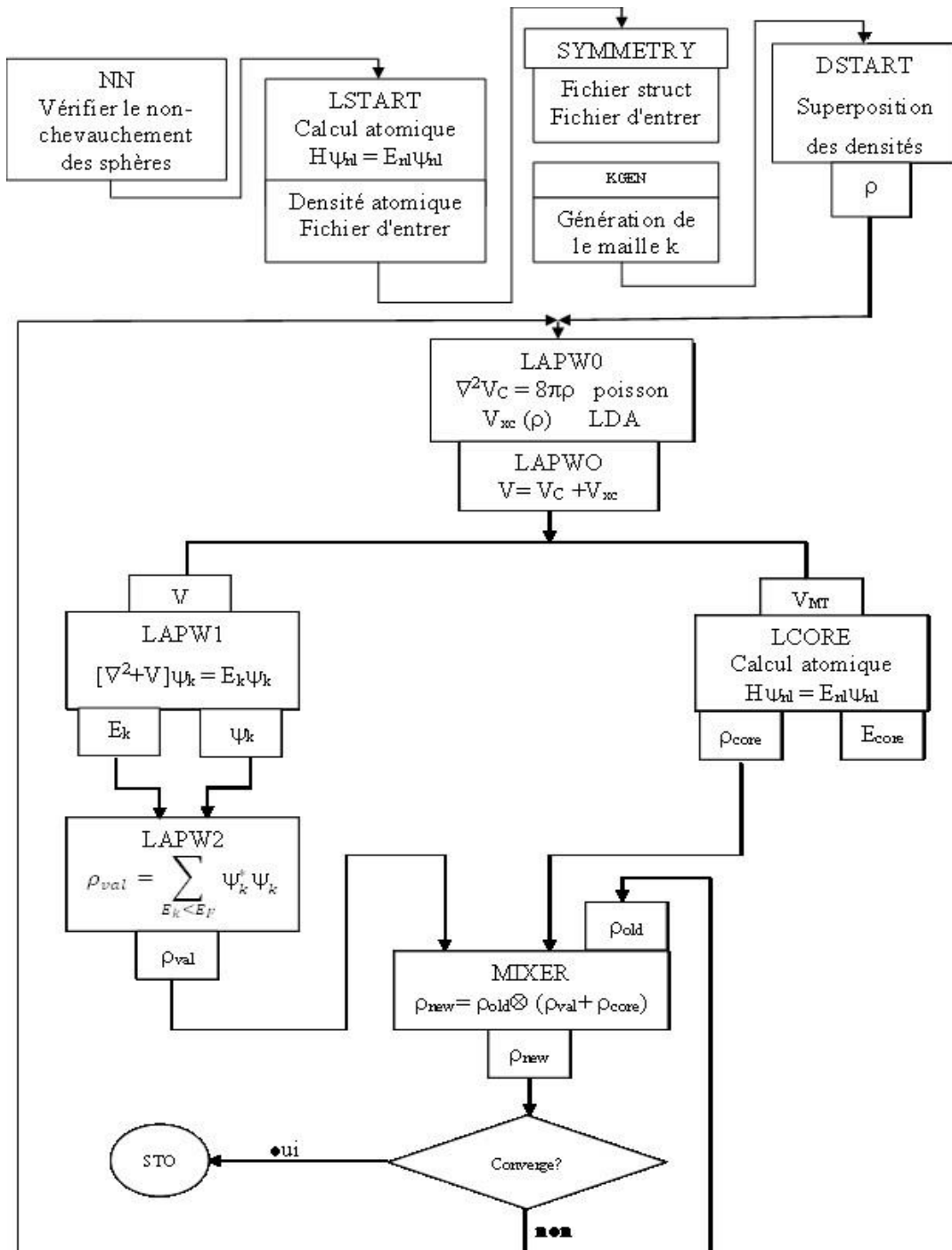


Figure I. 9: L'organigramme des programmes du code Wien2k.

I.7 La théorie de transport semi-classique de Boltzmann

La théorie du transport se concentre sur l'étude du mouvement des charges électriques et du flux de chaleur à travers un matériau solide lorsqu'il est exposé à un champ externe. Par conséquent, les effets de transfert facilitent le déplacement des porteurs, dont

les électrons ou les phonons. La matière est principalement composée d'ions et d'électrons. Dans les solides, comme les métaux ou les semi-conducteurs, les électrons se déplacent selon les principes de la mécanique quantique. Ce déplacement implique deux phénomènes aux effets contrastés. D'un côté, il y a la force motrice des champs externes, tels que les champs électriques appliqués, qui peuvent entraîner un déplacement des électrons à travers le matériau. De l'autre, les effets dissipatifs, comme la diffusion des électrons causée par les phonons (vibrations du réseau cristallin) et les défauts, qui peuvent ralentir leur mouvement. L'interaction de ces deux phénomènes est expliquée par l'équation de transport de Boltzmann, la théorie de Green-Kubo[41], et la théorie semi-classique du transport de Boltzmann [42]. Cette approche considère comment différents mécanismes de diffusion affectent les propriétés de transport, en se focalisant sur le concept de temps de relaxation. La théorie semi-classique du transport de Boltzmann s'est avérée fiable dans de nombreuses applications. Dans ces contextes, les coefficients de transport calculés selon cette théorie peuvent être facilement comparés aux données expérimentales, s'appuyant sur des solutions soit directes, soit approximatives.

I.7.1 Equation de Boltzmann

Les particules se déplacent sans collisions, leur nombre dans l'élément de volume $d\Omega$ reste constant, et leur répartition dans l'espace des phases (position et impulsion) est donnée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac $f_0(x, p_x, t)$. Cette fonction représente la probabilité de présence d'une particule avec une certaine impulsion à une certaine position dans l'espace, et elle est déterminée par la température du système et les propriétés du matériau. L'équation de Boltzmann, donnée par Ludwig Boltzmann en 1872 (et James Clerk Maxwell 1866), modélise les collisions entre particules dans des gaz raréfiés [43]. L'équation de transport de Boltzmann (ETR) décrit comment la probabilité de découvrir une particule ayant une impulsion p et une position r évolue dans le temps. Supposons que la particule suive la trajectoire $T[x(t); p_x(t)]$ en deux dimensions. Les particules sont considérées comme étant en équilibre thermodynamique s'il n'y a pas de diffusion parce qu'elles ne subissent pas de chocs et que leur nombre dans l'élément de volume $d\Omega$ est conservé. La fonction de distribution de Fermi-Dirac $f_0(x, p_x, t)$ décrit la probabilité de trouver une particule à l'instant t , à la position r , avec l'impulsion p ; cette probabilité est constante dans le temps.

$$f_0 = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon(k) - \mu}{k_B T}\right)} \quad (\text{I.49})$$

Si on accompagne l'état occupé le long du trajet typique de la particule, on constate qu'il reste occupé au cours du temps. On obtient donc le résultat similaire pour un état inoccupé, où f reste constante dans le temps, et on établit l'équation de transport qui suit :

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (\text{I.50})$$

Dans les états hors équilibre, la fonction de distribution peut dépendre des coordonnées spatiales r et temporelles t , et sera caractérisée par $f_n(r, k, t)$. La fonction de distribution $f_n(r, k, t)$ au voisinage de r , peut changer en raison des mécanismes suivants : la diffusion, les champs externes, et les collisions.

Le taux de variation global de la fonction de distribution est alors donné par la relation suivante [44]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Diff}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Champ}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Coll}} \quad (\text{I.51})$$

f est la nouvelle fonction de distribution.

On peut réécrire l'équation (I.51) comme suit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\partial r} \cdot v - \frac{\partial f}{\partial p} \cdot F + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Coll}} \quad (\text{I.52})$$

Le terme de collision rend difficile la résolution de l'équation de transport de Boltzmann car sans le terme de collision, la solution n'est pas physique. Néanmoins, la solution numérique peut être obtenue en utilisant la simulation de Monte Carlo. Cette stratégie assure un traitement très complet du terme de collision. Cependant, pour obtenir une solution analytique pour l'ETR, le terme de collision doit être considérablement simplifié.

I.7.2 Approximation du Temps de Relaxation(RTA)

Lorsque la fonction de distribution d'un système est en équilibre, cela signifie que cette fonction reste constante dans le temps. Dans un tel cas, il n'y a pas de phénomène de diffusion en cours, car la distribution des particules (comme les électrons) ne change pas

avec le temps. Cependant, si la fonction de distribution pour un seul électron est initialement en dehors de l'équilibre, on peut prévoir que cette distribution va évoluer exponentiellement pour atteindre son état d'équilibre au fil du temps.

$$\frac{\partial f}{\partial t_{\text{Coll}}} = -\frac{f-f_0}{\tau} \quad (\text{I.53})$$

Avec τ désigne le temps de relaxation des électrons. Bien que RTA soit en accord avec de nombreux ensembles de données expérimentales, il s'agit toujours d'une estimation. L'approximation du temps de relaxation n'est strictement valable que si la diffusion est homogène. Si la fonction de distribution est inhomogène (densités d'électrons varient selon les positions), la fonction de distribution à l'équilibre doit être exprimée en termes de densité locale. Sinon, au lieu d'un transfert instantané d'électrons d'un endroit à l'autre, des phénomènes de diffusion seront créés. En revanche, RTA fournit une explication convaincante de plusieurs caractéristiques de transport. En injectant l'Eq. (I.53) dans l'Eq (I.52), dans l'approximation du temps de relaxation, on obtient l'équation de transport de Boltzmann avec le terme de collision (l'Eq(I.54)).

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\partial r} \cdot v - \frac{\partial f}{\partial p} \cdot F + \frac{f-f_0}{\tau} \quad (\text{I.54})$$

En prenant l'Eq. (I.52) et en supposant l'homogénéité spatiale ($\frac{\partial f}{\partial r} = 0$) et l'absence de champs ($F=0$), l'Eq. se réécrit comme suit:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\Delta f}{\tau} \quad (\text{I.55})$$

La solution de l'équation précédente est donc :

$$\Delta f(t) = \Delta f(0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{I.56})$$

Cette dernière équation stipule que si le système est hors d'équilibre, il se désintègre exponentiellement vers l'équilibre avec une seule caractéristique temporelle. Il s'agit donc d'une supposition assez logique et, comme indiqué précédemment, elle convient à de nombreux systèmes. L'Eq. (I.52) peut être exprimée en termes de f_0 et $(f - f_0)$:

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\partial(f-f_0)}{\partial t} + \frac{\partial f_0}{\partial r} v + \frac{\partial(f-f_0)}{\partial r} v + \frac{\partial f_0}{\partial p} F + \frac{\partial(f-f_0)}{\partial p} F = \frac{f-f_0}{\tau} \quad (\text{I.57})$$

Afin que l'équation soit linéaire, il est nécessaire d'effectuer d'autres approximations pour éliminer la plupart des termes de l'équation précédente:

1. $|f - f_0| \gg f_0$
2. $(f - f_0)$ a une pente (un gradient) sensiblement plus faible que f_0 .
3. Les variations de champ externe se produisent beaucoup plus lentement que τ .

Donc l'équation de transport de Boltzmann linéarisée est la suivante:

$$f = f_0 + \tau \left(v \frac{\partial f_0}{\partial r} + F \frac{\partial f_0}{\partial p} \right) \quad (\text{I.58})$$

Les coefficients de transport des matériaux peuvent être calculés efficacement à l'aide de la théorie de Boltzmann. Avant d'entrer dans les détails, nous expliquons certaines propriétés macroscopiques. L'équation suivante décrit la correspondance existante entre un courant électrique J , un champ électrique E et un gradient de température ΔT [45]:

$$J = \sigma E - \sigma S \Delta T \quad (\text{I.59})$$

En termes du modèle de transport microscopique, le courant électrique généré par les porteurs de charge peut être décrit comme suit :

$$J = e \sum_k f_k v_k \quad (\text{I.60})$$

Avec f_k désigne la population correspondante à l'état quantique k ($p = \hbar k$). v_k est la vitesse de groupe qui se calcule comme suit:

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \quad (\text{I.61})$$

La solution du BTE fournit la population des k états. L'évolution de la population est déterminée par la diffusion, les champs électriques (E) et magnétiques (B), ou la collision:

$$\frac{df_k}{dt} = -v_k \frac{\partial f_k}{\partial r} - e \hbar E + \frac{1}{c} v_k \times B \cdot \frac{\partial f_k}{\partial k} + \frac{df_k}{dt_{\text{coll}}} \quad (\text{I.62})$$

I.7.3 Le code BoltzTraP

Le code BoltzTraP [46] calcule les coefficients de transport semi-classiques en résolvant les équations de Boltzmann avec les expansions de Fourier. La fonction de distribution de Fermi $f_0(k)$ est la solution stationnaire de l'équation de Boltzmann en l'absence de champs. Comme la population en k et en $-k$ est la même, cela fait que $J = 0$. Sous l'approximation du temps de relaxation, il est possible de linéariser l'Eq (I.60) et (I.62),

en l'absence de champ magnétique et de gradient de température, ce qui permet d'obtenir la solution suivante pour la population:

$$f_k = f_0(\epsilon_k) + e \left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau_k v_k E \quad (\text{I.63})$$

On peut maintenant substituer l'Eq. (I.59) dans l'Eq. (I.56) pour aboutir à l'équation suivante:

$$J = \sum_k f_k v_k = e f_0(E_k) \sum_k v_k + e^2 \sum_k \left(\frac{-\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) v_k \tau_k E \quad (\text{I.64})$$

Il est évident, d'après l'Eq. (I.64), qu'en l'absence de gradient de température, le courant électrique macroscopique est $J = \sigma E$, donc :

$$\sigma = e^2 \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) v_k \tau_k = \sum_k -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \sigma(k) \quad (\text{I.65})$$

Avec $\sigma(k) = e^2 v_k \tau_k$

Il est possible de calculer la dépendance énergétique du tenseur de conductivité de la même manière que la densité d'états [45].

$$\Xi(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sigma(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}}) \quad (\text{I.66})$$

On obtient alors les tenseurs de transport qui sont affectés par le potentiel chimique (μ) et la température (T) :

$$\sigma(\mu, T) = \frac{1}{\Omega} \int \Xi(\epsilon) \left(-\frac{\partial f_{\mu}(\mu, T)}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon \quad (\text{I.67})$$

$$S(\mu; T) = \frac{1}{\Omega e T \sigma(T; \mu)} \int \Xi(\epsilon) (\epsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_{\mu}(T; \epsilon)}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon \quad (\text{I.68})$$

Dans ce cas, la conductivité électrique est encore influencée par le temps de relaxation mais pas par le coefficient Seebeck. Le temps de relaxation τ est traité comme constant (il ne dépend plus de k) et peut être omise de l'intégrale de l'Eq. (I.66), c'est l'approximation du temps de relaxation continu RTA. Les bandes énergétiques sont un élément requis pour les calculs, cependant, l'algorithme de BOLTZTRAP ne tient pas compte de l'influence de la température sur ces bandes.

I.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré les concepts fondamentaux liés à la DFT pour l'étude de la structure électronique des solides. Nous avons également discuté des équations de Kohn-Sham, des approches de traitement de l'échange et de la corrélation, ainsi que des méthodes de calcul comme la méthode FP-LAPW et le logiciel Wien2k. Enfin, nous avons abordé la théorie de transport semi-classique de Boltzmann et l'outil BoltzTraP pour l'étude des propriétés de transport dans les matériaux. Ces concepts sont essentiels pour la compréhension de la physique des solides.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium 4(0) (2002) 41.
- [2] S. Berri, First-principles study on half-metallic properties of the Sr₂GdReO₆ double perovskite, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 385 (2015) 124-128.
- [3] E. Schrödinger, SCHRÖDINGER 1926C, Annalen der Physik 79 (1926) 734.
- [4] J.C. Slater, J.H. Wood, Statistical exchange and the total energy of a crystal, International Journal of Quantum Chemistry 5(S4) (1970) 3-34.
- [5] C. FRAYRET, “Thèse de Doctorat,” BORDEAUX 1, France, 2004.
- [6] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln Annalen der Physik, v. 84, (1927).
- [7] J. Hamilton, The silver halide photographic process, Advances in Physics 37(4) (1988) 359-441.
- [8] B.-E. Mellander, Electrical conductivity and activation volume of the solid electrolyte phase α -AgI and the high-pressure phase fcc AgI, Physical Review B 26(10) (1982) 5886.
- [9] P. Kiréev, La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir, Moscou, 1975.
- [10] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, Physical review 81(3) (1951) 385.
- [11] C. Zener, Analytic atomic wave functions, Physical Review 36(1) (1930) 51.
- [12] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, Zeitschrift für Physik 61 (1930) 126-148.
- [13] N. Troullier, J.L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, Physical review B 43(3) (1991) 1993.
- [14] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society, Cambridge University Press, 1927, pp. 542-548.

- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Density functional theory (DFT), Phys. Rev 136(1964) (1964) B864.
- [16] E. Baerends, Perspective on “Self-consistent equations including exchange and correlation effects” Kohn W, Sham LJ (1965) Phys Rev A 140: 133–1138, Theoretical Chemistry Accounts: New Century Issue (2001) 265-269.
- [17] X. Rocquefelte, Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes, Université de Nantes, 2001.
- [18] L. Hedin, B.I. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potentials, Journal of Physics C: Solid state physics 4(14) (1971) 2064.
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, Physical review B 54(23) (1996) 16533.
- [20] J.-L. Bretonnet, Basics of the density functional theory, AIMS Materials Science 4(6) (2017) 1372-1405.
- [21] J.P. Perdew, JP Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Physical Review Letters 77 (1996) 3765.
- [22] E. Engel, S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, Physical Review B 47(20) (1993) 13164.
- [23] F. Tran, D. Koller, P. Blaha, Application of screened hybrid functionals to the bulk transition metals Rh, Pd, and Pt, Physical Review B 86(13) (2012) 134406.
- [24] A.D. Becke, E.R. Johnson, Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction revisited, The Journal of chemical physics 127(15) (2007).
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties 60(1) (2001).
- [26] T. Lebeda, T. Aschebrock, J. Sun, L. Leppert, S. Kümmel, Right band gaps for the right reason at low computational cost with a meta-GGA, Physical Review Materials 7(9) (2023) 093803.
- [27] A.D. Becke, M.R. Roussel, Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model, Physical Review A 39(8) (1989) 3761.

- [28] D. Vanderbilt, M.H. Cohen, Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory, *Physical Review B* 63(9) (2001) 094108.
- [29] F. Bassani, G.L. Liedl, P. Wyder, *Encyclopedia of condensed matter physics*, 1st ed., Elsevier/Academic Press 2005.
- [30] M. Weinert, Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods, *Journal of Mathematical Physics* 22(11) (1981) 2433-2439.
- [31] D.J. Singh, W.E. Pickett, Skutterudite antimonides: Quasilinear bands and unusual transport, *Physical Review B* 50(15) (1994) 11235.
- [32] S. Gerber, H. Huber, Calculations of ^{14}N nuclear quadrupole coupling constants including electron correlation, *Chemical Physics* 134(2-3) (1989) 279-285.
- [33] W.C. Bowman, E. Herbst, F.C. De Lucia, Millimeter and submillimeter spectrum of NO^+ , *The Journal of Chemical Physics* 77(8) (1982) 4261-4262.
- [34] J.C. Slater, Wave functions in a periodic potential, *Physical Review* 51(10) (1937) 846.
- [35] J. Slater, Energy band calculations by the augmented plane wave method, *Advances in quantum chemistry*, Elsevier 1964, pp. 35-58.
- [36] J. Slater, Molecular orbital and Heitler—London methods, *The Journal of Chemical Physics* 43(10) (1965) S11-S17.
- [37] D. Koelling, G. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *Journal of Physics F: Metal Physics* 5(11) (1975) 2041.
- [38] M.-Z. Huang, W. Ching, A minimal basis semi-*ab initio* approach to the band structures of semiconductors, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 46(8) (1985) 977-995.
- [39] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid state communications* 114(1) (2000) 15-20.
- [40] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties 60(1) (2001).
- [41] R. Kubo, Generalized cumulant expansion method, *Journal of the Physical Society of Japan* 17(7) (1962) 1100-1120.

- [42] J.M. Ziman, *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*, Oxford university press 2001.
- [43] L. Boltzmann, Boltzmann equation, *Sitzungsber Akade Wissen* 66 (1872) 275-370.
- [44] M. Oh, D.-M. Wee, S. Park, B. Kim, H. Lee, Electronic structure and thermoelectric transport properties of AgTlTe: First-principles calculations, *Physical Review B* 77(16) (2008) 165119.
- [45] Q.-L. Wei, H.-Y. Yang, Y.-Y. Wu, Y.-B. Liu, Y.-H. Li, The thermoelectric properties of monolayer MAs₂ (M= Ni, Pd and Pt) from first-principles calculations, *Nanomaterials* 10(10) (2020) 2043.
- [46] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Computer Physics Communications* 175(1) (2006) 67-71.

Chapitre II : Thermoélectricité et matériaux chalcopyrites

II.1 La Thermoélectricité

II.1.1 Introduction

Les menaces qui pèsent sur le changement climatique ne sont que croissantes, et les énergies fossile et nucléaire en sont les principales responsables. Il est de plus en plus important de trouver des sources d'énergie alternatives, économiques et propres. Les sources d'énergie renouvelables telles que l'énergie photovoltaïque et l'énergie éolienne, ainsi que l'énergie produite par les dispositifs thermoélectriques, commencent à apporter des réponses à cette énigme. Cette dernière est une méthode potentiellement efficace pour absorber l'énergie générée sous forme de chaleur par notre environnement. La chaleur peut être convertie en électricité et vice versa à l'aide de dispositifs thermoélectriques.

II.1.2 Les effets thermoélectriques

La thermoélectricité étudie les interactions entre la chaleur et l'électricité, et l'effet thermoélectrique est un phénomène physique qui facilite la conversion de l'énergie thermique spécifique à certains matériaux. Un matériau thermoélectrique a la capacité de convertir la chaleur en un courant électrique (génération d'électricité) ou de générer de l'énergie directement à partir de l'application d'un courant électrique (application de réfrigération). Dans la partie ci-dessous, on va procéder à la définition des coefficients de transport électronique, à l'explication des équations de transport correspondantes, et à l'établissement des relations entre ces coefficients et les effets macroscopiques

II.1.2.1 Effet Seebeck

Seebeck a découvert qu'une aiguille de boussole subit une déviation lorsqu'elle est située à côté d'un circuit électrique fermé constitué de deux métaux différents, avec des jonctions à des températures différentes. Cette observation a été faite en 1821 [1]. Selon la loi d'Ampère, l'aiguille de la boussole est déviée suite à la création d'un courant électrique (Figure II.1). L'effet Seebeck se manifeste lorsqu'une différence de température crée une tension, convertible en courant électrique dans un circuit fermé. À l'origine, Seebeck attribuait à tort cet effet qu'il avait observé au champ magnétique terrestre. Il a supposé que les champs magnétiques produits par les différences de température étaient derrière cela. En 1825,

Oersted a corrigé cette proposition en démontrant qu'une fois le circuit électrique est fermé, les différences de température entraînent une variation de potentiel et provoquent ainsi la circulation du courant électrique et la formation d'un champ magnétique [2].

Figure II. 1 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck [1].

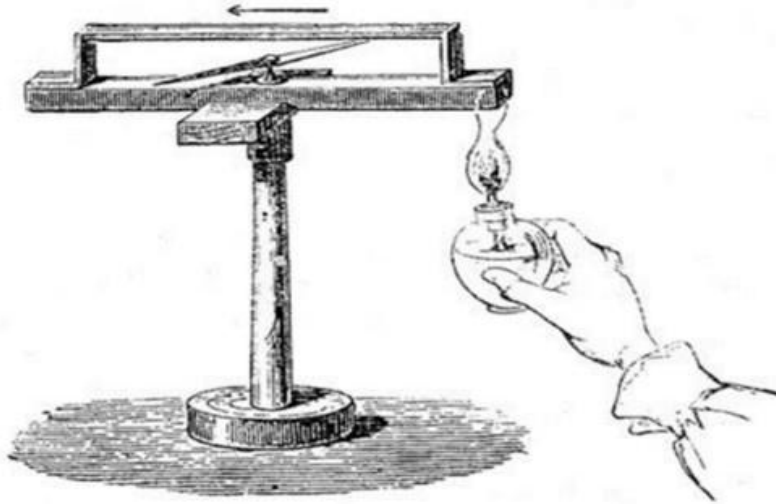


Figure II. 1 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck [1].

Seebeck a chauffé la partie droite d'un des deux métaux, il a remarqué que la boussole s'aligne. Une différence de potentiel ΔV se forme entre deux jonctions reliées ensemble dès lors qu'il existe une différence de température entre elles. Un schéma illustrant le principe de l'effet Seebeck est présenté dans la Figure II.1.

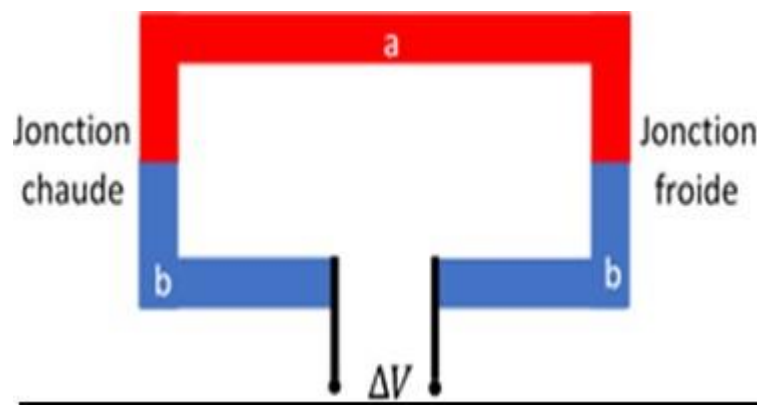


Figure II. 2 : Schéma illustrant le principe de l'effet Seebeck [2].

Le coefficient Seebeck ou puissance thermoélectrique S est exprimé en $V K^{-1}$, et il est

donné par l'équation suivante :

$$S = \frac{\Delta V_{AB}}{\Delta T_{AB}} \quad (\text{II.1})$$

La différence de potentiel observée est $\Delta V_{AB} > 0$. Le coefficient de Seebeck est appliqué aux deux jonctions de températures différentes où $T_A > T_B$. Cette différence de température $\Delta T_{AB} = T_A - T_B$ est responsable de la création de la différence de potentiel ΔV_{AB} . L'effet Seebeck trouve son application dans l'alimentation électrique de certains satellites et sondes spatiales, où il est utilisé pour exploiter la grande différence de température entre le vide spatial froid et la chaleur produite par un petit générateur nucléaire [4].

II.1.2.2 Effet Peltier

Le deuxième phénomène thermoélectrique, découvert en 1834 par le scientifique français Peltier[5], se manifeste lorsqu'un courant électrique I circule dans un circuit fermé. Cette circulation de courant entraîne une production de chaleur à l'une des jonctions du circuit et une absorption de chaleur à l'autre. Le principe de cet effet de Peltier est présenté sur le schéma de la Figure III.3. Le coefficient de Peltier π_{AB} est donc défini comme la quantité de chaleur absorbée ou dégagée Q , et qui est proportionnelle au courant injecté (Eq. II.2).

$$\vec{Q} = \pi_{AB} \cdot \vec{J} \quad (\text{II.2})$$

Avec : Q est le flux de chaleur par unité de surface.

π est le coefficient Peltier.

J est la densité de courant.

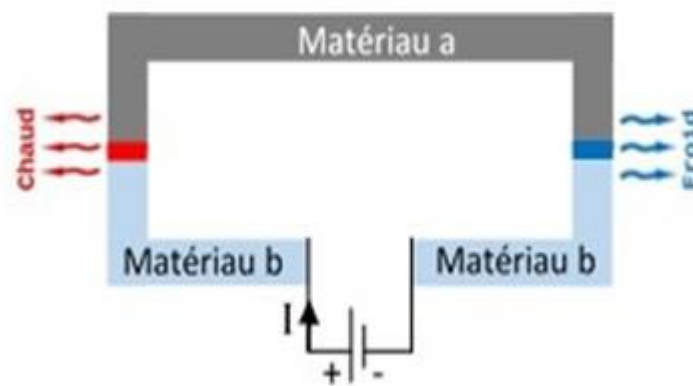


Figure II. 3: Schéma illustrant le principe de l'effet Peltier [5].

II.1.2.3 Effet Thomson

Le troisième phénomène thermoélectrique également appelé effet Thomson, qui a été découvert par le scientifique anglais en 1851. Ce phénomène peut être observé lorsqu'un courant électrique et un gradient de température sont présents en même temps. Ce dernier phénomène ne fait appel qu'à un seul matériau et ne requiert pas la présence d'une jonction, ce qui le différencie essentiellement des deux effets précédents de Seebeck et de Peltier. Le flux de la chaleur par unité de volume Q_T , peut être calculé par la formule suivante [6] :

$$Q_T = \tau \cdot \vec{j} \cdot \nabla \quad (\text{II.3})$$

Avec τ est le coefficient Thomson. Les relations de Kelvin (Eq II.4) combinent les trois coefficients de transport thermoélectrique:

$$\begin{cases} \pi = S \cdot T \\ \tau = T \frac{dS}{dT} \end{cases} \quad (\text{II.4})$$

II.1.3 Machines thermoélectriques

II.3.1 Les thermocouples

La conversion d'énergie thermoélectrique utilise les effets Seebeck et Peltier. Cela se voit dans les thermocouples, illustrés dans la Figure II.4. Chaque thermocouple a deux parties : une partie faite de semi-conducteur de type n (négatif) et une autre de type p (positif). Ces thermocouples sont reliés ensemble électriquement en série, mais disposés en parallèle pour le transfert de chaleur [7,8].

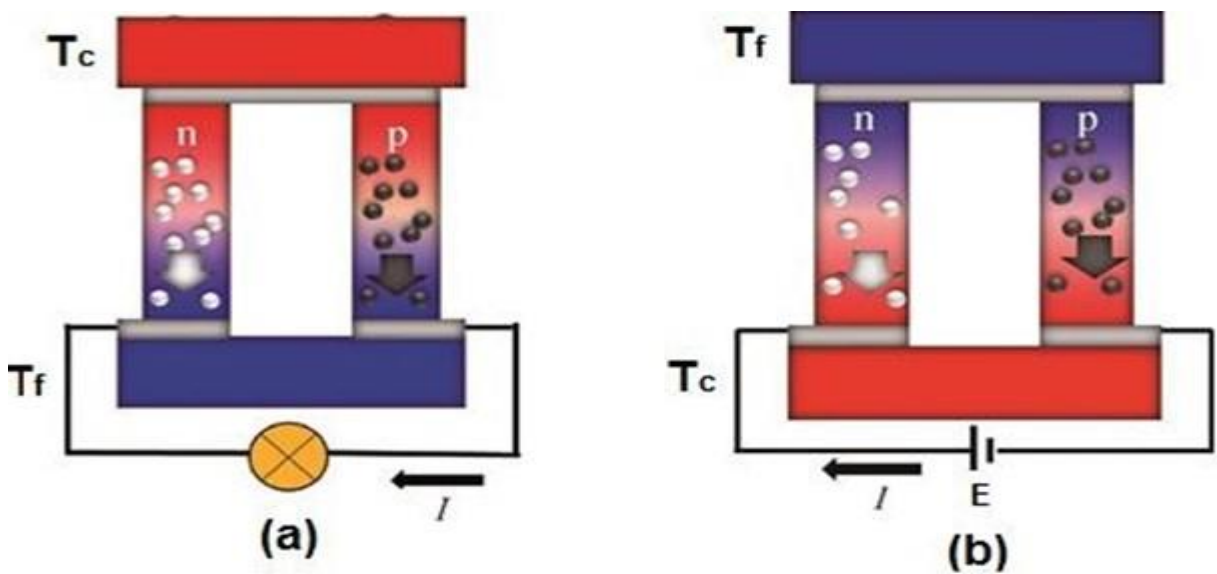


Figure II. 4: Thermocouples utilisant l'effet Seebeck (a) et l'effet Peltier p(b)[8].

Les porteurs de charge s'accumulent et créent un potentiel électrostatique (tension) à l'extrémité froide, qui est une charge nette (positive pour les trous et négative pour les électrons) [10,11]. Cette disposition assure un équilibre entre le potentiel de diffusion chimique et la répulsion électrostatique causée par l'accumulation de charges. Cependant, un seul thermocouple ne peut gérer qu'une quantité limitée d'énergie et ne produit qu'une tension très faible. Les systèmes thermoélectriques pratiques comportent souvent un grand nombre de thermocouples à cet effet, qui sont constitués d'éléments thermoélectriques de type n et d'éléments thermoélectriques de type p.

II.1.3.2 Les modules thermoélectriques

L'un des nombreux obstacles technologiques à surmonter pour que les ingénieurs des convertisseurs thermoélectriques puissent utiliser les propriétés des couples thermoélectriques locaux est la compatibilité des deux matériaux n et p qui composent le couple. Afin de maintenir une géométrie similaire pour les branches, il est nécessaire que les deux matériaux utilisés possèdent des propriétés physiques comparables.

Ces composants sont placés entre deux substrats en céramiques qui ont été soumis à une métallisation afin de garantir l'intégrité de la structure, l'isolation électrique des composants des surfaces de montage à l'extérieur, une bonne conductivité thermique et des surfaces de contact planes. Ces substrats en céramiques sont généralement constitués d'alumine Al_2O_3 [12]. Afin de faciliter le passage des flux thermiques et électriques, le deuxième obstacle est l'augmentation du nombre de couplages, comme le montre Figure II.5. L'ensemble est appelé le module thermoélectrique. Il est composé de dizaines ou même de centaines de thermocouples, fonctionnant tous de manière identique car ils sont soumis au même gradient de température et traversés par le même courant électrique.

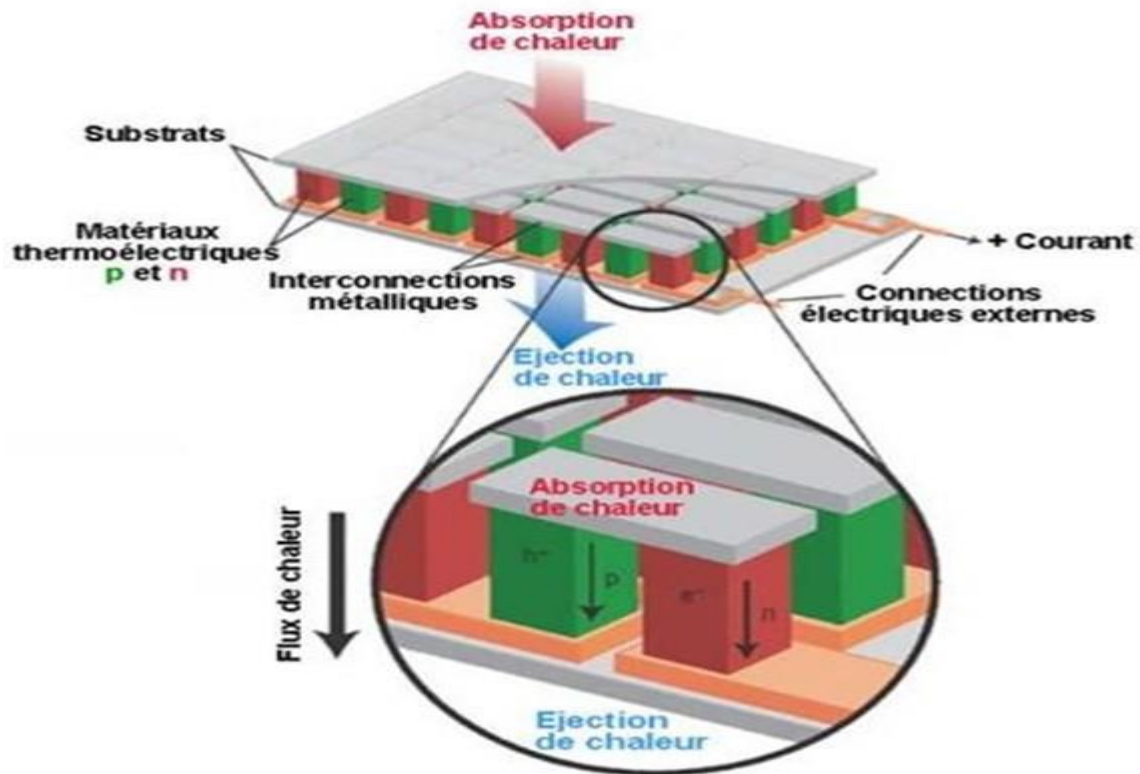


Figure II. 5: Schéma d'un module thermoélectrique [12].

II.1.4 Rendement de conversion

Le rendement d'un dispositif de production d'énergie est le rapport entre l'énergie transformée et l'énergie primitive qui alimente le système. Dans les applications, les valeurs du rendement de conversion doivent être élevées. Pour les dispositifs de refroidissement (TEC), cette valeur est appelée l'efficacité ou coefficient de performance (C.O.P), qui est le ratio existant entre la puissance ϕ_F extraite de la source froide et la puissance P dissipée électriquement extrait d'une source chaude [13] :

$$C.O.P = \frac{\phi_F}{P} \quad (II.5)$$

On peut déterminer le rendement de conversion énergétique η du même thermocouple en mode génération d'électricité de la même façon. Il est obtenu par le rapport de la puissance électrique utile P_U délivrée dans une résistance de charge à la puissance thermique extraite de la source chaude ϕ_C :

$$\eta = \frac{P_U}{\phi_C} \quad (II.6)$$

La recherche de la valeur maximale de deux rapports révèle que leur variation dépend exclusivement des températures des sources chaudes T_C et froides T_F , ainsi que d'un

paramètre sans dimension désigné par ZT ; avec T est la valeur moyenne de la température du module exprimée par : $T = (T_C + T_F)/2$ et le paramètre Z est le facteur de mérite de la paire de matériaux thermoélectriques (p, n) exprimé en K^{-1} . Ces deux valeurs maximales sont déterminées à partir des Eqs II.7 et II.8 selon l'étude de Ioffe [14]:

$$\eta_{\max} = \frac{(T_C - T_F)}{T_C} \cdot \frac{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} - 1}{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} + \frac{T_F}{T_C}} \quad (\text{II.7})$$

$$\text{C. O. P}_{\max} = \frac{T_F}{(T_C - T_F)} \cdot \frac{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} - \frac{T_C}{T_F}}{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} + 1} \quad (\text{II.8})$$

Le rapport $\frac{(T_C - T_F)}{T_C}$ représente le l'efficacité idéal, une valeur qui peut seulement être approchée par le générateur thermoélectrique si Z atteint une valeur très élevée. La quantité ZT est définie par :

$$ZT = \frac{S^2}{(\sqrt{\rho_p \kappa_p} + \sqrt{\rho_n \kappa_n})^2} \cdot T \quad (\text{II.9})$$

Où :

$S = S_p - S_n$ est la différence entre le coefficient Seebeck de type p et le coefficient Seebeck de type n des thermo-éléments.

κ_n et κ_p représentent respectivement les conductivité thermiques des thermo-éléments de type n et de type p.

ρ_n et ρ_p sont les résistivités des deux thermo-éléments.

Il est à noter que le facteur de mérite dépend des paramètres thermoélectriques des deux éléments qui composent le thermocouple. Toutefois, en général, le facteur de mérite pour un unique matériau est considéré de la manière suivante:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa T} \quad (\text{II.10})$$

Notons que selon cette dernière équation, les matériaux thermoélectriques sont estimés en fonction de leur ZT , déterminée par leur conductivité électrique σ et leur conductivité thermique κ .

II.1.5 Les coefficients thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques d'un matériau sont déterminées par plusieurs coefficients caractéristiques à savoir : le coefficient Seebeck S , la conductivité électrique σ

et la conductivité thermique κ , qui inclue à la fois des composants électroniques κ_e et de réseau (κ_l). La performance TE d'un matériau est quantifiée par le nombre adimensionnel ZT , introduit pour la première fois en 1911 par Altenkirch [15,16]. Ce matériau présente à la fois une forte conductivité électrique et un coefficient Seebeck élevé, tout en présentant simultanément une modeste conductivité thermique. Malheureusement, il est impossible de modifier de manière isolée les différentes propriétés thermoélectriques car elles sont étroitement liées. Par conséquent, obtenir le ZT le plus élevé demeure un défi et pour résoudre ce problème, nous faisons appel aux coefficients de transport.

II.1.5.1 Le coefficient Seebeck (S)

La formule de Mott [17] donne une explication complète des propriétés électroniques des solides. Cette formule est dérivée de l'équation de Boltzmann, qui utilise l'approximation de la bande parabolique pour décrire ces propriétés. La valeur de S est directement liée à la dérivée logarithmique de la conductivité électrique en fonction de l'énergie $\sigma(E)$ lorsqu'elle est calculée pour une énergie égale à l'énergie du niveau de Fermi ($E = E_F$).

$$S = \frac{\pi^2 K_B^2 T}{3e} \left. \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (\text{II.11})$$

Le coefficient de Seebeck est proportionnel à la première dérivée de la densité d'état (DOS) au près du niveau de Fermi [18]:

$$S \propto \frac{1}{\text{DOS}(E)} \left. \frac{d \text{DOS}(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (\text{II.12})$$

Comme la conductivité électrique $\sigma \propto \text{DOS}(E)|_{E=E_F}$, toute croissance de σ entraînera d'une diminution de S .

II.1.5.2 Conductivité électrique

Considérons un solide de densité électronique n , on définit la résistivité électrique ρ par le rapport entre le champ électrique E en un point du solide et la densité de courant j qu'il génère, autrement dit:

$$\vec{E} = \rho \vec{j} \quad (\text{II.13})$$

La densité de courant électronique est donnée en fonction de la vitesse moyenne des électrons par:

$$\vec{j} = -|e|n\vec{v} \quad (\text{II.14})$$

Dans un solide, les électrons sont toujours en mouvement dans des directions différentes. Ainsi, en l'absence de champ électrique, toutes les directions possibles possèdent une probabilité égale, dans ce cas la vitesse moyenne est nulle. En revanche, en présence du champ électrique, des directions privilégiées de déplacement sont introduites de manière que la vitesse moyenne devient [19]:

$$\vec{v} = -\left(\frac{|e|\tau}{m^*}\right) \cdot \vec{E} \quad (\text{II.15})$$

Avec τ qui est le temps de relaxation représentant le temps moyen entre deux collisions successives d'un électron dans le solide. m^* est la masse effective de l'électron qui joue également un rôle crucial dans la détermination de la vitesse de déplacement de l'électron. En injectant la relation de la vitesse (Eq. II.15) dans l'Eq. II.14, la densité de courant électrique réapparaît sous la forme suivante:

$$\vec{j} = \frac{e^2 n \tau}{m^*} \cdot \vec{E} = -\frac{e^2 n \tau}{m^*} \vec{\nabla} V \quad (\text{II.16})$$

Pour souligner l'analogie qui existe au niveau des courants thermiques et électriques, la loi d'Ohm microscopique pourrait être réécrite en tenant compte d'une densité de courant électrique $\vec{j}$ et d'un gradient de potentiel $\vec{\nabla} V$:

$$\vec{j} = -\sigma \vec{\nabla} V \quad (\text{II.17})$$

Les deux équations précédentes (Eqs. II.14 et II.15) permettent d'obtenir:

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m^*} \quad (\text{II.18})$$

Avec σ désignant la conductivité électrique, elle représente la capacité d'un matériau à conduire l'électricité et d'autre part, elle est égale à l'inverse de ρ [19]. Rappelons que la conductivité électrique est exprimée en Sm^{-1} .

II.5.3 Conductivité thermique

La capacité d'un matériau à conduire la chaleur est appelée la conductivité thermique. Les porteurs électriques, les phonons, les ondes électromagnétiques, d'autres ondes électromagnétiques ou d'autres excitations transmettent tous l'énergie thermique à travers les La conductivité thermique globale d'un matériau est la somme de toutes les parties représentant les différentes excitations présentes dans le solide [20]. Les porteurs de charge et les phonons sont les principaux responsables de la conductivité thermique dans les solides, tandis que les autres excitations ont un impact faible sur la conductivité thermique totale. En effet, lorsque les contributions des défauts du réseau et d'autres mécanismes de diffusion thermique sont négligeables par rapport aux électrons et aux phonons, la conductivité thermique peut être réduite à deux termes distincts, la conductivité électronique κ_e et la conductivité phononique κ_L . Dans ce cas:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_L \quad (\text{II.19})$$

D'un point de vue macroscopique, la loi de Fourier pour la conduction permet d'obtenir la formule qui inclut la conductivité thermique [19]:

$$\vec{\phi} = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (\text{II.20})$$

Où $\vec{\nabla} T$ est le gradient de température et $\vec{\phi}$ est la densité du flux de chaleur (Wm^{-2}) traversant un segment perpendiculaire à la direction de l'écoulement de la chaleur.

De plus, la conductivité thermique est un paramètre important dans la caractérisation des matériaux thermoélectriques. Par conséquent, une mesure précise de cette dernière est essentielle afin d'estimer les performances thermoélectriques globales d'un matériau.

II.1.6 Les normes de choix des matériaux thermoélectriques

Comme indiqué auparavant, la figure de mérite est formulée de la manière suivante:

$$ZT = \frac{(S^2 \sigma)}{\kappa T} \quad (\text{II.21})$$

Le problème de la corrélation entre les propriétés de transport complique l'optimisation du ZT . Plus un matériau a une conductivité électrique importante, plus la contribution de ses électrons à la conductivité thermique est considérable. Toutefois, pour obtenir de bonnes performances thermoélectriques, une conductivité électrique élevée et une faible

conductivité thermique sont nécessaires. Le coefficient Seebeck S est un autre facteur affectant le ZT . La relation mathématique qui relie le coefficient S et la densité des porteurs n est la suivante:

$$S = \frac{8\pi^2 K_B^2}{3eh^2} m_d^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{II.22})$$

Avec m_d^* qui est la masse effective des porteurs de charge déterminée à partir du DOS et évolue dans le sens inverse de la courbure de la bande. Des bandes aplaties avec une basse courbure de bande mènent à un DOS important au niveau de Fermi et donc à des valeurs de m_d^* et de S élevées. Toutefois, cela signifie également que les porteurs de charge sont plus lourds et se meuvent à des vitesses plus lentes, c'est-à-dire à des vitesses et des mobilités relativement faibles. La conductivité électrique, quant à elle, est proportionnelle à la mobilité. La conductivité électrique peut être décrite comme une fonction de la concentration n et de la mobilité des porteurs de charge à l'aide de l'Eq. (II.18).

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m^*} = n e \mu \quad (\text{II.23})$$

Cela révèle à quel point il est difficile d'optimiser le facteur de mérite ZT des matériaux TE. Une densité de charge élevée se traduit par une conductivité électrique élevée mais un faible S . L'évolution des trois coefficients impliqués dans la définition de ZT en fonction de la densité de porteurs pour un matériau avec une seule bande de conduction parabolique est représentée sur la Figure II.6.

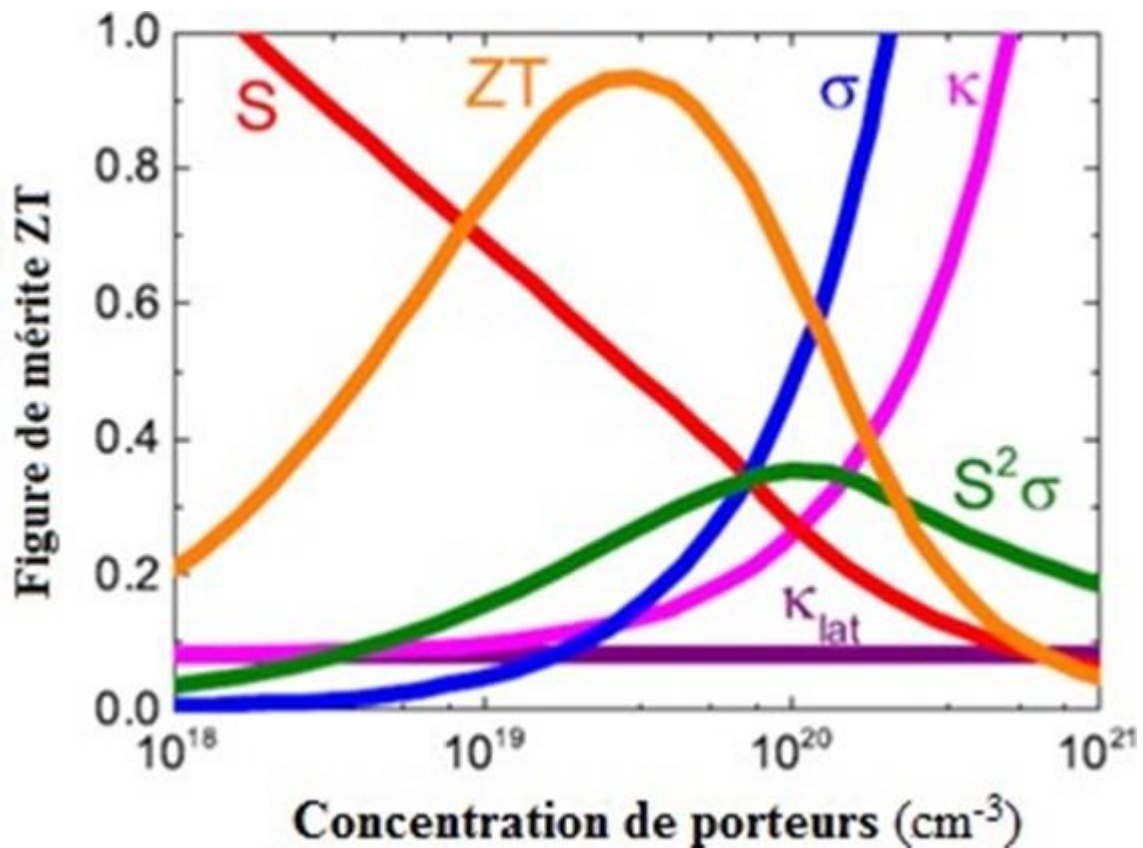


Figure II. 6: Développement du facteur de mérite ZT et les diverses propriétés électriques et thermiques en fonction de la concentration de porteurs de charge [23].

La conductivité thermique du réseau κ_L est l'unique paramètre physique qui n'a pas de relation directe avec les autres propriétés. Il convient de souligner que la conductivité thermique du matériau attribuable aux phonons, en première approximation, indépendante de n . Pour améliorer le ZT , il faut diminuer cette conductivité. la Figure II.6 illustre comment la figure de mérite thermoélectrique ZT et diverses propriétés électriques et thermiques évoluent en fonction de la concentration des porteurs de charge dans un matériau. Lorsque la concentration des porteurs de charge est basse, typique d'un matériau isolant, le coefficient de Seebeck tend à être élevé.

Cependant, dans cette situation, la conductivité électrique est fortement diminuée. Cette faible conductivité électrique, malgré un coefficient de Seebeck élevé, conduit à une valeur réduite ZT . une concentration élevée de porteurs de charge augmente la conductivité électrique mais peut réduire le coefficient de Seebeck, nécessitant un équilibre délicat pour optimiser la figure de mérite. Pour optimiser ZT et le produit $S^2\sigma$, les concentrations de porteurs de charge dans les matériaux thermoélectriques sont généralement ajustées dans la plage de $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ c'est le cas des semiconducteurs fortement dopé ou dites

dégénérées. Donc les bons matériaux thermoélectriques sont des semiconducteurs qui ont une densité de porteurs comprise entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3} [23] où leurs valeurs de ZT sont maximales.

II.2 Les matériaux chalcopyrites

En raison de la haute symétrie de leurs arrangements atomiques, la structure diamant est l'un des arrangements les plus connus dans la cristallographie. Le Silicium Si et le Germanium Ge sont des matériaux semi-conducteurs appartiennent à la colonne IV du tableau périodique et possédant cette structure, ce qui a entraîné une augmentation de leur intérêt commercial. Comme les éléments de la famille IV, les composés des familles III-V et II-VI fournissent des nouvelles propriétés disponibles pour l'étude et pour l'exploitation [25].

Un large choix d'énergie de gap (gap energy E_g) et de la structure de bande électronique permet nous de réaliser des dispositifs en fonction de larges, grandes et parfois directes énergies de gaps (comme les diodes électroluminescentes « LEDs » et les lasers à hétérojonctions) et des mobilités élevées (comme l'effet Hall et les dispositifs magnétorésistance). Quand nous nous déplaçons vers les composés ternaires, le choix devient encore plus large et la baisse de la symétrie en raison de la formation de super-réseau ouvre la voie à des dispositifs à propriétés non- linéaires et des propriétés optiques intéressantes [26]. L'examen des composés ternaires avec une analogie à la structure du diamant ou à la coordination tétraédrique a été une extension naturelle de la recherche de nouveaux semi- conducteurs. Goodman et Douglas (1954) [27] ont discuté la possibilité d'une semi-conductivité dans les composés I-III- VI_2 synthétisés un an plus tôt par Hahn et al. (1953) [28]. Goodman (1957) [29] a démontré que la substitution d'atomes ordonnés des groupes II et IV par des atomes du groupe III dans les composés III-V permet de produire de nouveaux composés semi-conducteurs de type II-IV- V_2 [26]. Ces composés sont également d'une importance fondamentale car cette structure est la plus simple ternaire non cubique et s'apparente à la structure Zincblende. Cette recherche se concentre sur les composés ternaires, à savoir les composés de chalcopyrite, qui constituent des perspectives potentielles. En outre, les chalcopyrites sont des matériaux cruciaux pour les applications optiques, et récemment ils ont attiré l'attention de la communauté des chercheurs en tant que matériau intéressant pour la thermoélectricité [30-32]

II.2.1 La signification du mot chalcopyrite

Le nom chalcopyrite est dérivé du grec ancien "chalkos", qui signifie cuivre et de pyrite [33]. Le terme chalcopyrite, ou cuivre jaune, a été employé pour la première fois pour la désignation de l'espèce et du minéral opaque de formule chimique CuFeS_2 disulfure de cuivre et de fer. La Figure II.7 présente la structure cristalline de ce composé, il est constitué de sulfure double (35%), de cuivre (34.5%), et de fer (30.5%); les pourcentages sont massique. Ce dernier élément a été identifié par Henckel en 1725 [34,35].

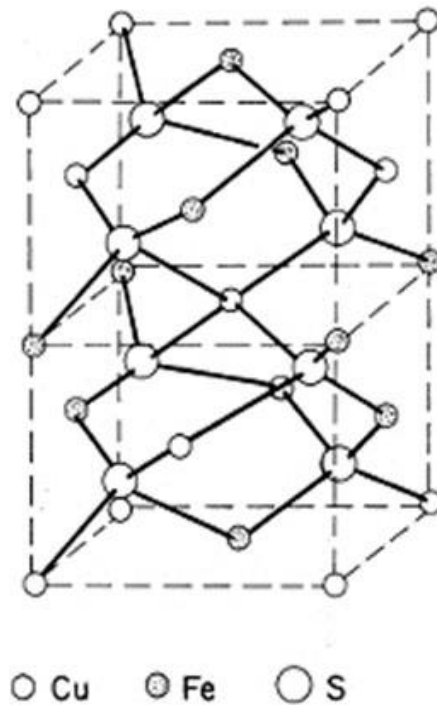


Figure II. 7: La structure cristalline du CuFeS_2 .

Dans notre travail, on s'intéresse aux composés semi-conducteurs ternaires ABC_2 qui possèdent la même structure cristalline tétragonale et qui appartiennent au même groupe d'espace $I\bar{4}2d$ que le CuFeS_2 , sa maille unitaire contient huit atomes dont les coordonnées sont reportées dans le Tableau II.1.

Tableau II 1: Les emplacements et les coordonnées des huit atomes présents dans la maille tétragonale de la structure chalcopyrite sont définis en fonction des paramètres a , c et u , comme décrits dans les travaux de Zunger[37].

Atome	Les positions
A1	(0, 0, 0)
A2	(0, $\frac{a}{2}$, $\frac{c}{4}$)
B1	($\frac{a}{2}$, $\frac{a}{2}$, 0)
B2	($\frac{a}{2}$, 0, $\frac{c}{4}$)
C1	($a(1/4 + u)$, $\frac{a}{4}$, $\frac{c}{8}$)
C2	($a(3/4 - u)$, $\frac{3a}{4}$, $\frac{c}{8}$)
C3	($\frac{a}{4}$, $a(3/4 + u)$, $\frac{3c}{8}$)
C4	($\frac{3a}{4}$, $a(1/4 - u)$, $\frac{3c}{8}$)

Les paramètres a et c sont les paramètres de maille et u est le déplacement latéral.

II.2.2 Les propriétés structurales des chalcopyrite de type I-III-VI₂ et II-IV-V₂

Ces dernières années, l'étude des propriétés physiques des composés ternaires de formule chimique

$A^{(N-1)}B^{(N+1)}C_2^{(8-N)}$ ($N = 3, 2$) a suscité beaucoup d'intérêt. Cette étude est une prolongation logique de l'étude de leurs analogues les plus proches de formule chimique $B^N C^{8-N}$ ($N = 3, 2$) (les semi-conducteurs à base de Zincblende) (voir le Tableau II.2). Les chalcopyrites présentent des caractéristiques physiques intéressantes qui pourraient être utilisées dans les différentes applications technologiques [38].

Tableau II 2: La formule chimique des composés ternaires de type I-III-VI₂ et II-IV-V₂ et leurs analogues binaires.

	Le matériau $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$	L'analogue binaire $B^N C^{8-N}$
N=2	$A^I B^{III} C_2^{VI}$	$B^{II} C^{VI}$
N=3	$A^{II} B^{IV} C_2^V$	$B^{III} C^V$

Les matériaux chalcopyrites ABC_2 de structure I-III-VI₂ avec des anions chalcogénures et II-IV-V₂ avec des anions pnictides restent le thème de plusieurs travaux [36,38,39]. constituent une prolongation naturelle des composés de la Zincblende (II-VI) et (III-V) dont ils sont cristallographiquement dérivés. Ils contiennent des arrangements d'atomes d'anions presque similaires mais se distinguent par la séquence de distribution des atomes de cations A et B, ce qui fait que la cellule unitaire tétragonale a l'axe c qui est environ deux fois plus grand que celui de l'axe a de la cellule unitaire de la Zincblende. Pour chaque composé ternaire ABC_2 , un analogue binaire peut être défini en extrayant le cation de la colonne du tableau périodique entre les atomes A et B Figure II.8 Par exemple, ZnS

l'équivalent binaire de CuGaS_2 , ou de GaP est l'analogue binaire de ZnGeP_2 la Figure II.9.

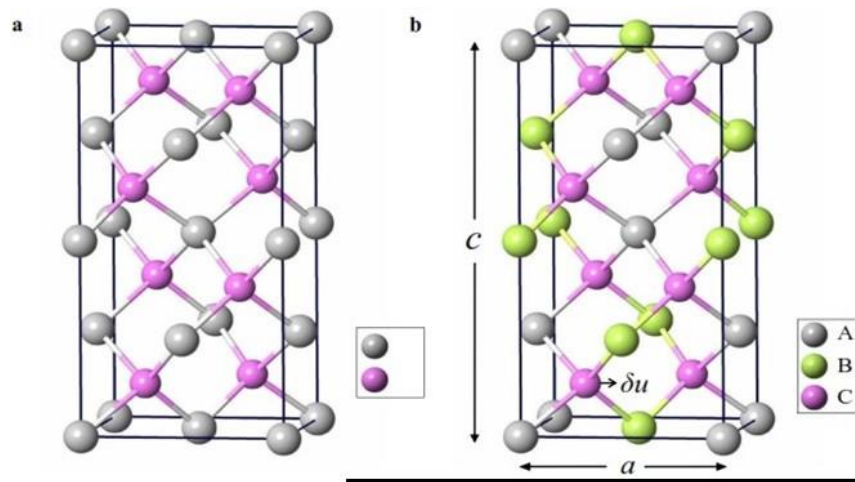


Figure II. 8: La structure Zincblende (à gauche), et la structure chalcopyrite (à droite) [39].

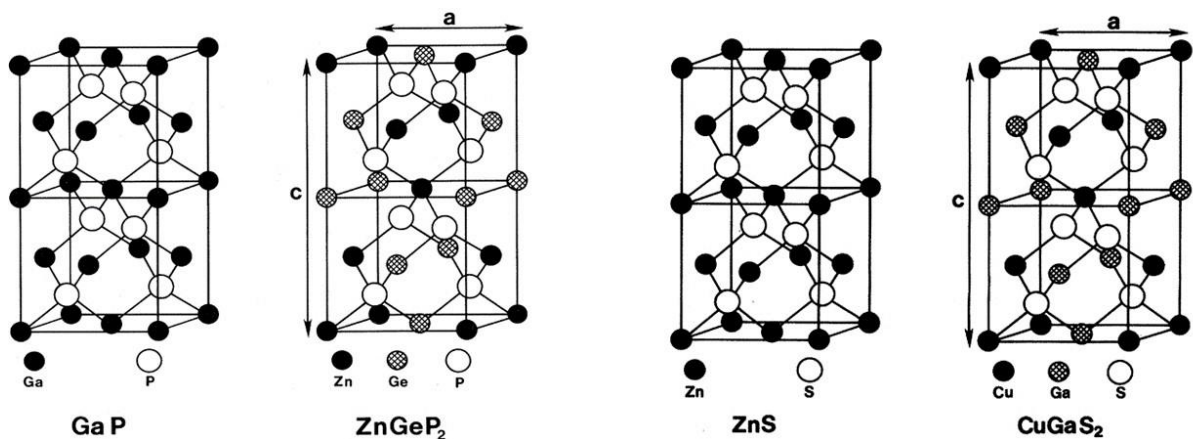


Figure II. 9: Des exemples sur les arrangements atomiques dans la structure chalcopyrite et dans leur analogue binaire [36].

Ces matériaux à structure d'empilement tétraédrique peuvent donc être considérés comme des dérivés polycationiques du composé monoatomique de la quatrième colonne du tableau périodique de Mendeleïev. Par substitution cationique des composés (II-VI) et (III-V) se forment des familles de composés, qui présentent à nouveau la même structure tétraédrique : la structure chalcopyrite. Cette relation peut être représentée par un diagramme de substitution de cations citée sur Figure II.10.

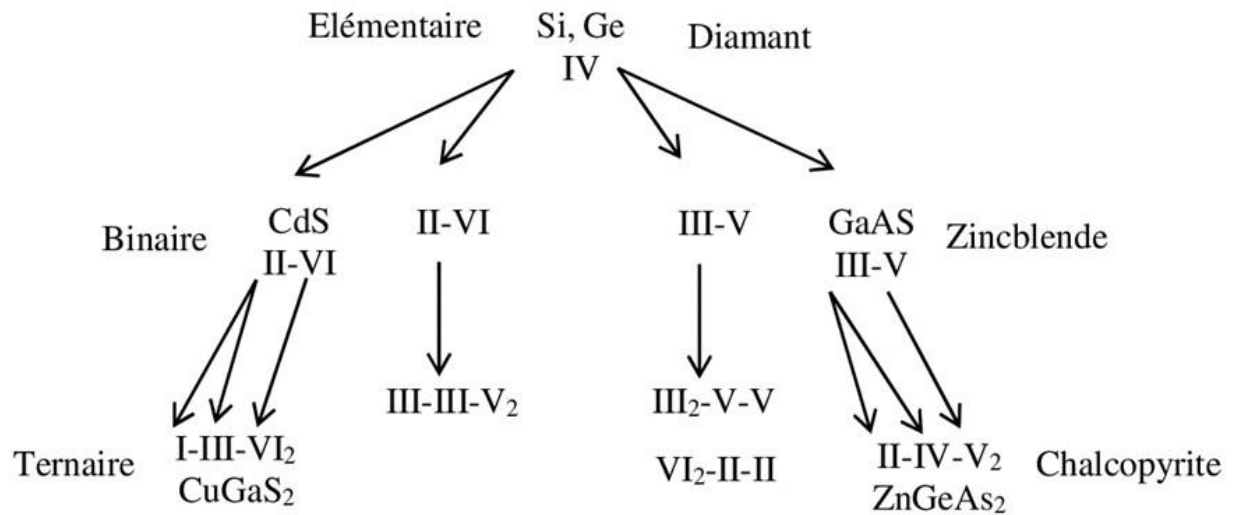


Figure II. 10: Diagramme de la formation des composés (I-III-VI₂) et (II-IV-V₂) basant sur les éléments du groupe IV (Diagramme de substitution cationique) [39].

Dans les cristaux de chalcopyrite plus authentiques, le rapport c/a est presque égal à deux, bien que dans une structure de chalcopyrite idéale, le rapport de l'unité c à la longueur de la cellule soit égal à deux. Comme les atomes sont distincts, la coordination tétraédrique signifie que la liaison covalente est prédominante, avec des liaisons hybrides sp^3 prédominantes [43].

Dans cette étude, nous nous intéresserons aux chalcopyrites, représentées par la formule $CdXP_2$ ($X=Si, Ge, Sn$) qui font partie des chalcopyrites ternaires de type $II - VI - V_2$. Les valeurs des paramètres de maille a et c , le rapport c/a , le point de fusion et l'énergie de gap des trois chalcopyrites $CdSiP_2$, $CdGeP_2$ et $CdSnP_2$ sont récapitulées dans le Tableau II.3 [44].

Tableau II 3: Les valeurs des paramètres cristallins a , c , le point de fusion et le gap d'énergie E_g de quelques chalcopyrites ternaires de type $II-IV-V_2$.

Matériau	a (Å)	c (Å)	c/a	Point de fusion (K)	E_g (eV)
$CdSiP_2$	5.671	10.42	1.838	1470	2.20
$CdGeP_2$	5.741	10.775	1.880	1060	1.80
$CdSnP_2$	5.900	11.518	1.960	-	1.17

II.2.3 Les principaux avantages des matériaux semi-conducteurs sous la structure chalcopyrite

Les semi-conducteurs avec une structure de type chalcopyrite présentent plusieurs avantages clés, notamment[43] :

- Un gap d'énergie direct et bien aligné avec le spectre solaire, permettant une absorption efficace sur une large gamme de longueurs d'onde.
- Ces matériaux ont un coefficient d'absorption très élevé dans les régions visible et proche infrarouge.une couche mince de CuInSe_2 d'épaisseur de $1\mu\text{m}$ utilisée dans les cellules solaires à couches minces, permet l'absorption 99% des photons solaires, tandis que pour obtenir une absorption similaire, les cellules solaires en silicium requièrent des couches bien plus épaisses environ $350\mu\text{m}$. Cet avantage permet aux cellules solaires à base de matériau chalcopyrite d'être plus minces et potentiellement plus légères que les cellules solaires en silicium tout en offrant une absorption élevée de la lumière solaire. Cela peut avoir des implications positives en termes de coûts de production, de poids des dispositifs solaires et de flexibilité des applications.
- Ce semi-conducteur permet de modifier le type de conduction (n ou p) ainsi que son gap énergétique sans nécessiter le dopage par des atomes étrangers.
- Ces semi-conducteurs peuvent être produits sous forme de couches minces, soit de type p, soit de type n, facilitant ainsi la fabrication économique de divers composants en homo-jonction et hétérojonction.
- Les chalcopyrites ont été proposées comme matériau thermoélectrique prometteur [45,46]. Cette catégorie de matériaux est particulièrement adaptée à la conversion thermoélectrique à des températures proches de l'ambiante, où peu d'autres matériaux se montrent efficaces.
- Ils sont tolérants aux impuretés [47]

II.3 Conclusion

Ce chapitre fournit une compréhension exhaustive de la thermoélectricité et des matériaux chalcopyrites, soulignant leur importance dans le développement de technologies de conversion d'énergie efficaces. Il couvre les fondamentaux de la thermoélectricité, les mécanismes sous-jacents comme les effets Seebeck, Peltier et Thomson, ainsi que les critères de performance et de sélection des matériaux thermoélectriques. En se concentrant sur les propriétés et avantages des matériaux chalcopyrites, on met en évidence leur potentiel dans

les applications thermoélectriques, notamment en raison de leur efficacité à températures ambiantes et de leur adaptabilité en tant que semi-conducteurs. Cette synthèse illustre l'importance croissante de ces matériaux et technologies dans la quête d'une conversion d'énergie plus durable et efficace.

Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] S.J. Blundell, K.M. Blundell, Concepts in thermal physics, Oup Oxford 2010.
- [2] K.L. Caneva, Ampère, the etherians, and the Oersted connexion, The British Journal for the History of Science 13(2) (1980) 121-138.
- [3] A. Ganot, Traité élémentaire de physique expérimentale et appliquée, 1868.
- [4] <https://www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/trois-questions-antoine-maignan-sur-la-thermoelectricite> (dernier accès le 20.11.2023).
- [5] J.C.A. Peltier, Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électriques, 1834.
- [6] T. Saso, Thermoelectric power and electronic structures of Kondo insulators, Physica B: Condensed Matter 328(1-2) (2003) 58-62.
- [7] G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid, Basic principles and new materials developments, Thermoelectrics, Springer (2001).
- [8] D.M. Rowe, CRC handbook of thermoelectrics, CRC press 2018.
- [9] L. Chen, R. Liu, X. Shi, Thermoelectric materials and devices, Elsevier 2020.
- [10] T.M. Tritt, Thermoelectric materials: Principles, structure, properties, and applications, (2002).
- [11] L. Chen, R. Liu, X. Shi, Thermoelectric materials and devices, Elsevier 2020.
- [12] F. CHERIFI, thèse de Doctorat, université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem – Algérie, 2021
- [13] G.J. Snyder, T.S. Ursell, Thermoelectric efficiency and compatibility, Physical review letters 91(14) (2003) 148301.
- [14] A. Ioffe, Thermoelectric cooling, Infosearch limited, London, UK (1957).
- [15] C. Goupil, W. Seifert, K. Zabrocki, E. Müller, G.J. Snyder, Thermodynamics of thermoelectric phenomena and applications, Entropy 13(8) (2011) 1481-1517.
- [16] J. Fairbanks, Thermoelectric applications in vehicles status 2008, US Department of Energy (2008).
- [17] P.P. Fcdwards, M. Sienko, What is a metal?, International reviews in physical chemistry 3(1) (1983) 83-137.
- [18] G. Mahan, J. Sofo, The best thermoelectric, Proceedings of the National Academy of Sciences 93(15) (1996) 7436-7439.
- [19] D.M. Rowe, Thermoelectrics handbook: macro to nano, CRC press 2018.

- [20] T.N. Narasimhan, Fourier's heat conduction equation: History, influence, and connections, *Reviews of Geophysics* 37(1) (1999) 151-172.
- [21] M. Cutler, R. Fitzpatrick, J. Leavy, The conduction band of cerium sulfide $\text{Ce}_{3-x}\text{S}_4$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24(2) (1963) 319-327.
- [22] M. Cutler, J. Leavy, R. Fitzpatrick, Electronic transport in semimetallic cerium sulfide, *Physical Review* 133(4A) (1964) A1143.
- [23] C. BOUHAFS, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, – El Harrach, Alger–Algerie, 2018.
- [24] P. Vaqueiro, A.V. Powell, Recent developments in nanostructured materials for high-performance thermoelectrics, *Journal of Materials Chemistry* 20(43) (2010) 9577-9584.
- [25] H. Welker, Über neue halbleitende Verbindungen, *Zeitschrift für Naturforschung A* 7(11) (1952) 744-749.
- [26] A. Zunger, S. Wagner, P. Petroff, New materials and structures for photovoltaics, *Journal of electronic materials* 22 (1993) 3-16.
- [27] C. Goodman, R. Douglas, New semiconducting compounds of diamond type structure, *Physica* 20(7-12) (1954) 1107-1109.
- [28] J. David, Y. Laurent, J. Lang, Structure de MgSiN_2 et MgGeN_2 , *Bulletin de Minéralogie* 93(2) (1970) 153-159.
- [29] C. Goodman, A new group of compounds with diamond type (chalcopyrite) structure, *Nature* 179(4564) (1957) 828-829.
- [30] T. Plirdpring, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Day, S. Firdosy, V. Ravi, G.J. Snyder, A. Harnwunggmoung, T. Sugahara, Y. Ohishi, Chalcopyrite CuGaTe_2 : a high-efficiency bulk thermoelectric material, *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)* 24(27) (2012) 3622-3626.
- [31] J. Zhang, R. Liu, N. Cheng, Y. Zhang, J. Yang, C. Uher, X. Shi, L. Chen, W. Zhang, High-performance pseudocubic thermoelectric materials from non-cubic chalcopyrite compounds, (2014).
- [32] H. Xie, X. Su, G. Zheng, T. Zhu, K. Yin, Y. Yan, C. Uher, M.G. Kanatzidis, X. Tang, The role of Zn in chalcopyrite CuFeS_2 : enhanced thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeS}_2$ with in situ nanoprecipitates, *Advanced Energy Materials* 7(3) (2017) 1601299.
- [33] B.E. Kimball, Chalcopyrite—bearer of a precious, non-precious metal, *Geology Today* 29(1) (2013) 30-35.

- [34] N.C. Giles, L. Bai, N.Y. Garces, T.M. Pollak, P.G. Schunemann, Assignment of infrared absorption bands in ZnGeP₂, *Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials, Devices, and Applications III*, SPIE, 2004, pp. 11-21.
- [35] R.L. Byer, H. Kildal, R. Feigelson, CdGeAs₂—A new nonlinear crystal phasematchable at 10.6 μm , *Applied Physics Letters* 19(7) (1971) 237-240.
- [36] J. Jaffe, A. Zunger, Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂, *Physical Review B* 28(10) (1983) 5822.
- [37] S. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor, *Physical Review B* 57(16) (1998) 9642.
- [38] O. DAKHOUCHE, thèse de Doctorat, UNIVERSITE Mohamed Boudiaf–M’SILA–Algérie, 2017.
- [39] N.S. Ziani, T. Seddik, H. Bouhani-Benziane, K. Betine, A. Belfedal, M. Sahnoun, First principles investigations of electronic and thermoelectric properties of BeSiPn₂ (Pn= P, As) chalcopyrite compounds, *Solid State Communications* 302 (2019) 113731.
- [40] I. Austin, C. Goodman, A. Pengelly, New semiconductors with the chalcopyrite structure, *Journal of The Electrochemical Society* 103(11) (1956) 609.
- [41] H. Bennacer, thèse de Doctorat, université Djillali Liabès – Sidi Bèl Abbès – Algérie, 2015
- [42] S. Siebentritt, U. Rau, *Wide-gap chalcopyrites*, Springer 2006.
- [43] M. HADJAB, thèse de Doctorat, université Djillali Liabès – Sidi Bèl Abbès – Algérie, 2018.
- [44] B.R. Pamplin, T. Kiyosawa, K. Masumoto, Ternary chalcopyrite compounds, *Progress in Crystal Growth and Characterization* 1(4) (1979) 331-387.
- [45] V. Kumar Gudelli, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, N.E. Christensen, Thermoelectric properties of chalcopyrite type CuGaTe₂ and chalcostibite CuSbS₂, *journal of Applied Physics* 114(22) (2013).
- [46] A. Yusufu, K. Kurosaki, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, Thermoelectric properties of chalcopyrite-type CuGaTe₂ with Ag substituted into the Cu sites, *Japanese Journal of Applied Physics* 52(8R) (2013) 081801.
- [47] S. MEDINA, thèse de Doctorat, université Djillali Liabès – Sidi Bèl Abbès – Algérie, 2015

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Introduction

Les matériaux chalcopyrites ont effectivement fait l'objet d'études approfondies en raison de leur potentiel d'application dans divers domaines, notamment le photovoltaïque et l'optique non linéaire. Leur structure cristalline unique et leurs propriétés optoélectroniques les rendent particulièrement adaptés à ces usages, ainsi le domaine thermoélectrique ; où Les matériaux chalcopyrites ont démontré des performances prometteuses, principalement attribuables à leur faible conductivité thermique couplée à des propriétés de transport électronique élevées Wien2k est un code de calcul ab initio, nous permet de calculer les propriétés structurales , les propriétés électroniques ainsi que leurs propriétés optique puis thermoélectriques sous l'effet du potentiel chimique (μ) à des températures fixes des composés $CdXP_2$ ($X=Si, Ge$ et Sn) dans la structure chalcopyrite, le code utilise la méthode *FP – LAPW* ; qui est une méthode de calcul de la structure électronique des solides, basée sur la DFT. Cette méthode est largement utilisée dans la physique des matériaux pour calculer les propriétés physique des solides cristallins, combinée à la théorie de Boltzmann pour étudier les propriétés de transport des électrons, Elle se base sur l'équation de Boltzmann qui décrit l'évolution des distributions de particules dans le temps, implémentée dans le code de calcul BoltzTraP, en supposant que le temps de relaxation des électrons est constant.

III.2 Détails de calcul

Ce travail, impliquant des calculs des propriétés physiques, en utilisant le package Wien2k qui est une implémentation de la méthode *FP – LAPW* dans le cadre de la *DFT* ; qui utilise une base de fonctions d'ondes planes. Au cours des calculs ; On a négligé l'interaction spin-orbit. L'interaction mutuelle entre les électrons (l'échange et la corrélation), elle est traitée dans le cadre l'approximation de la densité locale (*LDA*). Le choix de cette approximation plutôt que du *GGA* dans le présent travail est dû au fait que :

- Dans la structure chalcopyrite, les propriétés structurelles, élastiques et vibratoires donnent souvent de bons résultats lorsque l'on utilise la *LDA* [1].

- La structure électronique peut être utilement interprétée (structure de bande et densité d'états).

- LDA donne de bonnes énergies de liaison relatives pour les éléments hautement coordonnés.

- *GGA* réduit les liaisons, augmente les constantes de réseau et diminue les modules. Cette approximation fournit souvent d'assez bonnes propriétés structurales mais donne de mauvaises propriétés énergétiques, et pour améliorer ces propriétés on a utilisé l'approximation modifiée de Becke-Johnson (*mBJ*). Pour assurer la précision et la rapidité des calculs, il est indispensable de spécifier les valeurs des paramètres importants; les valeurs de R_{MT} , en particulier, sont sélectionnées en se basant sur deux critères principaux :

1. Garantir de l'intégration de la plupart des électrons du cœur dans la sphère (Muffin tin). sinon cela peut conduire à des erreurs significatives dans les calculs.

2. Empêcher le recouvrement des sphères Muffin-tin ; Le recouvrement des sphères ou muffin-tin se produit lorsque les sphères qui représentent les atomes se chevauchent les unes avec les autres. Cela peut être problématique car cela peut conduire à des calculs incorrects

Afin d'éviter cela, il est important de choisir des valeurs appropriées de rayon pour chaque sphère. En faisant des combinaisons de fonction harmoniques sphériques, les fonctions de base sont développées à l'intérieur des sphères non recouvertes au voisinage des sites atomiques (sphère muffin-tin) avec un cutoff égal à $l_{max} = 12$. L'énergie de coupure des ondes planes de la région interstitielle est sélectionnée de sorte que $R_{mt} \times K_{max} = 8$. Ceci veut dire que les électrons du cœur et de valence sont pris en considération dans le calcul.

Cette méthode nommée donc « tout électron » et à « potentiel complet »; *FLAPW* et par conséquent elle est l'une des plus fiables méthodes existante actuellement. Le Tableau III.1 présente les rayons muffin-tin choisis et le de nombre de K-points afin d'assurer une convergence rapide (le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin).

Tableau III 1: Les valeurs des K-points et les rayons muffin tin pour les composés CdXP₂.

Composé	k-points	RMT(Cd)	RMT(P)	RMT(X)
CdSiP ₂	750	2.25	1.80	1.75
CdGeP ₂	750	2.40	1.85	2.20
CdSnP ₂	750	2.50	2.07	2.50

Les configurations électroniques pour les chalcopyrites CdXP₂(X=Si , Ge, Sn).

- Cd: $[Kr]4d^{10}5s^2$
- Si: $[Ne]3s^23p^2$
- Ge: $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$
- Sn: $[Kr]4d^{10}5s^25p^2$
- P: $[Ne]3s^23p^3$

III.3 Les propriétés structurales

Les propriétés structurales ont un impact significatif sur les propriétés physiques du matériau donc leurs connaissance permet d'aborder à la détermination d'autres propriétés, c'est l'étape fondamentale dans le calcul du premier ordre. Selon la structure de chalcopyrite, il faut optimiser les grandeurs suivantes : u (le déplacement des anions), V (le volume de la maille élémentaire) et le rapport c/a . Les composés ternaires CdXP₂(X=Si, Ge, Sn) se cristallisent dans les conditions ambiantes (température et pression) dans la structure chalcopyrite cette dernière appartient au groupe d'espace $I\bar{4}2d$ avec huit (8) atomes par maille primitive. Les positions des atomes dans la structure chalcopyrite sont données par [2,3] :

$Cd(0,0,0), Cd(0,1/2,1/4), X((0,0,1/2), X(0,1/2,3/4), P(u, 1/4, 1/8), P(-u, 3/4, 1/8), P(3/4, u, 7/8), P(1/4, -u, 7/8).$

Dans un premier lieu, nos calculs consistent à optimiser les matériaux CdXP_2 par la minimisation de l'énergie totale qui varie en fonction de son volume. Cette opération se fait en deux étapes, le premier paramètre u est minimisé par le calcul des forces internes exercées sur les atomes à l'intérieur de la cellule unitaire jusqu'à ce que les forces deviennent négligeables. Deuxièmement, l'énergie totale du cristal est calculée pour une grille de volume de la cellule unitaire (V) et les valeurs c/a , où chaque point de la grille implique la minimisation par rapport à u . Cinq valeurs de c/a sont utilisées pour chaque volume et un polynôme est ensuite ajusté aux énergies calculées pour avoir le meilleur rapport c/a . Le résultat est une courbe optimale $(c/a, u)$ en fonction du volume. Une courbe optimale finale de l'énergie du système est déterminée en réduisant l'énergie vers $[V, c/a(V), u(V)]$ par les calculs $FP - LAPW$ et l'équation d'état de Murnaghan. Le calcul self-consistent de l'énergie a été effectué pour différents valeurs des paramètres du réseau a et c prises autour des valeurs expérimentales. Puis on a interpolé les valeurs de l'énergie obtenues par l'équation d'état de Murnaghan [4] :

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

Où E_0, V_0 et B_0 sont l'énergie du système, le volume et le module de compressibilité à l'équilibre. Ce point correspond au minimum de la courbe d'énergie par rapport au volume. À ce point d'équilibre, il est possible de calculer le module de compressibilité du matériau ainsi que sa dérivée par rapport à la pression. Elles sont données par les relations suivantes :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III.3})$$

Les résultats de l'optimisation des composés CdXP_2 sont obtenus : les paramètres de maille a et c , le paramètre de distorsion u .

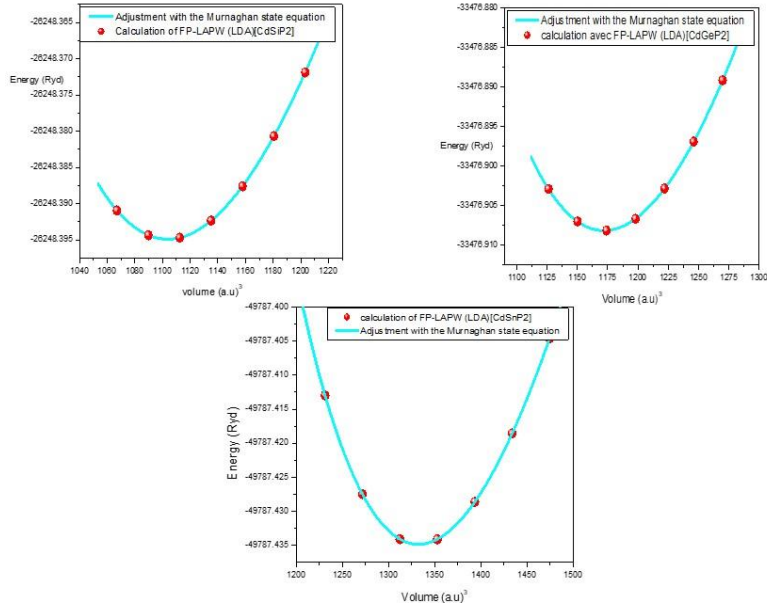


Figure III. 1: Variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du volume pour les chalcopyrites ternaires CdXP_2 ($X=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) avec l'approximation LDA.

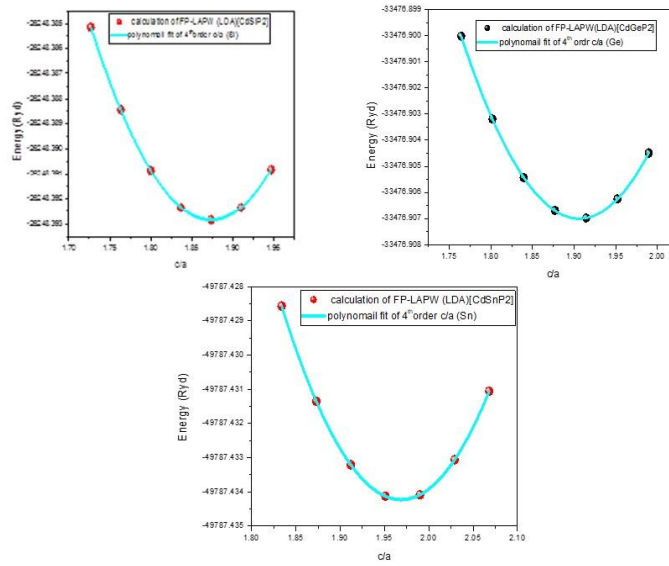


Figure III. 2: Variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du rapport c/a pour les chalcopyrites ternaires CdXP_2 ($X=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) avec l'approximation LDA.

La variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ a été calculé en fonction du volume (Fig. III.1), puis la variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du rapport c/a (Fig. III.2) pour les chalcopyrites ternaires CdXP_2 ($X=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) avec l'approximation LDA, les résultats des paramètres structuraux à l'état fondamental ainsi les données expérimentales et théoriques

disponibles sont récapitulés dans le Tableau III.1. L'ensemble des données expérimentales et théoriques des paramètres de mailles et les paramètres de distorsion sont prises du tableau de Landolt-Bornstein[5].

Tableau III.2

Tableau III 2: Paramètres de maille a , c et leurs incertitudes relatives commises, le module de compression B et la dérivée première du module de compression B' pour les trois composés étudiés.

Composé	Paramètre	LDA	Expérimental	Théorique
CdSiP ₂	$a(\text{\AA})$	5.589	5.671	5.731
	$c(\text{\AA})$	10.468	10.431	10.554
	c/a	1.873	1.842	1.837
	u	0.290	-	0.297
	$\Delta a/a$	1.58	-	-
	$\Delta c/c$	0.35	-	-
	$B(\text{GPa})$	89.009	97 ^a	89.3 ^b
	B'	4.604	-	
CdGeP ₂	$a(\text{\AA})$	5.670	5.740	5.811
	$c(\text{\AA})$	10.807	10.766	1.976
	c/a	1.873	1.877	1.889
	u	0.279	-	0.283
	$\Delta a/a$	1.22	-	-
	$\Delta c/c$	0.28	-	-
	$B(\text{GPa})$	79.896	68.1 ^c	89.3 ^b
	B'	4.682	-	-
CdSnP ₂	$a(\text{\AA})$	5.854	5.901	5.986

	c(A°)	11.523	11.514	11.714
	c/a	1.968	1.951	1.957
	u	0.253	-	0.254
	$\Delta a/a$	0.79	-	-
	$\Delta c/c$	0.078	-	-
	B(GPa)	71.666	-	70.8 ^b
	B'	8.574	-	-

a [6].

b [7].

c [8].

Les résultats révèlent que la valeur des constantes de réseau augmente tandis que le module de compression diminue parce que le nombre de couche électronique augmente, ce qui fournit le blindage pour affaiblir l'adhérence du noyau. Il convient de noter qu'à partir du *Tableau II.2*, les valeurs des paramètres obtenues par l'approximation *LDA* sont en concordance parfaite avec les résultats expérimentaux et théoriques dans l'ensemble général, confirmant ainsi la précision de nos calculs. Les valeurs obtenues et les informations mentionnées au-dessus, nous permet de représenter les structures cristallines des chalcopyrites CdXP₂(X=Si,Ge,Sn) sur la *Figure III.3*.

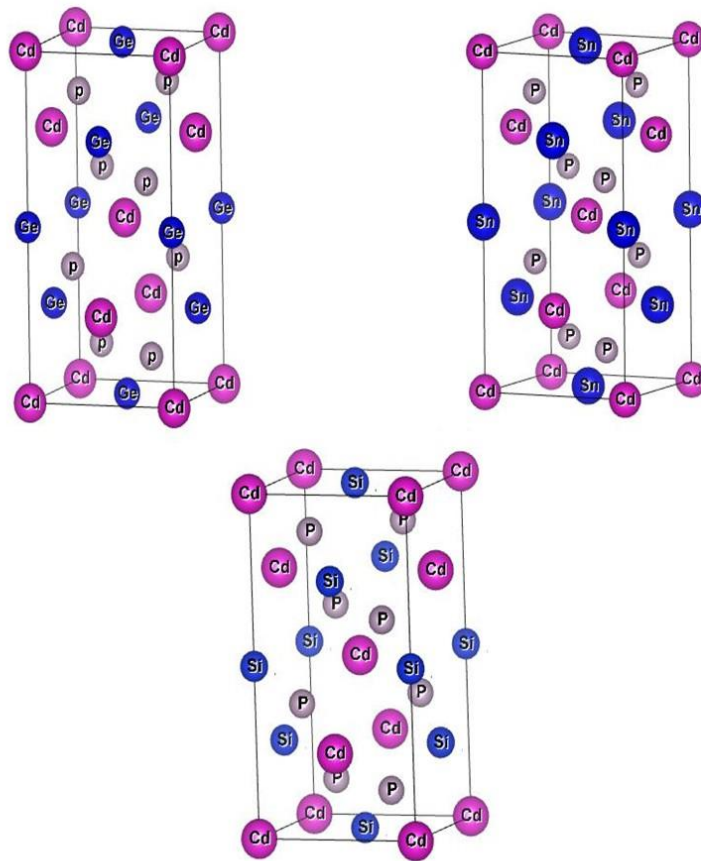


Figure III. 3: Les structures cristallines des chalcopyrites $CdXP_2$.

Enfin, la structure cristalline de la chalcopyrite, où chaque cation est dans un environnement tétraédrique de 4 anions offre une grande mobilité aux espèces incluses, et permet d'envisager un dopage par de nombreux ions apportant des propriétés de conductivité intéressantes au matériau.

III.4 Les Propriétés électroniques des composés $CdXP_2$

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau peut fournir de nombreuses informations importantes sur les caractéristiques du matériau et son comportement ; Le caractère isolant, semi-conducteur ou conducteur, en évaluant le gap énergétique, qui présente la grandeur liée à la différence d'énergie entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction, d'après la structure de bande énergétique ainsi la distribution des charges (la densité de charge électronique).

III.4.1 La structure de bandes

La théorie des bandes d'énergie est une théorie qui permet de comprendre les propriétés électroniques des solides cristallins. Cette description se réfère à l'idée que les électrons se déplacent dans un cristal selon un potentiel périodique formé par les atomes, résultant en la création de bandes d'énergie autorisées et interdites pour les électrons. Les bandes énergétiques dans les matériaux chalcopyrites sont représentées dans l'espace réciproque, où les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin correspondent aux zones avec la densité de points la plus élevée. Cette première zone de Brillouin est graphiquement illustrée pour la structure chalcopyrite dans la Figure III.4.

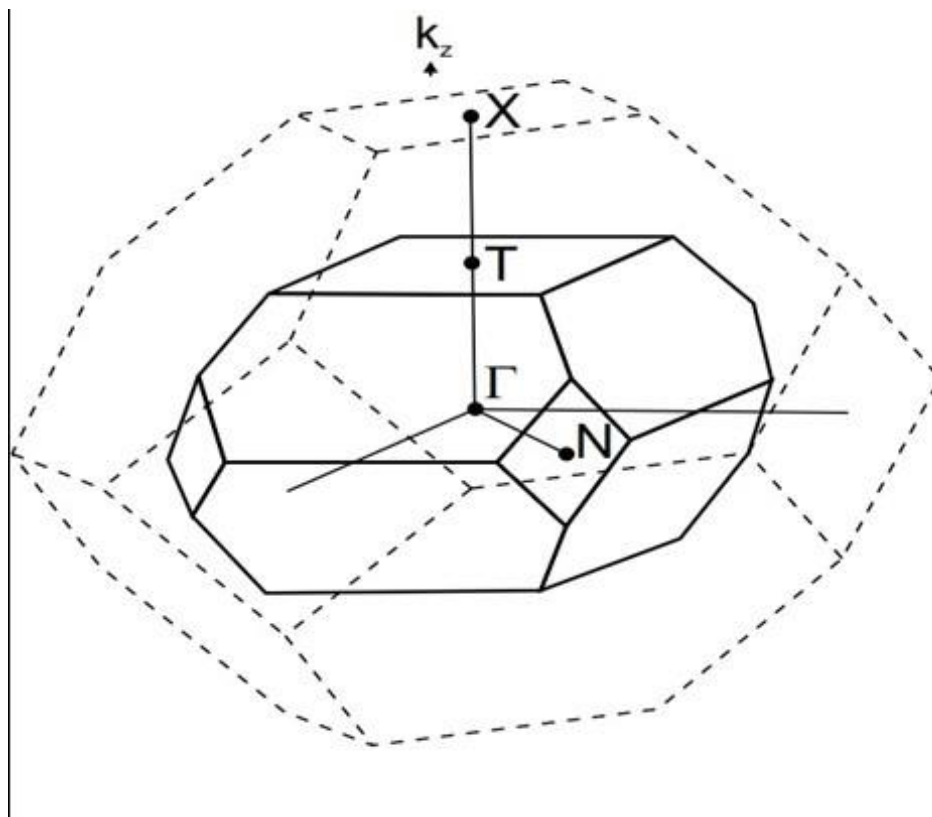


Figure III. 4: La représentation graphique de la première zone de Brillouin pour les chalcopyrites.

Ces directions sont importantes pour comprendre la symétrie de la structure électronique du matériau et pour déterminer les propriétés électroniques importantes. En employant deux approximations pour le potentiel d'échange et de corrélation *LDA* et *mBJ* – *LDA*, on a réalisé les calculs des structures de bande pour les chalcopyrites CdXP_2 ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) en s'appuyant sur un calcul self consistant (*SCF*), et en commençant par l'injection des paramètres structuraux déterminés auparavant. Il est évident que

l'approximation de la densité (*LDA*) a tendance à sous-estimer la valeur de l'énergie de gap dans les systèmes électroniques. Cette sous-estimation peut être due au fait que *LDA* repose sur des approximations simples qui ne sont pas flexibles pour la description de l'énergie d'échange et de corrélation, ce qui peut conduire à une mauvaise description des interactions électroniques dans le système. Cependant, il existe des approximations alternatives, telle que l'approximation *mBJ* qui ouvre et améliore la précision de la prédiction de l'énergie de gap. Les structures de bande sont illustrées dans la *Figure III. 5*.

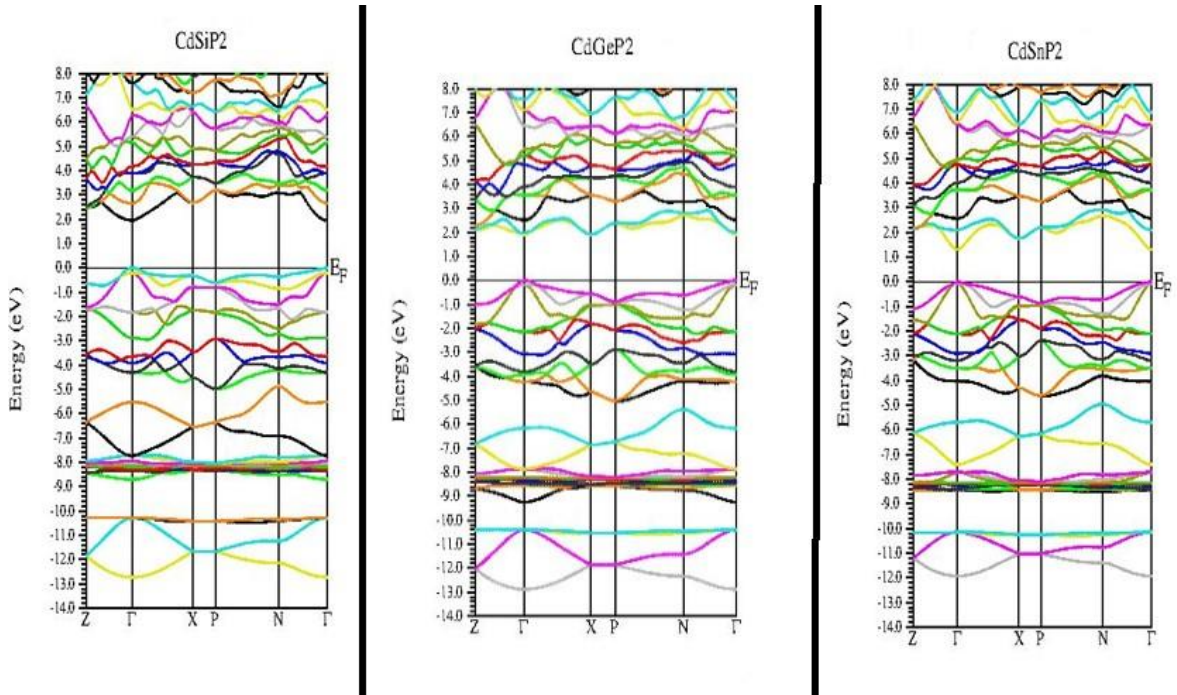


Figure III. 5: Les structures de bande pour les composés CdXP₂ (X=Si,Ge,Sn)

D'après la *Figure III. 5*, on remarque que les chalcopyrites CdXP₂ sont des semi-conducteurs. Les structures de bandes des chalcopyrites CdXP₂ montrent une bande interdite directe au point Γ car le bord supérieur de la bande de valence (la plus haute bande occupée par des électrons) et le bord inférieur de la bande de conduction (la plus basse bande non-occupée) sont localisés dans le même point de haute symétrie Γ . Les valeurs des gaps énergétiques E_g (eV) calculées par les deux méthodes sont illustrées dans le *Tableau III. 3*.

Tableau III 3: Les valeurs du gap énergétique E_g (eV) dans les approximations LDA et mBJ des composés $CdXP_2$, comparées avec des résultats théoriques et expérimentaux disponibles

Composé	E_g (eV)			
	LDA	mBJ	Expérimental	Théorique
$CdSiP_2$	1.22	1.96	2.45-2.20 [10]	1.91-2.05 [11]
$CdGeP_2$	0.80	1.91	1.72 [10]	1.49-1.61 [11]
$CdSnP_2$	0.28	1.32	1.17 [10]	1.05-1.10 [11]

Selon le *Tableau III.3*, on constate que l'approche mBJ offre une raisonnable concordance avec les résultats expérimentaux [10] et théoriques [11] comparant par l'approche LDA qui tend à sous-estimer ces valeurs, cette observation peut être expliquée par le fait que la formule du potentiel d'échange et de corrélation dans l'approximation mBJ s'ajuste en fonction des valeurs en expérimentant plusieurs cas[12].

On remarque aussi que les gaps énergétiques des chalcopyrites deviennent plus en plus étroits en changeant l'atome X , on peut expliquer cette diminution par la tendance des gaps des éléments à diminuer lorsque Z augmente ($E_g(Si) = 1.17\text{eV}$, $E_g(Ge) = 0.74\text{eV}$ par contre Sn est un métal) $CdSnP_2$ est le matériau qui possède le plus faible gap énergétique par conséquent le dispositif fabriqué par ce matériau, sera alimenté par très faible coût d'énergie comparant avec les autres matériaux étudiés.

III.4.2 La densité d'états

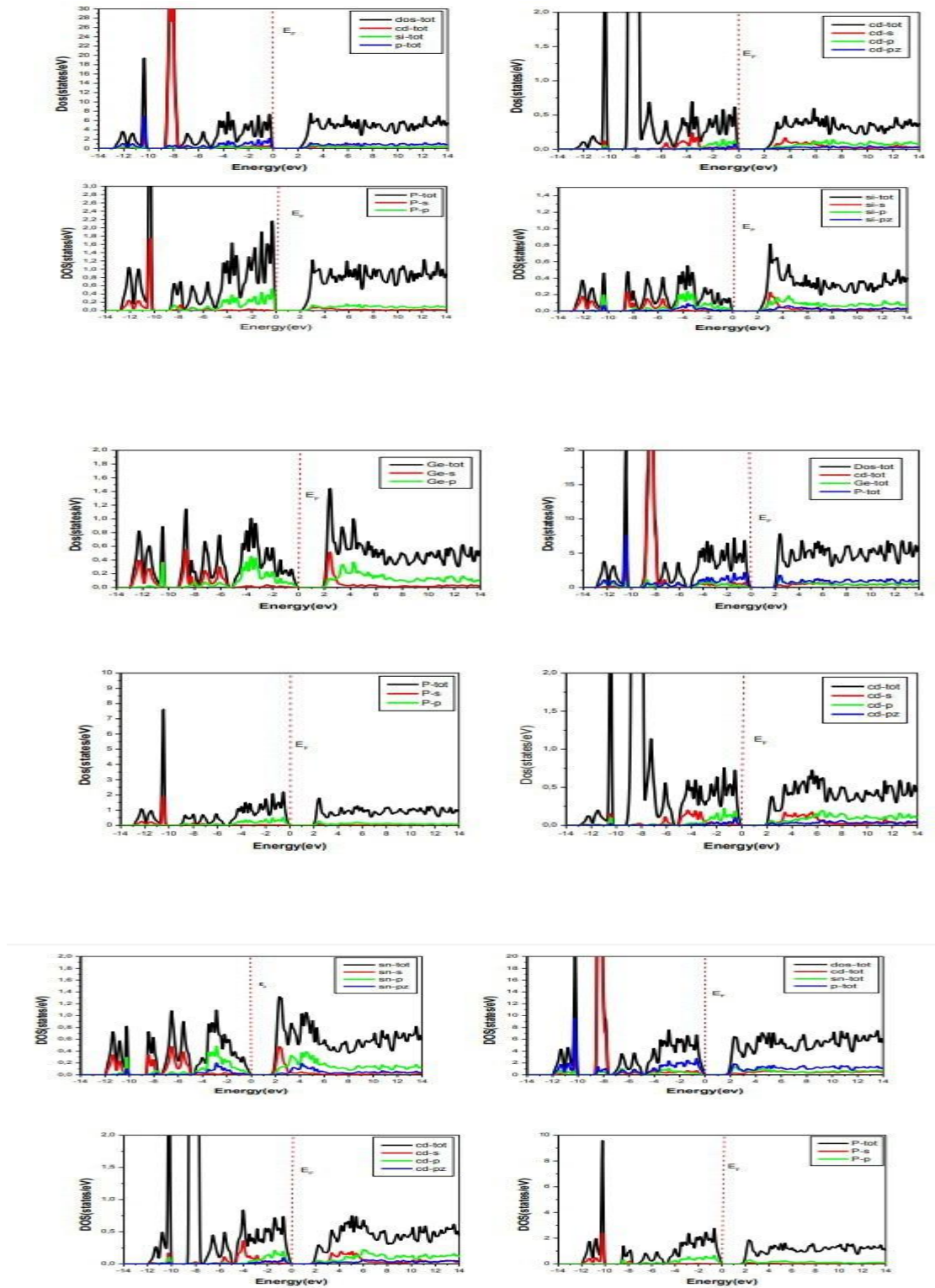


Figure III. 6: Les densités d'états totales et partielles pour les chalcopyrites CdXP_2 .

La Figure III.6 montre les densités d'états totales et partielles en fonction d'énergie. Dans le domaine des basses énergies entre $(-12\text{ eV} - 7\text{ eV})$, il existe les deux pics intenses,

le premier dû aux états p du phosphore et le seconde provient des états p du cadmium, alors que les états p de phosphore occupent le haut de la bande de valence (entre -4.7 eV et 0) avec une contribution considérable, par contre les états p de X et les états p et s de cadmium ont une faible contribution, surtout au voisinage du niveau de fermi, la participation des états de l'élément X est un peu faible dans la bande de valence, ce qui explique le ressemblance qualitative entre les densités des états de ces matériaux.

Pour les hautes énergies, tous les atomes contribuent à la conduction; l'atome Cd , l'atome P ainsi l'atome X participent avec leurs états s et p.

D'après les résultats obtenus auparavant (les structures de bandes et les propriétés électroniques), nous avons prouvé que les chalcopyrites $CdXP_2$ sont des semi-conducteurs avec une bande interdite directe, alors ces composés sont de bons candidats pour les applications optoélectroniques. Dans ce contexte, nous allons étudier les propriétés optiques de tous nos matériaux. On remarque aussi une haute densité d'états électroniques à proximité de la bande de .densité élevée d'états électroniques est souvent associée à une mobilité électronique plus élevée, donc les électrons peuvent se déplacer plus rapidement à travers le matériau en réponse à une tension électrique. Cela améliore la conductivité électrique globale, et rend ces matériaux ont des propriétés thermoélectrique significatives [13].

III.5 Les propriétés optiques

L'interaction de la lumière avec la matière a donné au cours des années un médian efficace et puissant pour la compréhension des propriétés électroniques et optiques des matériaux.

III.5.1 Rappel théorique

Théoriquement, les réponses électrique du matériau à une excitation électromagnétique de fréquence ω variable, d'où elles sont contenu dans la fonction diélectrique noté $\epsilon(\omega)$, avec deux partie : $\epsilon_2(\omega)$ partie imaginaire présente l'absorption optique et $\epsilon_1(\omega)$ partie réelle présente la dispersion. La fonction diélectrique est la réponse du cristal aux rayonnements électromagnétiques [14]. Cette fonction ϵ est donnée par la relation suivante [15] :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (III.4)$$

Les équations de *Kramers – Kronig* mentionnées ci-dessous sont un ensemble de relations mathématiques entre la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique [16, 17]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.5})$$

Où ω et P présentent, la fréquence et la valeur principale de l'intégrale de Cauchy respectivement. La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ est exprimée par [18]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{k,v,c} \int |M_{c,v}(k)|^2 \delta(\omega_{c,v}(k) - \omega) d^3k \quad (\text{III.6})$$

$M_{c,v}(k)$ sont les éléments de la matrice des moments pour des transitions directes, entre les états de la bande de valence (occupés) et les états de la bande de conduction (inoccupés), $\hbar\omega_{c,v}(k)$ représente l'énergie de transition entre les états mentionnés. La fonction diélectrique est une notion mathématique, sa mesure directe n'est pas disponible expérimentalement, elle exprime l'absorption de la lumière incidente dans le milieu. C'est-à-dire la réactivité de nos chalcopyrites avec les ondes électromagnétiques à différent longueurs d'ondes. On définit aussi l'indice de réfraction complexe N qui décrit le milieu, qui est donné en fonction de ϵ (la fonction diélectrique) par la relation suivante :

$$N(\omega) = n(\omega) - ik(\omega) = \epsilon^{1/2}(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)} \quad (\text{III.7})$$

Où $n(\omega)$ est l'indice de réfraction réel, il est lié à la transparence des matériaux. $k(\omega)$ est le coefficient de l'extinction, il mesure la perte d'énergie d'une onde électromagnétique traversant un matériau. Les deux grandeurs peuvent être exprimées par les deux équations [19,20] :

$$n(\omega) = \left(\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right)^{1/2} \quad (\text{III.8})$$

$$k(\omega) = \left(\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} - \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right)^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

L'équation (III.8) devient $n(0) = \epsilon_1(0)^{1/2}$ pour les basses fréquences ($\omega = 0$). Par l'absorption de l'énergie des photons, les électrons excités traversent l'intervalle de la bande interdite vers la bande de conduction laissant la bande de valence vide, la puissance absorbée dans une unité d'épaisseur de solide est qualifiée par le coefficient d'absorption α , il est l'un

des normes d'évaluation la plus indispensables pour les composés optoélectroniques [21]. Ce paramètre est donné par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda} \quad (\text{III.10})$$

III.5.2 Présentation et discussion des propriétés optiques

On va calculer, représenter puis discuter les propriétés optiques mentionnées ci-dessus, des matériaux chalcopyrites CdXP_2 ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) , dans un intervalle d'énergie $[0.20\text{eV}]$. Les propriétés optiques ont été réalisées par l'approximation $mBJ - LDA$ en raison des valeurs des gaps énergétique améliorées, on a utilisé les paramètres de maille d'équilibre calculés précédemment et un nombre de 2000 de points k dans la zone de Brillouin (un maillage dense), parce qu'on a besoin d'un calcul rigoureux des constantes optiques et pour citer toutes les transitions optiques possibles.

L'ensemble des grandeurs optiques, s'appuie sur la détermination de deux parties (réelle et imaginaire) de la fonction diélectrique complexe. Les parties réelles et imaginaires sont calculées pour les ternaires chalcopyrites CdXP_2 avec l'approximation $mBJ - LDA$. La fonction diélectrique ainsi que toutes les propriétés optiques sont résolues en deux composantes suivant les deux directions cristallographiques principales $x(E_{\perp}C)$ and $z(E_{//}C)$. Les variations spectrales de la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie photonique, sont représentées sur les Figures III.7 et III.8.

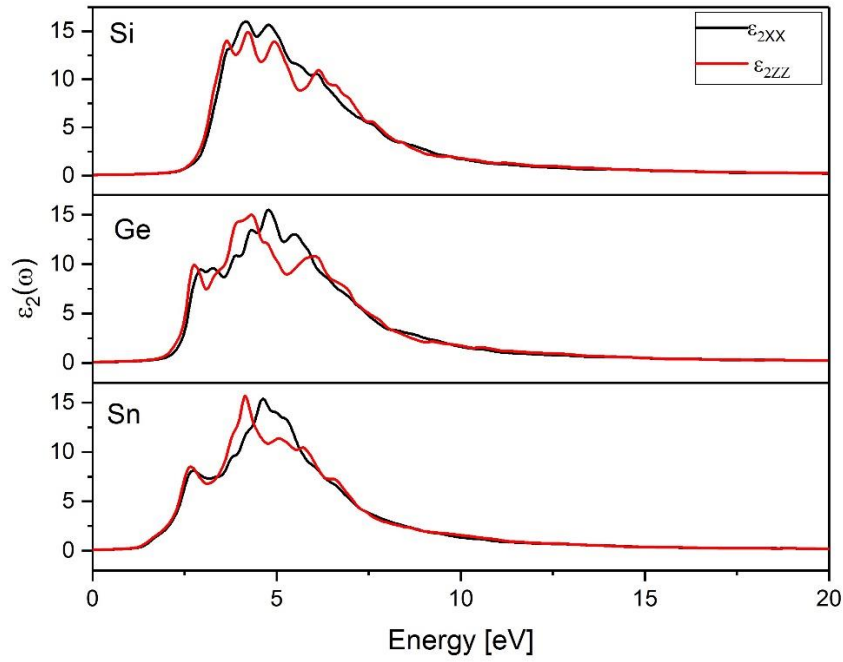


Figure III. 7: La partie réelle de la fonction diélectrique calculée en fonction de l'énergie photonique pour les composés CdXP_2 par l'approximation $m\text{BJ-LDA}$.

La grandeur essentielle de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$, est sa valeur limite pour les faibles fréquences $\epsilon_1(0)$, qui présente le constant diélectrique statique et qui est lié à l'énergie du gap E_g [22]. Pour CdSiP_2 , $\epsilon_1(\omega)$ a une valeur positive jusqu'à 5.15 et 5.21 eV, consécutivement, pour $\epsilon_{1xx}(\omega)$ et $\epsilon_{1zz}(\omega)$, pour CdGeP_2 , $\epsilon_1(\omega)$ a une valeur positive jusqu'à 5.50 et 5.92 eV, consécutivement, pour $\epsilon_{1xx}(\omega)$ et $\epsilon_{1zz}(\omega)$, tandis que pour CdSnP_2 , $\epsilon_1(\omega)$ a une valeur positive jusqu'à 5.23 et 5.39 eV, consécutivement, pour $\epsilon_{xx1}(\omega)$ et $\epsilon_{zz1}(\omega)$. Après cela, $\epsilon_{1xx}(\omega)$ devient négatif et prend une valeur minimale, à des énergies plus élevées, le niveau augmente vers zéro pour tous les composés. Elle montre que dans ces régions d'énergie, les ondes électromagnétiques incidentes sont principalement réfléchies par ces composés. Par conséquent, nos matériaux présentent un comportement métallique et peuvent être utilisés à des fins de protection contre les rayonnements dans cet intervalle d'énergie. Le Tableau III.4 permet de distinguer les différentes valeurs du constant diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction $n(0)$ calculées pour les matériaux CdXP_2 étudiés

Tableau III 4: Les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction $n(0)$ calculées pour les matériaux CdXP₂ sélectionnés.

Les paramètres statiques	$\epsilon_1(0)$		$n(0)$	
Composés	ϵ_{xx1}	ϵ_{zz1}	n_{xx}	n_{zz}
CdSiP ₂	8.9	8.84	2.95	2.91
	8.46 [23]	8.25 [23]	3.047[24]	3.017 [24]
CdGeP ₂	8.72	9.10	3.00	3.20
	9.2235 [25]	8.9497 [25]	3.167[24]	3.193[24]
CdSnP ₂	8.90	9.10	3.00	3.01
	9.00 [26]		3.006[24]	3.040 [24]

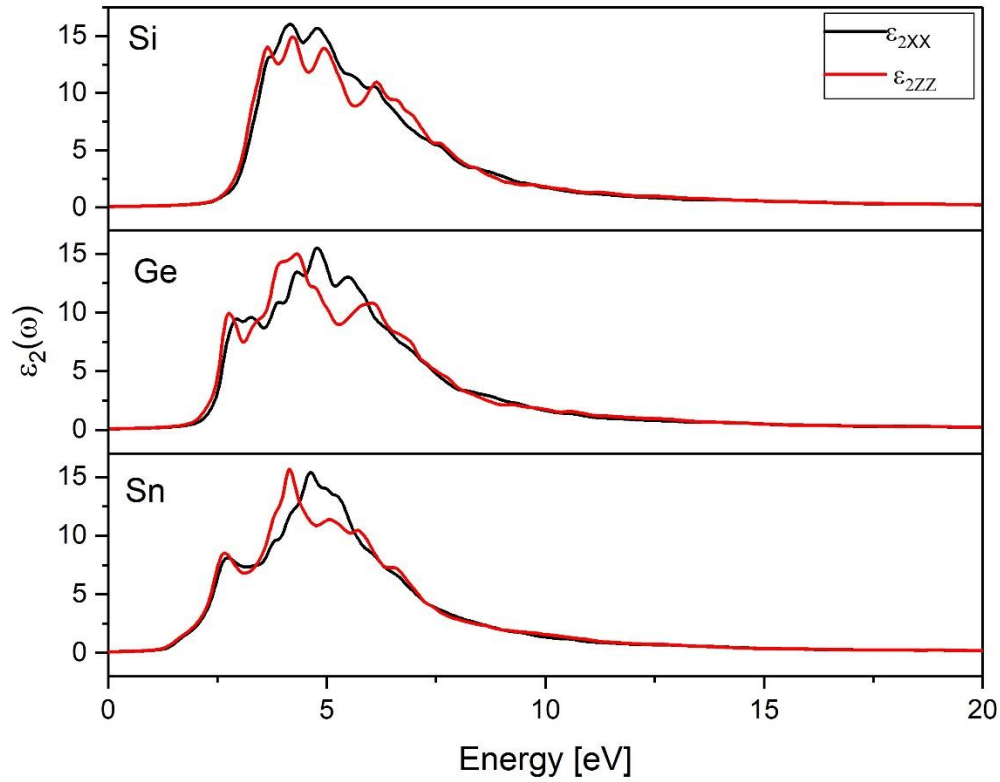


Figure III. 8: La partie imaginaire de la fonction diélectrique calculée en fonction de l'énergie photonique pour les composés CdXP_2 par l'approximation mBJ-LDA.

Notre analyse de $\epsilon_2(\omega)$ montre qu'avant les premiers points critiques, nos composés sont transparents, ces points critiques se localisent à des énergies 1.75, 1.67 et 1.24 eV respectivement, ceci correspond à l'énergie du gap, qui résultent des transitions optiques directes ($\Gamma_v - \Gamma_c$), c'est ce qu'on appelle le seuil d'absorption fondamental, la source de ces points est attribuée à des transitions inter bandes construites par la transition des électrons entre les états p de la bande de valence de l'atome P vers les états s la bande de conduction de l'atome Cd et X , et les états p de l'atome de P . Au-delà du seuil d'absorption, on note une augmentation rapide avec un enchaînement de sommets qui sont dues aux transitions inter-bandes entre les états occupés et ceux inoccupés. Les spectres de $\epsilon_2(\omega)$ dans la figure 8 indiquent cinq pics situés à : 3.66 (3.63), 4.17 (4.22), 4.78 (4.94), 6.082 (6.13) et 7.56 (7.55) eV consécutivement, pour $\epsilon_{2xx}(\omega)$ et $\epsilon_{2zz}(\omega)$, pour CdSiP_2 . En ce qui concerne, le spectre $\epsilon_2(\omega)$ déterminé pour le CdGeP_2 désigne une forte croissance à environ 2.95 (2.76) eV pour le premier pic principal. Le deuxième est de 3.27 (3.98) eV. Les trois derniers pics sont situés à 4.31 (4.31), 4.78 (4.68) eV et 6.03 (5.48) eV, respectivement. De son côté, la courbe de $\epsilon_2(\omega)$, calculée pour le chalcopyrite CdSnP_2 dans la figure 8, elle

montre une forte augmentation avec l'apparition du premier pic principal situé à environ 2.73 (2.66) eV, le deuxième à 4.63 (4.14) eV, tandis que le dernier pic est trouvé à 4.89 (5.07) eV, nous constatons donc que les principaux pics qui reflètent le maximum d'absorption sont situés dans le domaine visible. Au-delà de ces valeurs, la partie imaginaire de la fonction diélectrique diminue rapidement pour tous les matériaux étudiés. Un comportement anisotrope entre les deux composantes est apparu, cette anisotropie diminue avec l'accroissance de l'énergie photonique, les composés deviennent isotope pour les hautes énergies, à partir de 9.70 eV. La connaissance des paramètres optiques linéaire permet de prédire le comportement d'onde électromagnétique à la surface d'un matériau.

Pour déterminer ces paramètres tels que l'indice de réfraction $n(\omega)$, on utilise à la fois les deux parties de la fonction diélectrique, qui est donné par l'Eq III.8. L'indice de réfraction présente aussi la partie réelle de l'indice de réfraction complexe $N(\omega)$ l'Eq III. 7.

Les spectres de l'indice de réfraction pour nos matériaux, en utilisant l'approximation mBJ-LDA selon les deux directions, sont décrits sur la *Figure III. 9*. Pour les trois composés chalcopyrites, on a calculé également les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ qui sont reportées dans le *Tableau III.4*. L'indice de réfraction $n(\omega)$ augmente avec l'augmentation de l'énergie pour atteindre des valeurs maximales égales à 4.30 et 4.25eV respectivement pour n_{xx} et n_{zz} à environ de 3.47 et 3.22eV, pour le composé CdSiP₂. Les valeurs maximales dont l'indice $n(\omega)$ prend, sont de 4.16 et 4.11 consécutivement pour n_{xx} et n_{zz} à environ 2.50 et 2.64 eV pour le composé CdGeP₂ et 3.80 et 3.75 à des énergies égales à 2.47 et 2.51 eV pour le CdSnP₂, nous remarquons aussi que les maximums de l'indice de réfraction $n(\omega)$ correspondent à des pics dans le domaine visible, la *figure III.10* montre un classement des divers rayonnements électromagnétiques en fonction de leurs longueurs d'onde dans le vide.

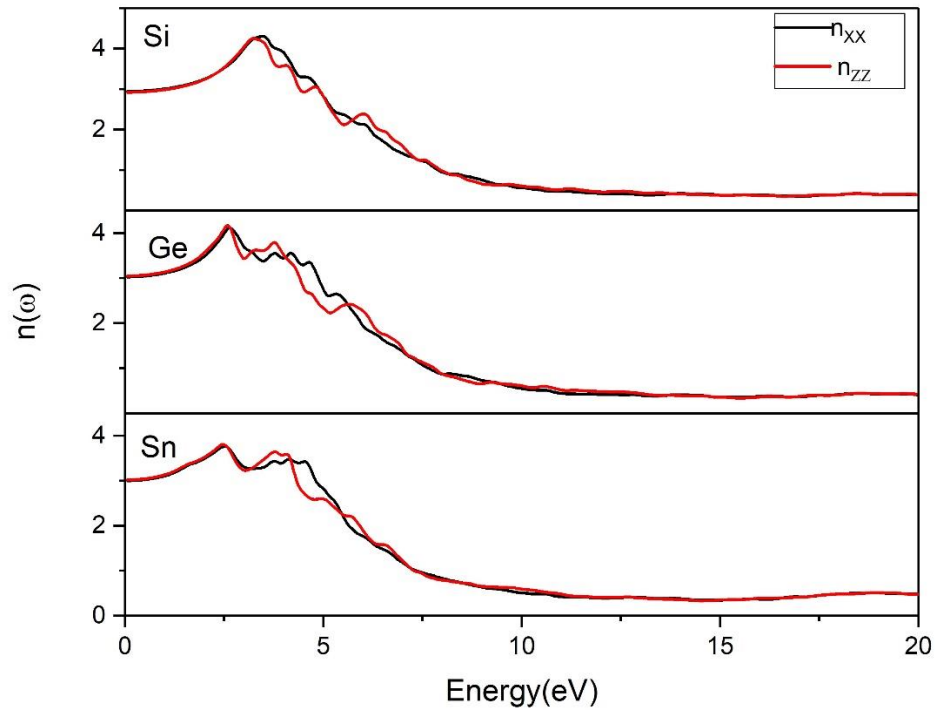


Figure III. 9: L'indice de réfraction calculé pour les chalcopyrites CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2



Figure III. 10: Rayonnements ultraviolets, visibles, et infrarouges dans le spectre électromagnétique.

La figure III. 11 présente l'indice d'extinction, pour les trois chalcopyrites étudiées par l'approche $mBJ - LDA$.

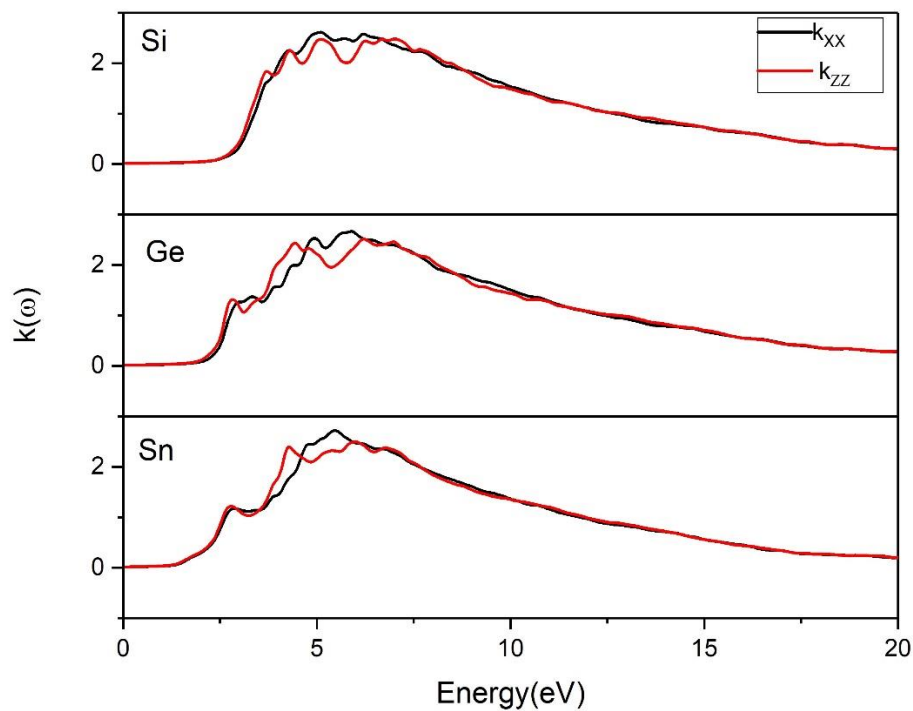


Figure III. 11: Le coefficient d'extinction calculé pour les chalcopyrites $CdSiP_2$, $CdGeP_2$ et $CdSnP_2$.

Les spectres du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des matériaux chalcopyrites étudiés sont présentés dans la *figure III. 11*. Les coefficients d'extinction observés atteignent ses valeurs maximales aux énergies 5.05, 5.90 et 5.46 eV pour les composés $CdSiP_2$, $CdGeP_2$ et $CdSnP_2$ par ordre d'apparition, c'est là où les valeurs de la partie réelle de la fonction diélectrique deviennent nulle

En utilisant l'approximation $mBJ - LDA$, on a déterminé le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons, celui-ci qualifie la lumière absorbé par un milieu donné. Les composantes spectrales selon les deux directions des coefficients d'absorption sont représentées dans la figure 12, l'analyse des courbes de cette figure montre que le coefficient d'absorption ne présente aucune absorption aux faibles énergies. Les spectres du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ présentent une bonne absorption optique, dans un large intervalle d'énergie de 1.9 à 20, 1.6 à 20 et 1.2 à 20 eV pour le $CdSiP_2$, $CdGeP_2$ et le $CdSnP_2$, respectivement, ces bandes d'absorption contiennent de nombreux pics. La valeur maximale du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ varie autour 7.5 eV, elle est d'environ $175.10^4 cm^{-1}$, correspondant une longueur d'onde $\lambda = 165.3 nm$. Ces composés ont donc une absorbance élevée dans l'ultra-violet et par conséquent ils sont des dispositifs puissants dans l'industrie

comme capteurs. Les spectres d'absorption sont assez similaires le long des axes x et z. Par conséquent, ces spectres présentés dans la figure III.12 montrent un caractère presque isotrope. Etant donné le que l'absorption élevée augmente l'efficacité de la cellule solaire, nous pouvons s'attendre à ce que les matériaux CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 soient des bons candidats pour des applications photovoltaïques.

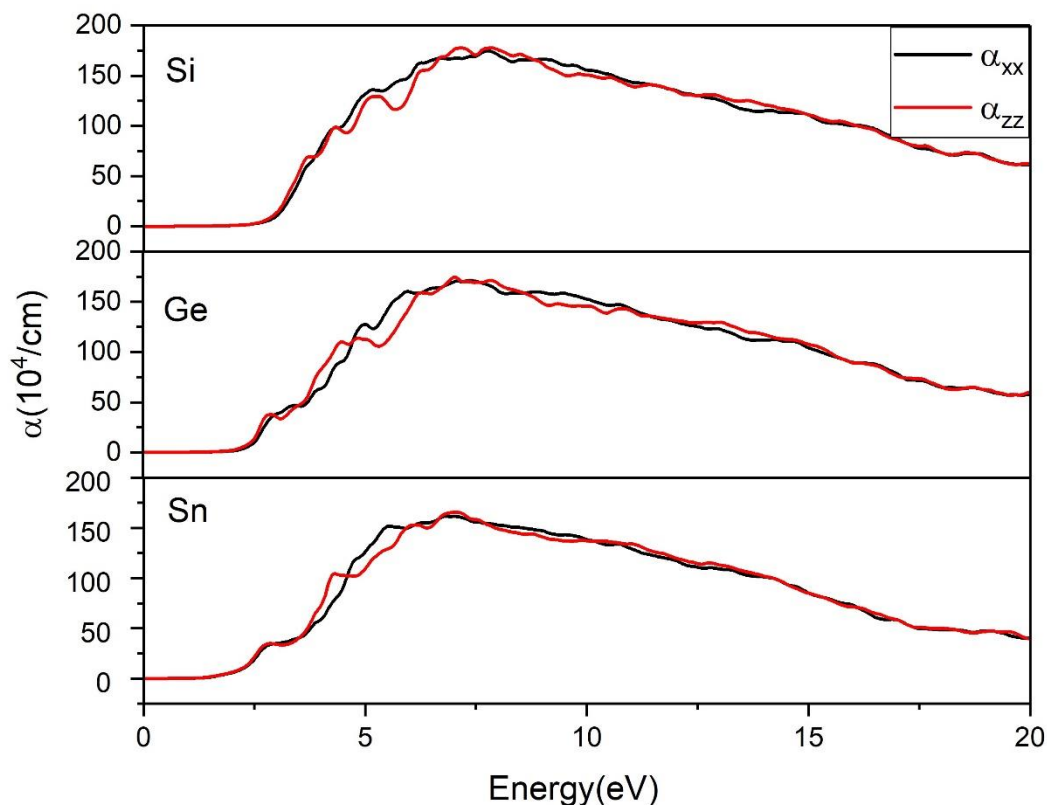


Figure III. 12: Le coefficient d'absorption calculé pour les chalcopyrites CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 .

La figure III.11 représente la conduction optique des chalcopyrites en fonction de l'énergie du photon. Il est évident que la conduction optique dépend fortement de l'énergie incidente (longueur d'onde). Elles prennent ses valeurs maximales pour une énergie photonique d'environ 4.84eV pour CdSiP_2 , 4.80eV pour CdGeP_2 et 4.69eV pour CdSnP_2 , puis diminuent et tend vers zéro, pour les grandes valeurs d'énergie.

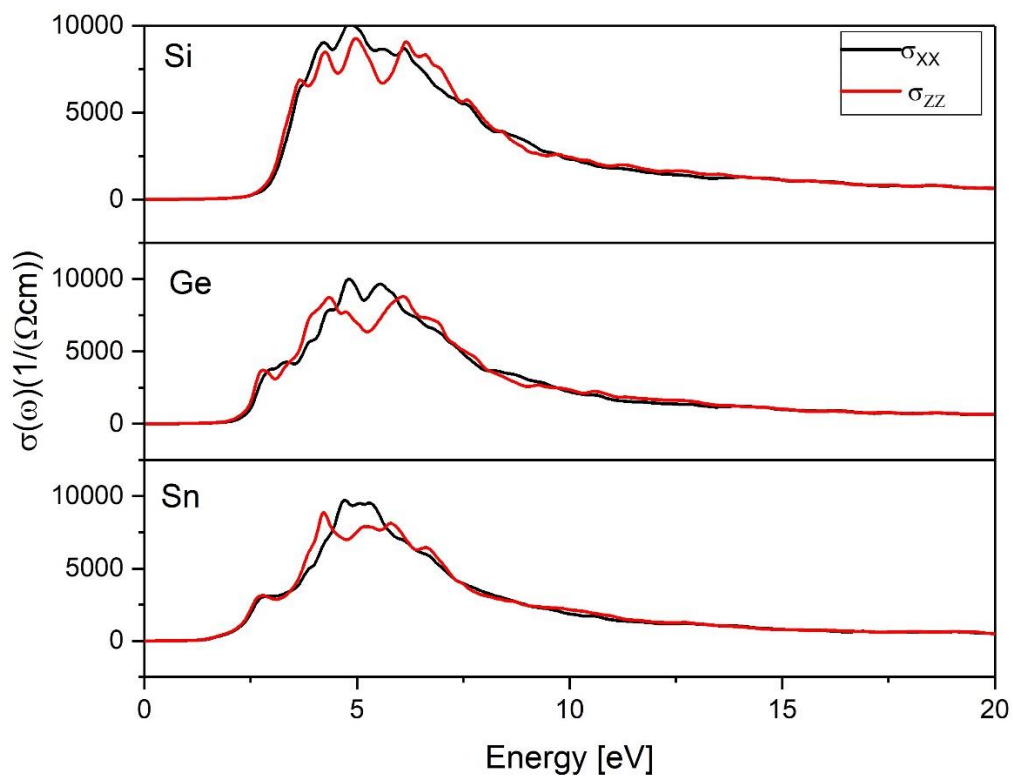


Figure III. 13: La conductivité optique calculée pour les chalcopyrites $CdSiP_2$, $CdGeP_2$ et $CdSnP_2$.

III.6 Les propriétés thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques (TE) sont des composés ont la capacité de convertir la chaleur en électricité aux moyens dispositifs de conversion thermoélectriques par effet Seebeck ou d'évacuer la chaleur pour le refroidissement des composants de la microélectronique [27], en se servant de l'effet Peltier. Le rendement des dispositifs de conversion de l'énergie qui récupère la chaleur dissipée et la convertir en énergie électrique consommable est évaluée par un paramètre adimensionnel appelé facteur de mérite (ZT), défini comme on l'a mentionné précédemment par la relation :

$$ZT = TS^2 \frac{\sigma}{\kappa} \quad (III.11)$$

Une grande valeur de ZT supérieure ou égale à un, correspond à un rendement de conversion thermoélectrique plus élevé. Ainsi, pour obtenir un dispositif thermoélectrique performant, le matériau TE utilisé pour fabriquer ce dispositif doit avoir un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés et une faible conductivité thermique simultanément. Autrement dit un matériau TE efficace implique une faible conductivité thermique et de

bonnes propriétés de transport électronique simultanément. Comme les matériaux du titre cristallisent dans la structure chalcopyrite.

On va présenter dans cette section, les variations des propriétés thermoélectriques S , σ/τ , κ_e/τ , et ZT à des températures 300K, 500K, 700K et 900K en fonction du potentiel chimique μ , il est aussi niveau de Fermi. Le temps de relaxation varie de 10^{-14} à 10^{-15} s [28], il définit τ le temps moyen entre deux collisions [29]. Il est important de noter que, dans le modèle de déplacement de la bande rigide, le potentiel chimique détermine la concentration de porteur du composé. Dans le cas d'un dopage de type n , le niveau de Fermi est déplacé vers le haut, ce qui correspond à une valeur de $\mu - \mu_0$ positif et pour le dopage de type p , le niveau de Fermi se déplace vers le bas et la valeur de $\mu - \mu_0$ correspondant est négatif [30].

Les propriétés de transport pour les matériaux chalcopyrites CdXP_2 sont calculées en utilisant le code *BoltzTrap* [28], celui-ci résout l'équation de transport semi-classique de Boltzmann en considérant que le temps de relaxation est constant. D'après l'analyse de spectre au-dessus pour les matériaux CdXP_2 ($X = \text{Si, Ge et Sn}$) à quatre températures constantes, et comme le montrent la figure III.4, On remarque qu'à 300K, les deux composés CdGeP_2 et CdSnP_2 présentent un grand S dans la région des porteurs de type p diminue avec la température. CdSiP_2 présente un S plus important que ceux des composés CdGeP_2 et CdSnP_2 . Par contre la région de type n , le coefficient de Seebeck de CdGeP_2 est plus grand que ceux des autres composés étudiés à température ambiante. On remarque aussi que les valeurs de coefficient de Seebeck diminuent avec la température à cause de l'excitation thermique des porteurs minoritaires. Le coefficient de Seebeck S pour les chalcopyrites non dopés $\mu = \mu_0$ Les valeurs positives indiquent une prédominance de trous en tant que porteurs de charge, confirmant ainsi la nature de type p de ces matériaux. On résume dans le *Tableau III. 5*, les valeurs de coefficients Seebeck maximales à température ambiante pour tous les composés CdXP_2 et selon le type de dopage, comparées avec d'autres résultats théoriques.

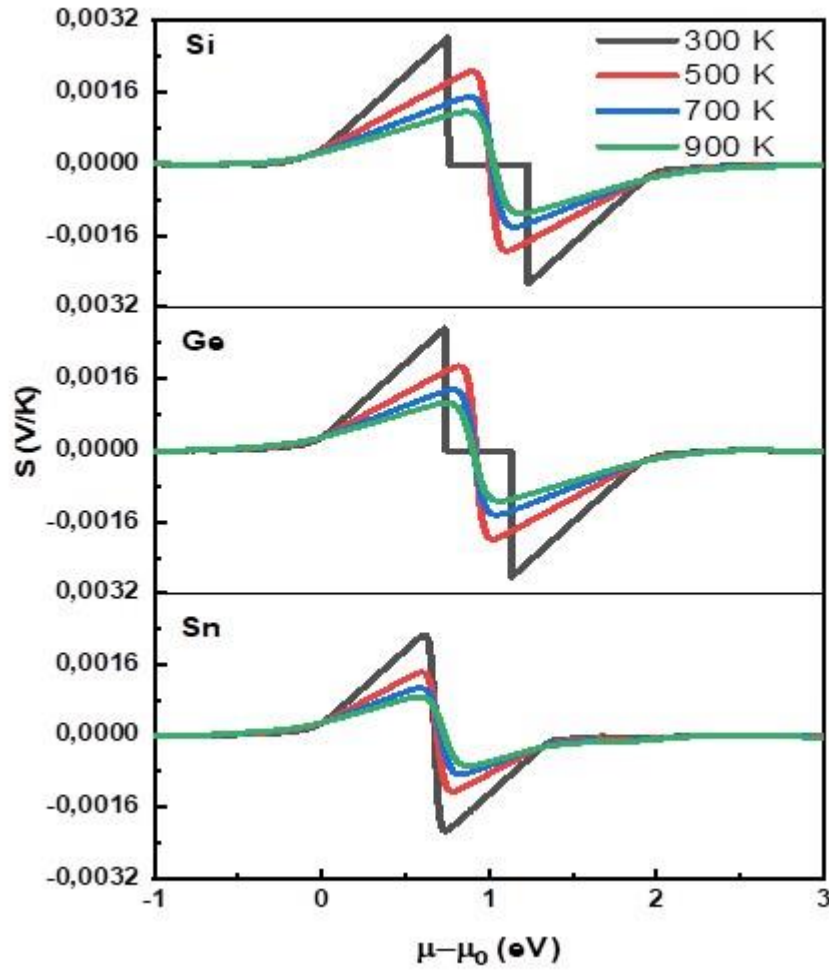


Figure III. 14: Coefficient de Seebeck des chalcopyrites CdXP_2 en fonction du potentiel chimique à 300K, 500K, 700K et 900K.

Tableau III.5: Les valeurs de S_{MAX} à température ambiante pour les deux types des porteurs pour les matériaux à structure chalcopyrite.

Tableau III 5: Les valeurs de S_{MAX} à température ambiante pour les deux types des porteurs pour les matériaux à structure chalcopyrite.

Composé	$S_{MAX}(\mu V/T)$	Type des porteurs
CdSiP ₂	2809	p
	-2640	n
CdGeP ₂	2709	p
	-2802	n
CdSnP ₂	2250	p
	-2141	n
AgGaTe ₂	873[31]	p(T=340K)
CuGaTe ₂	450[32]	p(T=400K)

La conductivité électrique σ est fonctionnelle de la mobilité des porteurs de charge, ces derniers sont dépend des impuretés et les défauts. Les électrons se déplacent dans un matériau de la région chaude vers la région froide, le courant électrique s'est produit à la suite de ce phénomène. Les matériaux doivent avoir une conductivité électrique élevée, pour avoir un bon dispositif thermoélectrique. La figure 15 montre la conductivité électrique des chalcopyrites CdXP₂ (X = Si, Ge, Sn), à 300K, 500K, 700K et 900K en fonction du potentiel chimique. Les figures révèlent que tous les matériaux ont des conductivités électriques nulles entre $\mu - \mu_0 = 0eV$ et $\mu - \mu_0 = 1.95eV$ pour CdSiP₂, de $\mu - \mu_0 = 0 eV$ à $\mu - \mu_0 = 1.88eV$ pour CdGeP₂ et de $\mu - \mu_0 = 0$ et $\mu - \mu_0 = 1.29eV$ pour CdSnP₂ que représentent les gaps énergétiques (la conductivité électrique est proportionnel à la densité d'état $DOS(E)$), par conséquent, si en s'éloignant de ces zones, les valeurs de la conductivité augmentent. Cela signifie que les matériaux présenteront de bonnes propriétés thermoélectriques au-delà de ces intervalles.

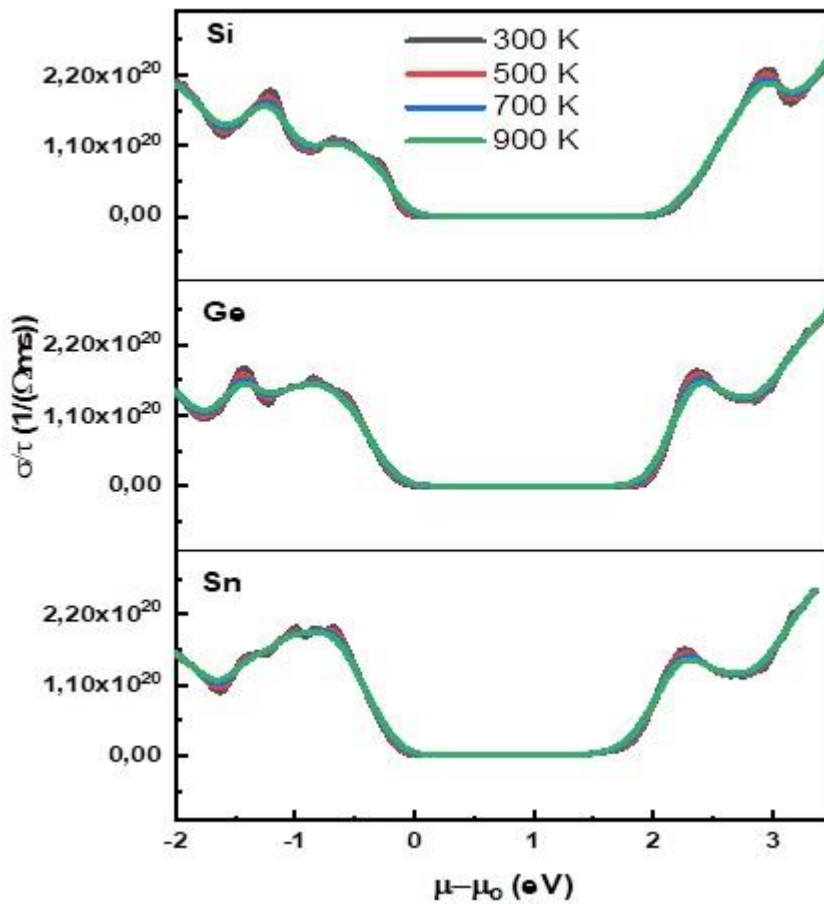


Figure III. 15: La conductivité électrique des chalcopyrites $CdXP_2$ en fonction du potentiel chimique à 300K, 500K, 700K et 900K.

Le comportement de tous les matériaux en fonction de la température est quasi équivalent et les courbes pour les différentes températures sont voisines. On remarque aussi que selon les expressions de la conductivité électrique σ dépend plutôt de la concentration de porteurs, au type de porteur et la mobilité des porteurs. D'après les deux figures III.14 et 15.III, on constate que toute augmentation en σ s'accompagne d'une diminution du coefficient de Seebeck; c'est parce que une augmentation de la conductivité signifie que les électrons se déplacent plus facilement dans le matériau, ce qui diminue la différence du potentiel électrique généré par le gradient de la température et donc le coefficient de Seebeck. Les matériaux thermoélectriques sont optimisés par la gestion de leur conductivité thermique, c'est-à-dire leur capacité à conduire la chaleur en réponse à un gradient de température.

La conductivité thermique comprend deux composantes principales : la conductivité thermique électronique κ_e , qui est responsable du transfert de chaleur par les électrons, et la conductivité thermique du réseau cristallin κ_l , qui est liée à la diffusion des vibrations du

réseau. Il est important de noter que le code *BoltzTraP* ne tient compte que de la contribution électronique. Pour qu'un matériau soit considéré comme performant en tant que matériau thermoélectrique, il doit avoir une faible conductivité thermique tout en maintenant une haute conductivité électrique. Le graphe de la figure 16 montre la variation de la conductivité thermique électronique κ_e/τ en fonction de potentiel chimique à différentes températures. Il est intéressant de noter que, quel que soit le type de dopage, les courbes de conductivité thermique électronique suivent une allure similaire à celle de la conductivité électrique, elle augmente avec la température, ce phénomène peut être interprété par la loi de Wiedemann-Franz, qui établit une proportionnalité entre la conductivité électrique (σ) et la conductivité thermique (κ) des électrons dans un matériau à des températures modérées. Il est à noter que les valeurs les plus élevées de la conductivité thermique électronique κ_e/τ sont observées dans la région de dopage intense.

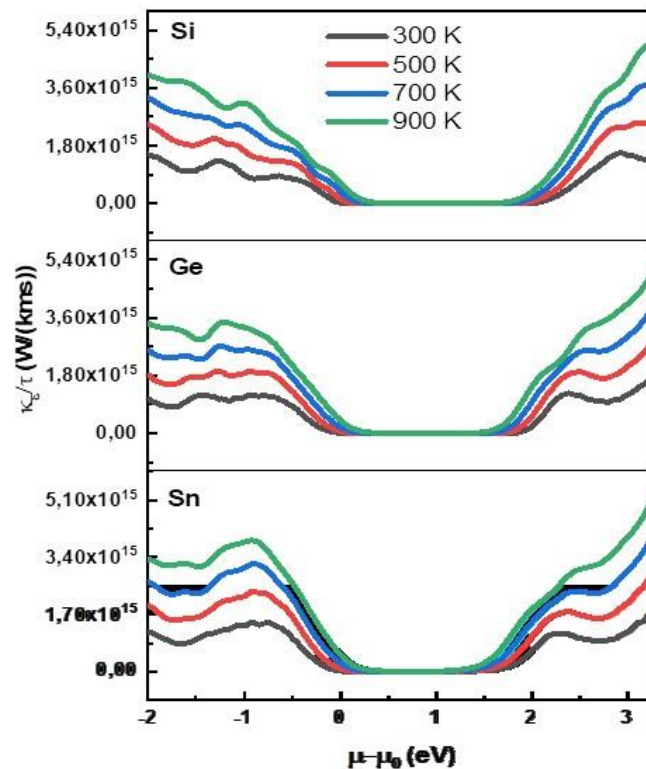


Figure III. 16: La conductivité thermique électronique des chalcopyrites $CdXP_2$ en fonction du potentiel chimique à 300K, 500K, 700K et 900K

Sur la base des valeurs du coefficient de Seebeck, et les résultats de conductivités thermique et électrique, on établit le facteur de mérite ZT , en fonction du potentiel chimique à différentes températures pour les trois chalcopyrites. Un facteur de mérite ZT de 1 ou plus

indique que le matériau est capable de convertir efficacement de la chaleur en électricité. D'après la figure 17, on observe que la valeur ZT est d'environ 1.003, 1.01 et 1.005 à température ambiante pour CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 respectivement. Ces valeurs se comparent bien avec d'autres valeurs de la figure de mérite à la température ambiante dans les études théoriques et expérimentales précédentes, telles que $\text{Ba}_3\text{MnNb}_2\text{O}_9$ [33] et Bi_2Te_3 dopé CuI-Pb ($ZT = 0.96$) [34]. On note également que les valeurs maximales du facteur de mérite ZT pour des matériaux à structure chalcopyrites sont 0.8 pour AgGaTe_2 [31], 0.937 pour BeSiP_2 [35] et 0.93 pour BeSiAs_2 [35]. On peut en conclure que ces composés conviendront parfaitement à des applications dans l'industrie du refroidissement thermoélectrique. Avec l'augmentation de la température, la quantité de ZT a diminué. Même à 900K, la figure de mérite a une portée acceptable (0.9). Ces valeurs sont attribuées au coefficient Seebeck élevé. Par conséquent, ces composés peuvent être utilisés dans des générateurs thermoélectriques.

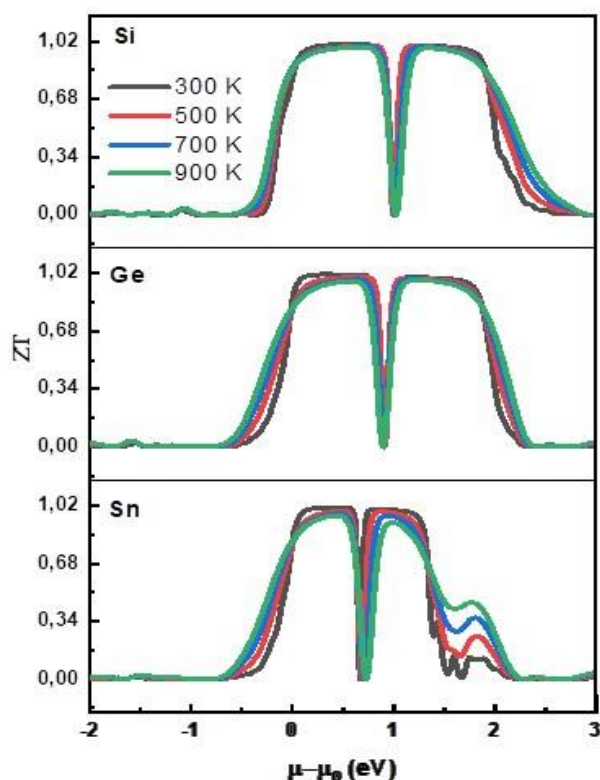


Figure III. 17: Coefficient de Seebeck des chalcopyrites CdXP_2 en fonction du potentiel chimique à 300K, 500K, 700K et 900K

III.7 Conclusion

Le chapitre III offre une étude approfondie des composés chalcopyrites, analysant leurs propriétés structurales, électroniques, optiques, et thermoélectriques, et soulignant leur pertinence dans des domaines technologiques tels que l'optoélectronique et la thermoélectricité.

Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] H. Bennacer, A. Boukortt, S. Meskine, M. Hadjab, M.I. Ziane, A. Zaoui, First principles investigation of optoelectronic properties of ZnXP_2 ($X = \text{Si, Ge}$) lattice matched with silicon for tandem solar cells applications using the mBJ exchange potential, *Optik* 159 (2018) 229-244.
- [2] A. Continenza, S. Massidda, A. Freeman, T. De Pascale, F. Meloni, M. Serra, Structural and electronic properties of narrow-gap ABC_2 chalcopyrite semiconductors, *Physical Review B* 46(16) (1992) 10070.
- [3] H. Peña-Pedraza, S. López-Rivera, J. Martin, J. Delgado, C. Power, Crystal and phonon structure of ZnSiP_2 , a II-IV- V_2 semiconducting compound, *Materials Science and Engineering: B* 177(16) (2012) 1465-1469.
- [4] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30(9) (1944) 244-247.
- [5] Landolt-Bornstein, in "Condensed Matter, Ternary Compounds, Organic Semiconductors, New Series, Group III, edited by O. Madelung, U. Rossler, and M. Schulz, Vol. 41E (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- [6] H. Hou, H. Zhu, S. Li, T. Li, L. Tian, J. Yang, Structural, dynamical and thermodynamic properties of CdXP_2 ($X = \text{Si, Ge}$) from first principles, *Indian Journal of Physics* 92 (2018) 315-323.
- [7] V. Kumar, G. Prasad, D. Chandra, Bulk modulus of ternary chalcopyrite semiconductors, *physica status solidi (b)* 186(2) (1994) K45-K48.
- [8] P. Deus, H. Schneider, A simple estimation of the bulk module of ternary chalcopyrite semiconducting compounds by means of the debye characteristic temperature, *Crystal Research and Technology* 20(6) (1985) 867-869.
- [9] M. Grundmann, *The Physics of Phonons: An Introduction Including Devices and Nanophysics*, ed: Springer, Berlin (2006).

- [10] C. Suh, K. Rajan, Combinatorial design of semiconductor chemistry for bandgap engineering: “virtual” combinatorial experimentation, *Applied surface science* 223(1-3) (2004) 148-158.
- [11] V. Shaposhnikov, A. Krivosheeva, V. Borisenko, J.-L. Lazzari, F.A. d’Avitaya, Ab initio modeling of the structural, electronic, and optical properties of $A^{II}B^{IV}C_2^V$ semiconductors, *Physical Review B* 85(20) (2012) 205201.
- [12] J. Camargo-Martínez, R. Baquero, The band gap problem: the accuracy of the Wien2k code confronted, *Revista mexicana de física* 59(5) (2013) 453-459.
- [13] F.Xiaohua, thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort–Montbéliard, France, 2016.
- [14] M.I. Ziane, Z. Bensaad, B. Labdelli, H. Bennacer, First-principles study of structural, electronic and optical properties of III-arsenide binary GaAs and InAs, and III-nitrides binary GaN and InN: Improved density-functional-theory Study, *Sensors & transducers* 27(5) (2014) 374.
- [15] N.V. Smith, Photoelectron energy spectra and the band structures of the noble metals, *Physical Review B* 3(6) (1971) 1862.
- [16] C. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished Google Scholar(<https://scholar.google.com/scholar>) (1998).
- [17] M. Cardona, Resonance phenomena, *Light Scattering in Solids II: Basic Concepts and Instrumentation* (2005) 19-178.
- [18] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, The calculation of optical properties within WIEN97, *ICTP Lecture Notes* (1998).
- [19] S. Hosseini, Optical properties of cadmium telluride in zinc-blende and wurzite structure, *Physica B: Condensed Matter* 403(10-11) (2008) 1907-1915.
- [20] D. Lee, A. Johnson, J. Zucker, C. Burrus, R. Feldman, R. Austin, High-temperature quasi-continuous operation of optically pumped CdZnTe/ZnTe multiple-quantum-well lasers at 620 nm, *IEEE photonics technology letters* 4(9) (1992) 949-951.

- [21] A. Gani, O. Cheref, M. Ghezali, M. Rabah, A. Reshak, Y. Djaballah, H. Righi, D. Rached, A. Belasri, Mechanical stability and optoelectronic behavior of BeXP₂ (X= Si and Ge) chalcopyrite, Chinese Journal of Physics 64 (2020) 174-182.
- [22] D.R. Penn, Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors, Physical review 128(5) (1962) 2093.
- [23] J. Xiao, Z. He, S. Zhu, B. Chen, G. Jiang, Hybrid functional study of structural, electronic, bonding and optical properties of CdSiP₂, Computational Materials Science 117 (2016) 472-477.
- [24] G. Murtaza, R. Khenata, A. Reshak, S. Hayat, S.B. Omran, Towards from indirect to direct band gap and optical properties of XYP₂ (X= Zn, Cd; Y= Si, Ge, Sn), Physica B: Condensed Matter 441 (2014) 94-99.
- [25] F. Chiker, B. Abbar, A. Tadjer, H. Aourag, B. Khelifa, Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of CdSiP₂ and CdGeP₂, Materials Science and Engineering: B 98(2) (2003) 81-88.
- [26] R. Gautam, P. Singh, S. Sharma, S. Kumari, A. Verma, Structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of CdSnP₂ with the application in solar cell devices, Superlattices and Microstructures 100(85) (2015) 859-871.
- [27] H. Goldsmid, A. Gray, Thermoelectric refrigeration at very low temperatures, Cryogenics 19(5) (1979) 289-292.
- [28] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, Computer Physics Communications 175(1) (2006) 67-71.
- [29] R.L. González-Romero, A. Antonelli, J.J. Meléndez, Insights into the thermoelectric properties of SnSe from ab initio calculations, Physical chemistry chemical physics 19(20) (2017) 12804-12815.
- [30] E.A. Ouraiba, C. Choquet, P. Cottier, C. Després, P. Jacoboni, Engineering of Open Learning Scenarios-The Case of Hop3x Learning Scenarios, 2010 10th IEEE International Conference on Advanced Learning Technologies, IEEE, 2010, pp. 264-268.
- [31] D. Parker, D.J. Singh, Thermoelectric properties of AgGaTe₂ and related chalcopyrite structure materials, Physical Review B 85(12) (2012) 125209.

- [32] V. Kumar Gudelli, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, N.E. Christensen, Thermoelectric properties of chalcopyrite type CuGaTe_2 and chalcostibite CuSbS_2 , *Journal of Applied Physics* 114(22) (2013).
- [33] S. Berri, First-principles studies of thermoelectric and thermodynamic properties of the complex perovskite $\text{Ba}_3\text{MnNb}_2\text{O}_9$, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 5(3) (2020) 378-384.
- [34] M.-K. Han, Y. Jin, D.-H. Lee, S.-J. Kim, Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 : CuI and the effect of its doping with Pb atoms, *Materials* 10(11) (2017) 1235.
- [35] N.S. Ziani, T. Seddik, H. Bouhani-Benziane, K. Betine, A. Belfedal, M. Sahnoun, First principles investigations of electronic and thermoelectric properties of BeSiPn_2 ($\text{Pn} = \text{P, As}$) chalcopyrite compounds, *Solid State Communications* 302 (2019) 113731.

Conclusion générale

Grâce à leurs propriétés électroniques et optiques ainsi les propriétés de transport très intéressantes, les chalcopyrites présentent un grand potentiel pour une large gamme d'applications technologiques dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique et de la thermoélectricité. Au cours de cette thèse, notre objectif principal a été de comprendre en profondeur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermo-électriques des matériaux semi-conducteurs à structure chalcopyrite CdXP_2 , en utilisant une approche de calcul quantique, cette démarche visait à permettre une modulation et une exploitation de ces propriétés pour le développement des modules thermoélectrique et les cellules solaire basés sur les chalcopyrites étudiées.

Cette recherche a permis de clarifier et d'éclaircir la valeur des calculs quantiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, en particulier en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet FP-LAPW, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en combinant de différentes approximations telles que LDA et mBJ. Il est apparu que ces simulations ab-initio étaient capables de compléter, et même de remplacer de manière intéressante, les données expérimentales. Cette méthode est réputée pour son efficacité dans la prédiction des propriétés physique des matériaux ou par rapport aux mesures expérimentales.

Les résultats de nos calculs pour les propriétés structurales de l'état fondamental, tellesque les paramètres de réseau a , c/a et u , le module de compressibilité et sa première dérivée, en utilisant l'approximation LDA, ces résultats sont en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales, ainsi qu'avec d'autres simulations théoriques. En ce qui concerne les propriétés électroniques, l'approximation modifiée de Becke Jonhson a fourni une bonne description sur la structure de bande d'énergie pour les matériaux chalcopyrites à savoir le CdSiP_2 , le CdGeP et le CdSnP_2 , où les bandes interdites sont de nature directe au point de haute symétrie Γ . Les valeurs de ces bandes interdites sont de 1.96eV, 1.91eV et 1.32eV respectivement, et ces résultats concordent de manière satisfaisante avec les données expérimentales ainsi qu'avec d'autres calculs théoriques. Quant aux propriétés optiques, notre étude se concentre sur la détermination de la fonction diélectrique tant dans sa composante imaginaire ϵ_2 que dans sa composante

Conclusion générale

réelle ϵ_1 , en se basant sur les résultats des propriétés électroniques par le biais de l'approximation mBJ.

L'objectif de cette approche était d'obtenir des données permettant de déterminer la constante diélectrique ϵ_0 et l'indice de réfraction n_0 des composés étudiés. En outre, nous avons effectué des calculs pour évaluer le coefficient d'absorption, la conductivité optique et le coefficient d'extinction pour chaque composé, en tenant compte des deux polarisations de la lumière $E \perp c$ et $E // c$. Les résultats obtenus tels que la nature du gap énergétique et la valeur élevée de l'absorbance indiquent que les chalcopyrites ternaires étudiées sont prometteurs pour être utilisés dans des dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques, notamment dans l'application de cellules solaires dans les régions visible et l'ultraviolet (UV). En fin, l'exploration des propriétés thermoélectriques, telles que le coefficient de Seebeck S , la conductivité électrique σ/τ , la conductivité thermique κ_e/τ et le facteur de mérite ZT révèle que les matériaux chalcopyrites étudiés dans ce travail de recherche pourraient présenter un fort potentiel en tant que choix favorables pour des applications thermoélectriques. Pour conclure, nous considérons que cette thèse a largement atteint son objectif. Cependant, il est important de noter que certains des résultats obtenus nécessiteront une investigation plus approfondie. La recherche expérimentale reste la meilleure approche pour valider les résultats théoriques développés au cours de cette étude.

Résumé

Notre travail présente une étude ab-initio réalisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le logiciel Wien2k par le biais des approximations LDA et mBJ. Notre travail a porté sur le calcul et l'analyse des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des composés CdXP_2 . Nos résultats en ce qui concerne les propriétés structurales indiquent que tous les composés examinés présentent une stabilité dans leur structure chalcopyrite. Les propriétés électroniques, évaluées à travers les densités d'état et les structures de bandes, nous ont permis de classer ces composés en tant que semi-conducteurs à gap énergétique directe. En outre, nos calculs des propriétés optiques ont démontré que ces composés peuvent être utilisés sur un large spectre optique, couvrant les gammes visible et l'ultraviolet. Les propriétés thermoélectriques suggèrent que ces matériaux présentent un potentiel prometteur en tant que source d'énergie à différentes températures avec un facteur de mérite élevé.

Mots clés : wien2k, DFT, propriétés physiques, matériaux thermoélectrique.

Abstract

Our work presents an ab-initio study carried out within the framework of density functional theory (DFT) using the Wien2k software via the LDA and mBJ approximations. Our work focused on the calculation and analysis of the structural, electronic, optical and thermoelectric properties of CdXP_2 compounds. Our results for the structural properties indicate that all the compounds examined exhibit stability in their chalcopyrite structure. The electronic properties, assessed through densities of state and band structures, have enabled us to classify these compounds as direct energy gap semiconductors. In addition, our calculations of the optical properties have shown that these compounds can be used over a wide optical spectrum, covering the visible and ultraviolet ranges. The thermoelectric properties suggest that these materials have promising potential as an energy source at different temperatures with a high figure of merit.

Keywords: wien2k, DFT, physical properties, thermoelectric materials.

ملخص

يقدم عملنا دراسة مبدئية ab-initio تم إجراؤها في إطار نظرية الكثافة الدالية (DFT) باستخدام برنامج Wien2k من خلال تقريبات LDA و mBJ. ركز عملنا على حساب وتحليل الخواص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية والكهروحرارية لمركبات CdXP_2 . تشير نتائجنا فيما يتعلق بالخصائص البنيوية إلى أن جميع المركبات التي تم فحصها تظهر ثباتاً في بنية الكالكوبيرايت الخاصة بها. سمحت لنا الخواص الإلكترونية، التي تم تقييمها من خلال كثافات الحالة والبنية الطاقية، بتصنيف هذه المركبات على أنها أشباه نواقل ذات فجوة طاقية مباشرة. بالإضافة إلى ذلك، أظهرت حساباتنا للخصائص الضوئية أن هذه المركبات يمكن استخدامها في مجال ضوئي واسع، يغطي المجالين المرئي والأشعة فوق البنفسجية. تشير الخصائص الكهروحرارية إلى أن هذه المواد لديها إمكانيات واعدة كمصدر للطاقة في درجات حرارة مختلفة مع معامل جدارة مرتفع.

الكلمات المفتاحية: wien2k، DFT، خصائص فيزيائية، مواد كهروحرارية