

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Etudiante M^{elle} :

AZZOUZ Ferial

Thème :

**Investigation théorique des propriétés structurales,
électroniques et thermoélectriques des composés binaires
à base cadmium.**

Soutenu le : 6/07/2021

Devant le jury

M^r LARABI Abdelkarim

Grade MCB

Président

M^r MAHI Khaled

Grade MCB

Examinateur

M^r BENABDELLAH Ghlamallah

Grade MCB

Encadreur

Année Universitaire 2020/2021

Remerciement

Je remercie Allah tout puissant de nous avoir donné la force et le courage d'établir ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement mon encadreur « Mr BENABDALLAH Ghlamalleh »,

Mes remerciements vont également aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Mes remerciements vont également à tous enseignants du département de physique.

Merci à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mon très cher Père

A ma Mère

A mes Sœurs

A toute ma Famille

*Ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de
près et qui nous ont aidés pour l'élaboration de
ce mémoire.*

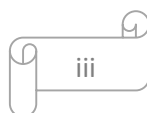
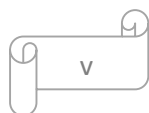


TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I Composés à base de cadmium	5
I.1 Introduction	5
I.2 Généralités sur les semi-conducteurs :	5
I.3 Structure de bandes des semi-conducteurs	5
I.3.1 Notion de gap	7
I.3.2 Niveau de Fermi	8
I.4 Différents groupes des semi-conducteurs.....	8
I.4.1 Semi-conducteurs élémentaires (ou simple).....	8
I.4.2 Semi-conducteurs composés :	9
I.5 Composés binaires à base cadmium	9
I.5.1 Généralités sur le Cadmium	9
I.5.2 Sulfure de Cadmium	11
I.5.3 Le séléniure de cadmium CdSe	13
I.5.4 Tellure de cadmium CdTe	15
I.5.5 L'oxyde de cadmium CdO	17
CHAPITRE II : Généralités sur la thermoélectricité	20
II.1 Introduction	20
II.2 Propriétés thermoélectriques	21
II.2.1 Effet de Seebeck	21
II.2.2 L'effet Peltier	22
II.2.3 L'effet Thomson.....	23
II.2.4 Relation de Kelvin	23
II.3 Applications de la thermoélectricité	24
II.3.1 Les modules thermoélectriques	24
II.3.2 Dispositifs thermoélectriques	24
II.3.3 Générateur thermoélectrique :	25
II.3.4 Réfrigérateur thermoélectrique :	26
II.4 Facteurs contrôlant zT	26
II.5 Avantages et inconvénient de la thermoélectricité	27



CHAPITRE III: Théorie de fonctionnelle de densité 29

III.1 Introduction :	29
III.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :	29
III.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer	30
III.2.2 Approximation de Hartree :	31
III.2.3 Approximation Hartree-Fock :	31
III.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	32
III.3.1 Définition	32
III.3.2 L'approche de Thomas-Fermi :	33
III.3.3 Les théorèmes de Hohenberg –Kohn	34
III.3.4 Approche de Kohn-Sham :	34
III.4 Fonctionnelle d'échange et corrélation : LDA et GGA	35
III.4.1 Approximation de la densité locale LDA :	35
III.4.2 Approximation du gradient généralisé GGA :	36
III.5 La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité :	37
III.6 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)	38
III.6.1 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)	38
III.6.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)	41
III.7 Le code <i>WIEN2k</i>	42
III.8 Conclusion	43

CHAPITRE IV : Résultats et discussions 45

IV.1 Introduction :	45
IV.2 Détails de calcul	45
IV.3 Calculs de test de convergence	46
IV.4 Propriétés structurales	48
IV.5 Les propriétés électroniques	52
IV.5.1 Structure de bandes	52
IV.5.2 Densité d'états (DOS)	55
IV.6 Les propriétés thermoélectriques	57
IV.7 Conclusion	62

BIBLIOGRAPHIE 64

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Structure de bande dans les semi-conducteurs (cas du silicium).	6
Figure I-2: Notion de gap direct et gap indirect de semi-conducteur	7
Figure I-3: Structure en bandes d'énergie des matériaux.	8
Figure I-4: Maille Wurtzite.....	11
Figure I-5: Maille zinc blende	11
Figure I-6: Structure hexagonale de CdSe.....	14
Figure I-7: Première zone de Brillouin d'un réseau blende de zinc.....	16
Figure I-8: Structure Rocksalt de CdO	17
Figure II-1: Schéma explicatif d'un thermocouple dans le cas où : $SB-SA > 0$	21
Figure II-2: Schéma illustrant l'effet Peltier.....	22
Figure II-3: Schéma illustrant l'effet Thomson.....	23
Figure II-4 : Schéma d'un module thermoélectrique	24
Figure II-5 : Conversion d'énergie par effet thermoélectrique	25
Figure III-1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	38
Figure III-2: Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimension	39
Figure III-3: Potentiel « Muffin-Tin»	39
Figure IV-1: La variation de l'énergie totale en fonction de nombres des points k.....	47
Figure IV-2: Variation de l'énergie totale en fonction de rk_{max}	47
Figure IV-3: Variation de l'énergie totale en fonction des R_{mt}	47
Figure IV-4: La variation de l'énergie totale vs volume de CdS CdSe CdTe.....	50
Figure IV-5- Structures de bandes des CdS CdSe CdTe structure zincblende	53
Figure IV-6 - Structures de bandes de CdS CdSe CdTe structure hexagonale	54
Figure IV-7 Densité d'états partielle de CdS, CdSe et CdTe structure zinc blende	56
Figure IV-8 la Variation de la conductivité électronique vs potentiel chimique	58
Figure IV-9 la Variation de la conductivité électronique vs température	59
Figure IV-10 la Variation de la conductivité thermique k_e vs température	59
Figure IV-11 la Variation du coefficient de Seebeck vs température.....	61
Figure IV-12 la Variation du facteur de mérite vs température	61

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: Eléments chimiques du tableau Mendeleïev des colonnes II et VI.	9
Tableau I-2: Propriétés physico-chimiques du cadmium	10
Tableau I-3: Les valeurs des paramètres de la maille pour la structure hexagonale et cubique du CdS obtenues sous différentes conditions de dépôt.....	12
Tableau I-4: Quelques propriétés physiques de Sulfure de Cadmium à 300 °C	13
Tableau I-5 : Quelques paramètres de la maille élémentaire de CdSe	14
Tableau I-6: Les valeurs des grandeurs cristallographiques et énergétiques.	15
Tableau I-7: Principales propriétés électroniques du CdTe.....	16
Tableau IV-1: Paramètres d'entrer pour le code de Wien2k	48
Tableau IV-2 : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés (CdS CdSe CdTe) dans les phases zinc blende, wurtzite and rocksalt. 51	
Tableau IV-3 : L'énergie de gap direct ($\Gamma - \Gamma$) (en eV) de CdS, CdSe et CdTe	55

NOMENCLATURE

ρ	Résistivité des semi-conducteurs	$[\Omega cm]$
a	Distance interatomique	$[m]$
N	Nombre d'atomes	
k	Vecteur d'onde	$[\mu m]$
α et β	Coefficients de Varshini sont définis par l'ajustement (fittage).	
Π_{AB}	Coefficient de Peltier du matériau	
S_{AB}	Coefficient de Seebeck	
Q	Flux	$[w]$
τ	Coefficient de Thomson	
T	Température	$[k]$
H	L'opérateur de l'Hamiltonien	
Ψ	La fonction d'onde	
E	L'énergie de l'état fondamental	

TABLE DES ABRIVIATIONS

Cd	Cadmium	Cadmium
CdS	Sulfure de cadmium	Cadmium sulphide
CdTe	Tellurure de cadmium	Cadmium telluride
CdSe	Sélénure de cadmium	Cadmium selenide
CdO	Oxyde de cadmium	Cadmium oxide
BV	Bande de valence	Valence band
BC	Bande de conduction	Conduction band
ZB	Zone de Brillouin	Brillouin area
<i>eV</i>	Electron-volt	Electron-volt
Si	Silicium	Silicon
Ge	Germanium	Germanium
CaS	Sulfure calcium	Calcium sulphide
CaSe	Sélénure de calcium	Calcium selenide
CFC	Structure cubique à faces centrées	Face-centered cubic structure
ITO	Oxyde d'indium étain	Indium tin oxide
PC	Polycarbonate	Polycarbonate
PET	Poly-éthylène-téréphtalate	Poly-ethylene-terephtalate
DRX	Diffraction des rayons X	X-ray diffractions
zb	Zinc blende	Zinc blende
<i>E_g</i>	Energie de gap	Gap energie
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité	Functional theory of density
LDA	Approximation de densité locale	Local density approximation
GGA	Approximation de gradient généralisée	Generalized gradient approximation

**INTRODUCTION
GENERALE**

INTRODUCTION GENERALE

Avec le développement de la société humaine, les sources d'énergie basées sur des ressources fossiles s'épuisent lentement et nous ne sommes plus très loin d'un seuil critique qui nous impose de déclencher les recherches pour l'adoption massive de sources d'énergies alternatives, ainsi le problème de pollution de l'environnement dû à l'utilisation extensive des matières fossiles comme source d'énergie, oblige les chercheurs à trouver d'autres sources durables sans déprédation de l'environnement plus fiable et plus performant. L'énergie solaire, notamment les cellules photovoltaïques, est un projet en cours de réalisation en grande échelle dans le monde entier pour remplacer les sources fossiles. La technologie des cellules photovoltaïques a été développée depuis le début des travaux de Becquerel en 1839.

La quasi-totalité des cellules solaires dans le monde sont basés sur des jonctions p-n, et la plus grande partie faite uniquement de silicium, étant un semi-conducteur à gap indirect, l'absorption de lumière du silicium est assez faible par conséquent le rendement de conversion est faible. Les cellules solaires peuvent être aussi fabriquées par les composés semi-conducteurs III-V tels que GaAs ou de composés II-VI tels que les composés à base de zinc Zn et à base de cadmium Cd. Parmi ces matériaux, le CdTe est le plus attractif en raison de certain nombre d'avantages tel que la bande interdite optimale pour les cellules photovoltaïques et le coefficient d'absorption élevé de la lumière blanche. Par conséquent, le CdTe est l'un des matériaux photovoltaïques les plus prometteurs disponibles pour une utilisation dans des cellules solaires [1] à haut rendement et à faible coût.

Les cellules solaires CdTe sont instable en raison de vieillissement des dopants dans les films de CdTe et les monocristaux massifs [2]. En outre, il est également difficile de fabriquer des jonctions p-n performantes. Pour cette raison, la cellule solaire a été proposée en hétérojonction CdS/CdTe. La simulation numérique montre que cette cellule a un rendement de conversion aussi élevé que 29% [3].

Actuellement, le processus de développement des cellules solaires à base de Cd est transféré de laboratoire à la fabrication de cellules à grande échelle. Des modules sont en cours de développement dans le monde entier afin de fabriquer des cellules photovoltaïques commerciales à base de Cd[1].

Une autre source d'énergie est actuellement l'objet de nombreuses recherches scientifiques [4], c'est la thermoélectricité, ou la conversion d'énergie à partir de la chaleur, qui fait une partie de ces nouvelles sources d'énergies renouvelables. De nos jours, la majorité des dispositifs thermoélectriques existants concernent des modules réalisés à partir de matériaux à base de Bi_2Te_3 solide et de ses dérivés. Les coûts de fabrication des modules thermoélectriques restent actuellement relativement élevés à cause notamment de volumes de production trop bas et de rendement limité. En effet, le développement de modules thermoélectriques à base de couches minces a attiré l'attention du monde industriel et de la recherche.

L'objectif de notre travail porte sur l'étude des propriétés physiques des composés à base cadmium à l'aide des méthodes de calcul *ab initio*, afin d'exploiter leurs propriétés dans le domaine des énergies renouvelables. Ce mémoire est structuré en quatre chapitres, le premier chapitre présente une recherche bibliographique détaillée sur les composés semi-conducteurs II-VI, dans le deuxième chapitre, nous présentons les effets thermoélectriques et les coefficients de transports. Le troisième chapitre est consacré à la présentation du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les différentes approximations utilisées dans cette théorie, et finalement le quatrième chapitre, nous exposons les résultats obtenus des propriétés physiques et thermoélectriques pour les composés binaires (CdS, CdSe et CdTe), ce chapitre est achevé par une conclusion générale.

CHAPITRE I :

Composés à base de cadmium

CHAPITRE I Composés à base de cadmium

I.1 Introduction

Les composés semi-conducteurs II-VI sont des matériaux composés d'éléments de la colonne II et de la colonne VI du tableau périodique de Mendeleïev. Parmi tous les composés possibles, les composés les plus courants sont les composés à base de cadmium et de zinc. Dans ce chapitre nous allons explorer de façon générale les différentes propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs de la famille II-VI avec une attention particulière aux composés binaires à base cadmium tel que : Sulfure de cadmium (CdS), tellure de cadmium (CdTe) et le sélénure de cadmium (CdSe) et l'oxyde de cadmium (CdO),

I.2 Généralités sur les semi-conducteurs :

La classe des matériaux semi-conducteurs se situe entre les métaux (conducteurs) et les isolants (non conducteurs). La résistivité électrique ρ des semi-conducteurs varie de 10^{-3} à $10^4 \Omega cm$. Les électrons libres et les trous mobiles (lacune) sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique. Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé) par des impuretés.

- Semi-conducteurs intrinsèques comme le silicium pour leur résistivité est de l'ordre de $\rho \approx 10^3 \Omega cm$;
- Semi-conducteur extrinsèque comme le silicium est dopé d'après leur résistivité par le bore où le phosphore leur est de l'ordre de $10^{-2} \Omega cm$.

I.3 Structure de bandes des semi-conducteurs

Dans un atome isolé, les électrons occupent des niveaux discrets d'énergie. Lorsque deux atomes se rapprochent pour construire une molécule, les niveaux d'énergie sont dédoublés. Dans le cas de plusieurs atomes, cas des cristaux ou des particules à caractère massif, la dégénérescence des niveaux d'énergie forme des bandes d'énergie.

Pour les semi-conducteurs, la structure de bande d'énergie est formée par deux bandes d'énergie permises et une bande interdite, la dernière bande totalement remplie nommée « bande de valence », et la bande d'énergie permise qui la suit est nommée « la bande de conduction ». L'énergie qui sépare la bande de valence (BV) de la bande de conduction (BC) nommée « bande interdite » sa largeur connue sous le nom « le gap ».

La **figure I-1** présente la formation des bandes en fonction de la distance interatomique pour le semi-conducteur de silicium, lorsque la distance interatomique a diminue les niveaux d'énergie atomiques correspondants les électrons de valence $3s^23p^2$ de silicium (pour un atome isolé), se couplent pour former $4N$ états électroniques dans la bande de valence et $4N$ états électroniques dans la bande de conduction (N est le nombre d'atomes).

En effet, lorsque la distance diminue les états s donnent naissance à N états liants occupés par N électrons et N états anti liants occupés par N électrons et les états p donnent naissance à $3N$ états liants occupés par $2N$ électrons et $3N$ états anti liants vides [5,6]. Dans le cas de silicium massif (cristal), la distance a_0 correspond au paramètre de maille à l'équilibre. À cette distance les deux bandes (BC) et (BV) sont séparées par une bande interdite de largeur E_g .

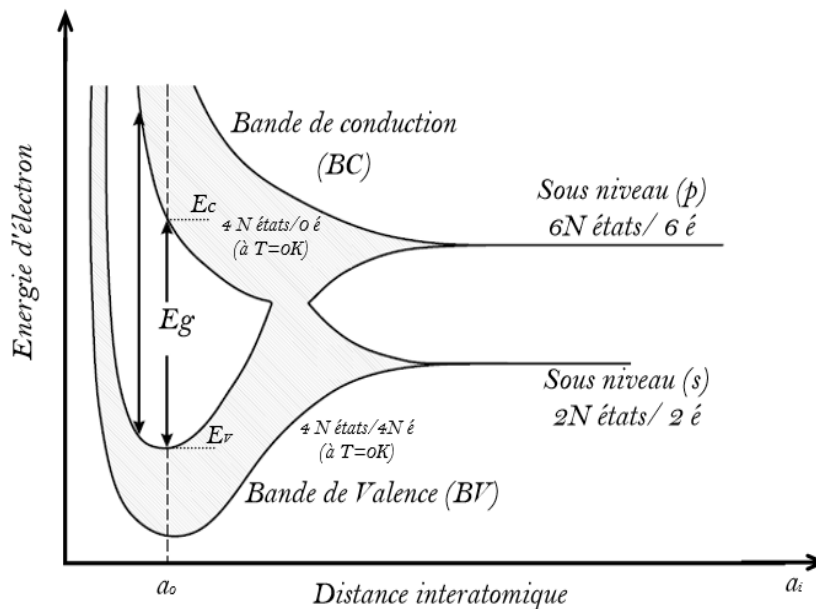


Figure I-1 : Structure de bande dans les semi-conducteurs (cas du silicium).

A température zéro absolu (0K), la bande supérieure (bande de conduction) est vide et la bande inférieure (bande de valence) est complètement pleine. Cette condition est réalisée pour les éléments de la colonne IV tel que le silicium et le germanium. Il est bien clair que le nombre d'électrons périphériques (4é) est égal à la moitié du nombre d'états disponibles (8 états). Cette condition peut être réalisée aussi pour les semi-conducteurs composés binaires, ternaires ou même quaternaires [5,6].

I.3.1 Notion de gap

La largeur de la bande interdite est définie comme la différence entre le haut de la bande de valence E_V et le bas de la bande de conduction E_C :

$$E_g = E_C - E_V \quad (\text{I-1})$$

Le gap peut être directe ou indirect (**figure I-2**) , on dit que le gap est direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même point (même vecteur d'onde k) dans la zone de Brillouin et dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect, le minimum de la bande conduction et le maximum de la bande de valence dans ne se trouvent pas à la même point de haute symétrie de la zone de Brillouin.

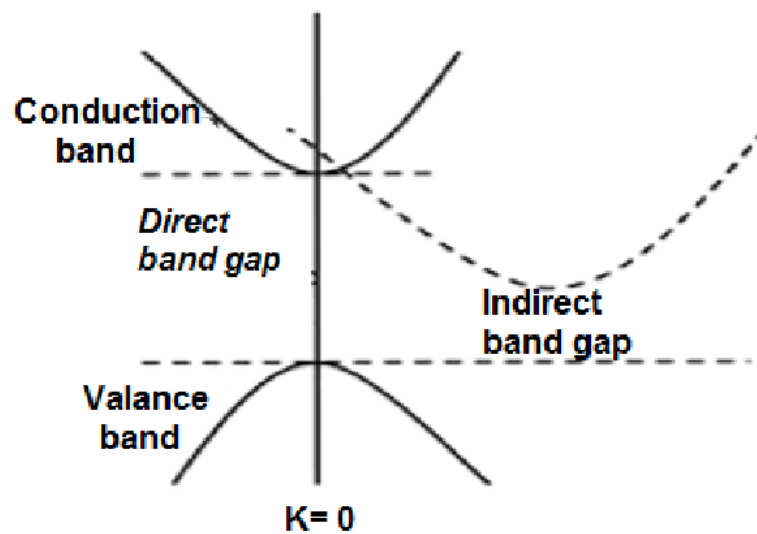


Figure I-2: Notion de gap direct et gap indirect de semi-conducteur

Pour les cas des semi-conducteurs, la largeur de la bande interdite E_g est faible ($< 6 \text{ eV}$), comme le silicium $E_g = 1.1 \text{ eV}$ et le germanium $E_g = 0.7 \text{ eV}$ [6]. La **figure I-3** ci-dessous explicite schématiquement la structure de bandes des trois classes des matériaux (les métaux, les semi-conducteurs et les isolants). Le gap énergétique détermine principalement les propriétés électroniques et optiques du semi-conducteur, par ce que les transitions entre la bande de valence et la bande de conduction seront alors le plus souvent radiatives.

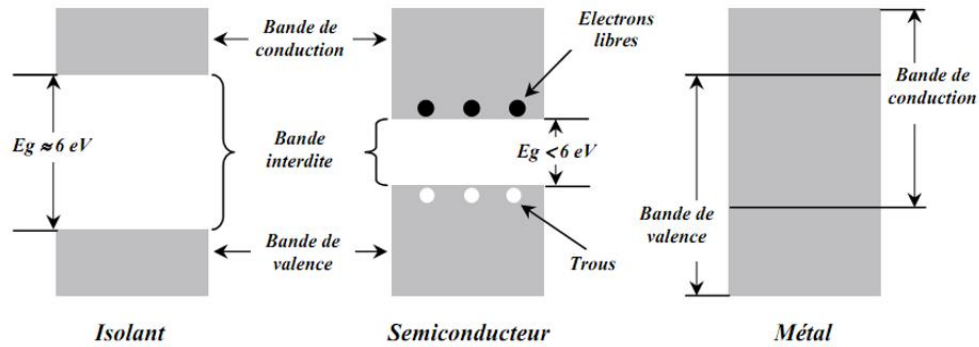


Figure I-3: Structure en bandes d'énergie des matériaux ; Isolants, Semi-conducteurs et Métaux.

La largeur de la bande interdite (gap) diminue lorsque la température augmente. Varshini [7] a proposé une formule empirique qui donne le gap énergétique en fonction de la température selon l'expression suivante :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (\text{I-2})$$

Ou α et β sont les coefficients de Varshini, définies par l'ajustement (fittage).

I.3.2 Niveau de Fermi

Dès que la température s'élève, certains électrons du bas niveau de la bande de valence passent à la bande de conduction laissant un trou derrière. Le niveau de Fermi a pour valeur comme suit :

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} = E_V + \frac{E_g}{2} \quad (\text{I-3})$$

Pour un semi-conducteur intrinsèque (pure) et à la température ambiante, les porteurs de charge (électrons-trous) ont la même densité mais elle reste toujours relativement très faible en comparant à celle des conducteurs.

I.4 Différents groupes des semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs sont parmi les matériaux les plus utilisés pour la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Les semi-conducteurs sont groupés selon leur composition chimique :

I.4.1 Semi-conducteurs élémentaires (ou simple)

Il est constitué d'un seul élément qui appartient tous au groupe IV du tableau périodique, tels que le silicium (Si), le germanium (Ge), matériaux pur sans défaut de

structure ou ponctuelle. Le comportement électronique de ce type de semi-conducteur dépend de sa structure cristalline.

I.4.2 Semi-conducteurs composés :

Il existe également des semi-conducteurs constitués de plusieurs espèces chimiques différentes comme les composés binaires, ternaires, quaternaires.

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés dont la maille élémentaire est constituée par deux éléments inorganiques distincts, un élément de la colonne II de tableau périodique en tant que cations et un autre élément de la colonne VI comme des anions tels que (CdTe, CdS, CdSe et CdO). Q

La plupart des composés II-VI cristallisent dans la structure zinc-blende ou wurtzite, ils présentent un grand intérêt pour la fabrication des dispositifs électroluminescents grâce à la largeur de leur bande interdite, ils peuvent émettre de la lumière visible avec des rendements d'émission importants [1,8–12]. Les composés II-VI ayant un caractère ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre l'élément de group VI, qui est très électronégatif (anion), et l'élément II (cation) par conséquent, la liaison II-VI est donc iono-covalente. Les propriétés optiques de ces composés leurs confèrent diverses applications potentielles dans plusieurs domaines, tel que le photovoltaïque [1].

Colonne <i>I</i>	Colonne <i>II</i>	Colonne <i>III</i>	Colonne <i>VI</i>	Colonne <i>V</i>	Colonne <i>VI</i>	Colonne <i>VII</i>
³ Li	⁴ Be	⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F
¹¹ Na	¹² Mg	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl
²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br
⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I
⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At

Tableau I-1: Eléments chimiques du tableau Mendeleïev des colonnes II et VI.

I.5 Composés binaires à base cadmium

I.5.1 Généralités sur le Cadmium

Le cadmium a été découvert par le chimiste allemand Friedrich Stromeyer en 1817 puis il a été abondamment utilisé dans plusieurs industries [13,14]. Il est un élément naturellement présent dans certains minerais notamment le zinc sous forme d'impureté [14,15]. Le cadmium (Cd) est un métal ductile, blanc argenté avec des teintes de bleu, lustré,

dont le point de fusion est de 321 °C et le point d'ébullition de 765 °C [13]. Il est classé dans le sous-groupe II_B de la série des métaux de transition du tableau périodique des éléments.

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est remplacé par le zinc métallique en solution : il est donc plus noble que le zinc. Il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre CdO, insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. Il réagit avec les acides et les bases. Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds [10,16].

À l'échelle mondiale, il y a cinq grands domaines d'utilisation du cadmium : les piles Ni-Cd (qui représentent près de 50 % de la consommation mondiale de cadmium), les enduits (20 %), les pigments (18 %), les stabilisants dans les plastiques et les produits synthétiques (6 %) et les alliages (6 %) [14]. On retrouve également de petites quantités de cadmium dans les tubes-images de téléviseurs, les fils de téléphone et de trolley, les radiateurs d'automobile, les barres de commande et les blindages de réacteurs nucléaires, les huiles moteur et les agents de vulcanisation du caoutchouc, la fabrication de métaux d'apport pour la soudure, d'alliages, de produits chimiques et de pigments [14].

Caractère	Valeurs
Symbole chimique	Cd
Nombre atomique	48
Masse atomique	112,411
Nombre d'oxydation	+2
Conductivité thermique	96,8 $\text{wm}^{-1}\text{k}^{-1}$
Densité	8,650 g/cm^3 (293 K)
État physique à 20°C	Solide
Point de fusion	321,07 °C
Point d'ébullition	767 °C
Température critique	2687 °C
Tension de vapeur	0,013 Pa à 18 °C

Tableau I-2: Propriétés physico-chimiques du cadmium

I.5.2 Sulfure de Cadmium

I.5.2.1 Structure cristalline de CdS

Le sulfure de cadmium est un semi-conducteur peut cristalliser dans deux types de structures[1,11]:

- La structure hexagonale de la wurtzite (**figure I-4**).
- La structure cubique zinc blende de la sphalérite (**figure I-5**) ;

Les deux structures sont caractérisées par la disposition tétraédrique des atomes. La structure du type blende est une structure cubique à faces centrées (cfc) dont la maille conventionnelle contient 4 cations de Cd et 4 anions S. Chaque substance d'un composant est entourée de quatre atomes d'un autre composant à des distances égales. Cet ensemble définit un tétraèdre régulier dont les atomes occupent des sommets.

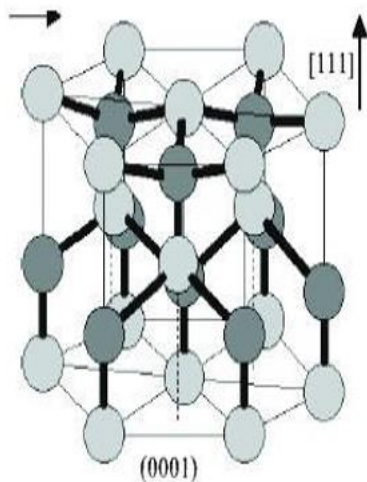


Figure I-4: Maille Wurtzite

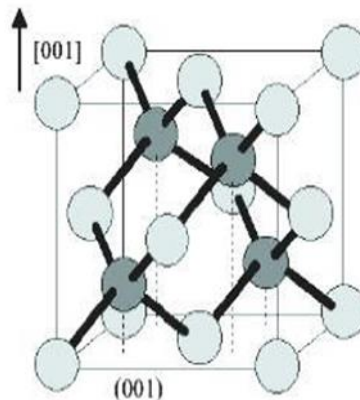


Figure I-5: Maille zinc blende

La phase cubique a été découverte en utilisant de faibles concentrations de Cd dans un milieu basique de $pH = 11,5$ contenant des ions d'ammonium et l'ammoniac avec une concentration 300 fois supérieure à celle du cadmium [10,17]. Le film CdS est déposé sur un substrat de (ITO/verre) pour observer une texture préférentielle de CdS cubique (111) [18].

Le type du substrat joue un rôle important au cours de la croissance des films minces du CdS. Des films de CdS ont été déposés par bain chimique sur le verre, le polycarbonate (PC), le poly-éthylène-téréphtalate (PET) et sur le silicium [19]. Le film CdS sur verre présente une structure hexagonale avec une orientation préférentielle (002), mais lorsqu'il est déposé sur un substrat (PC) ou (PET), cette orientation préférentielle diminuera ou disparaîtra. Par

rapport au film CdS sur PC ou PET, le film CdS sur substrat en verre ou Si a une meilleure cristallinité.

Les paramètres de la maille d'un semi-conducteur sont généralement mesurés par la diffraction des rayons X (DRX). Le **tableau I-3** donne les valeurs des paramètres de la maille rapportée par plusieurs auteurs pour la structure hexagonale et la structure cubique.

Structure	a (Å)	c (Å)	Références
Cubique (zb)	5.833	--	[12]
	5.811	--	[20]
Hexagonale	4.058	6.518	[12]
	4.1367	6.7161	[11]
	4.158	6.504	[8]
	4.135	6.704	[9]
	4.168	6.720	[21]

Tableau I-3: Les valeurs des paramètres de la maille pour la structure hexagonale et cubique du CdS obtenues sous différentes conditions de dépôt.

I.5.2.2 Propriétés électroniques du CdS

Le sulfure de cadmium CdS est un semi-conducteur à gap direct avec une énergie de gap $E_g = 2,5 \text{ eV}$ [1,11]. La bande de valence du CdS est essentiellement constituée de la couche p du sulfure (configuration [Ne] $.3s^2.3p^6$) et de deux électrons de la couche s du cadmium (configuration [Kr] $4d^{10}.5s^2$). La bande de conduction provient de l'orbital vide du cadmium. La structure cristalline et la structure électronique du CdS lui donne des propriétés spécifiques dont certaines sont regroupées dans le **tableau I-4**.

I.5.2.3 Applications du CdS

Le sulfure de cadmium (CdS) est le matériau le plus utilisé en optoélectronique due à sa bonne transparence optique. Il est employé en couche mince dans divers dispositifs.

Le CdS est utilisé principalement dans les pigments, notamment les pigments fluorescents (couleur de projection TVs et les matériaux d'écran laser), comme colorant pour les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques, les verres et les émaux (décorations). Il

est également utilisé dans l'industrie électronique (transistors à effet de champ), dans le domaine de l'optoélectronique [1] :

- ❖ Diodes luminescentes ;
- ❖ Détecteurs optiques ;
- ❖ filtres optiques ;
- ❖ Fabrication des cellules photoélectriques ;
- ❖ Détecteurs nucléaires de rayonnement.

Propriétés	Structure de CdS	
	Zinc-blende	Wurtzite
Densité (g/cm ⁻³)	4.87	4.82
Phase stable		×
Gap Eg (e V)	2.50	2.50
Point de fusion (°C)		1750
Indice de réfraction		2.506, 2.529
Constante diélectrique statique $\epsilon_{(0)}$		9.3
Constante diélectrique optique $\epsilon_{(\infty)}$		6.3
Masse effective de l'électron m^*_e		0.19 m_0
Masse effective du trou m^*_h		0.8 m_0
Rayon de Bohr (nm)		3

Tableau I-4: Quelques propriétés physiques de Sulfure de Cadmium à 300 k

I.5.3 Le séléniure de cadmium CdSe

I.5.3.1 Structure cristalline de CdSe

Le composé CdSe est un semi-conducteur cristallise en deux structures : une structure hexagonale la plus stable (groupe d'espace P63mc) avec des paramètres de réseau $a = b = 4.299 \text{ \AA}$ et $c = 7.010 \text{ \AA}$. et la deuxième structure cubique de type zinc blende (groupe d'espace F-43m) avec $a = 6.077 \text{ \AA}$. [11]

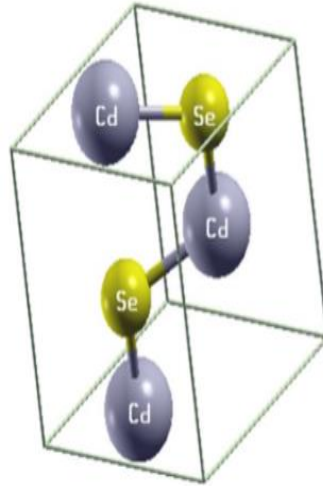


Figure I-6: structure hexagonale de CdSe

Le tableau ci-dessus rassemble l'énergie du gap et les paramètres de la maille élémentaire de CdSe[11].

Paramètre	Valeur
Le gap de CdSe cubique (ev)	1.90
Le gap de CdSe hexagonal (ev)	1.83
Paramètre de la maille cubique (Å°)	6.05
Paramètre de la maille hexagonal a (Å°)	4.29
Paramètre de la mail hexagonal c (Å°)	7.01

Tableau I-5 : Quelques paramètres de la maille élémentaire et valeur de gap de CdSe

I.5.3.2 Structure électronique de CdSe

L'atome de cadmium a deux électrons de valence sur l'orbitale s (Cd: $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$) et l'atome de sélénium possède six électrons de valence sur les orbitales s et p (Se: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$). Par conséquent, la bande de valence et la bande de conduction de composé CdSe sont essentiellement formées par la contribution de l'orbite p du sélénium et de l'orbitale s du cadmium. La structure de bande montre que le composé CdSe est semi-conducteur a gap direct avec une énergie de gap 1.75eV[11].

I.5.3.3 Applications du CdSe

Le CdSe est considéré comme un excellent candidat dans la technologie des dispositifs optiques, les mémoires optiques à conducteurs transparents haute densité, les dispositifs laser, les photodétecteurs, les capteurs photoélectriques, les cellules solaires. Il peut également être utilisé comme marquage biologique et dans des dispositifs spintroniques. Le CdSe est transparent au rayonnement infrarouge, il est utilisé parfois dans la fabrication de photorésistances et en couches minces pour les instruments utilisant la lumière infrarouge. Ce matériau est également très luminescent [1].

I.5.4 Tellure de cadmium CdTe

I.5.4.1 Structure cristalline du CdTe

Le CdTe est un composé de la famille (II-VI), il est formé d'un élément métallique, le cadmium et d'un élément semi-métallique. Le CdTe peut cristalliser dans deux structures différentes : la structure zinc blende et la structure hexagonale «Würtzite». La structure cubique est la plus stable dans les conditions normales de température et de pression [22]. Dans certaines conditions, on peut assister à des transitions de l'une à l'autre structure ou à l'existence les deux structures en même temps [23]. Le **tableau I-6 et I-7** résume quelques propriétés cristallographiques et énergétiques et électronique de CdTe [24].

Grandeur	Valeur
Groupe d'espace	$F\bar{4}_3m$
Paramètre de maille de la structure CFC	$a=6,481\text{Å}$
Longueur de liaison (Cd-Te la plus courte)	$L=2,806\text{Å}$
Plan de clivage	(011)
Nombre de molécules CdTe par cellule	4
Numéro atomique de Cd	$Z_{Cd}=48$
Masse atomique de Cd	$M_{Cd}=112,4\text{ g/mol}$
Energie de migration d'atome de Cd	$H_{Cd}= 5,6\text{ eV}$
Numéro atomique de Te	$Z_{Te}= 52$
Masse atomique de Te	$M_{Te}= 127,6\text{ g/mo}$
Energie de migration d'atome de Te	$H_{Te}= 7,8\text{ eV}$

Tableau I-6: Les valeurs des grandeurs cristallographiques et énergétiques.

Propriétés	Valeur ou gamme	Référence
Largeur de bande interdite E_g à 300 K	1.5 eV \pm 0,01 eV	monocristal [25] poly cristal [8]
Affinité électronique	4,28 eV	[26]
Mobilité des électrons	500-1000 cm ² /V.s	[27]
Mobilité des trous	50-100 cm ² /V.s	[27]
Température de fusion	1365 K	[27]

Tableau I-7: Principales propriétés électroniques de CdTe.

I.5.4.2 Propriétés électroniques du CdTe

Le tellure de cadmium CdTe est un semi-conducteur à gap direct dont l'énergie est $E_g = 1.54 \text{ eV}$ [1,28] le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au centre de la zone de Brillouin (point Γ). Ce composé a un numéro atomique élevé et une énergie de gap optimale qui lui confère un coefficient d'absorption élevé pour les photons de spectre visible.

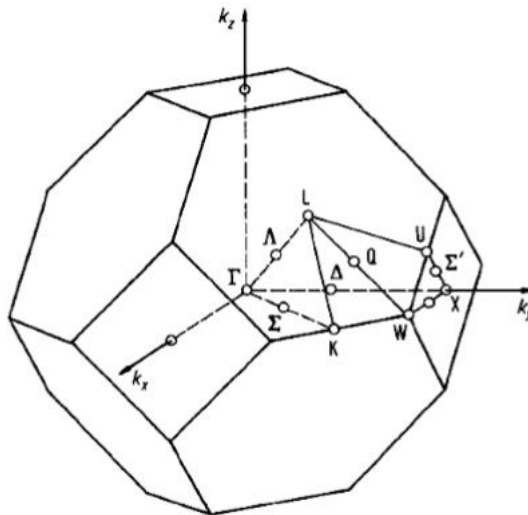


Figure I-7: Première zone de Brillouin d'un réseau blende de zinc.

I.5.4.3 Applications du CdTe

Tellure de cadmium est utilisé dans plusieurs domaines, tel que l'énergie renouvelable, composants optoélectroniques et de la médecine nucléaire. Des recherches sont également en cours sur l'utilisation de réseaux linéaires ou bidimensionnels de capteurs

gamma CdTe pour l'imagerie médicale. Des considérations économiques ont ralenti ce travail, mais la technologie semble être disponible [29]. Le développement de détecteurs de rayons X photoconducteurs CdTe pour les scanners C. T. a également commencé. Une amélioration rapide des détecteurs sera nécessaire pour réussir dans ce domaine, mais l'utilité potentielle est très grande. Ensemble, les résultats de la présente application sont encourageants et une large utilisation des détecteurs CdTe devrait avoir lieu d'ici quelques années seulement [29].

I.5.5 L'oxyde de cadmium CdO

L'oxyde de cadmium est un Solide cristallin de couleur marron foncé, sa formule chimique est CdO, son poids moléculaire est de 128,41 grammes / mol, sa densité lorsqu'il est sous forme cristalline est de 8,15 grammes / cm³, son point de fusion est infusible et son point d'ébullition décomposition à partir de 900 °C [30]. Insoluble dans l'eau, soluble dans les acides dilués et lentement soluble dans les sels d'ammonium. Une forte exposition à cette substance provoque un œdème pulmonaire, un essoufflement, une toux, une oppression thoracique et une douleur intense. Cette substance est utilisée dans la fabrication de peintures.

I.5.5.1 Propriétés structurales et électronique de CdO

Le composé binaire CdO est un oxyde transparent conducteur (TCO) et un semi-conducteur de type n [31], sa structure la plus stable est la structure Rocksalt [32], comme le montre sur la **Figure I-8**, avec un paramètre de réseau $a = 4.779\text{Å}$ [32], chaque atome de Cd est entouré de 6 atomes de O et vice versa.

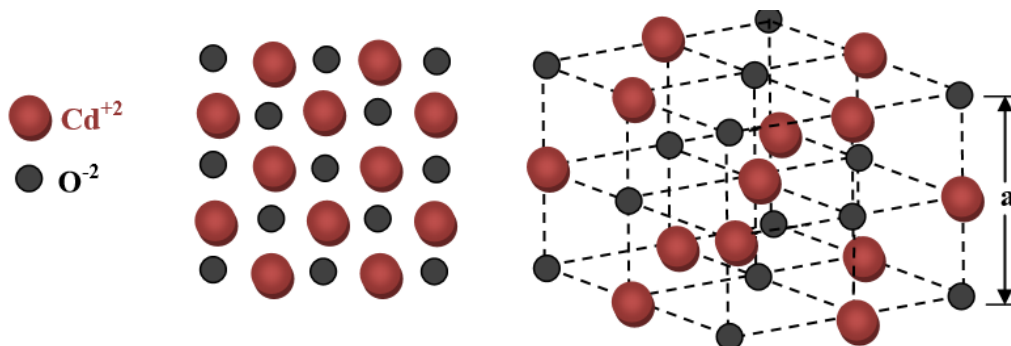


Figure I-8: Structure Rocksalt de CdO .

Des travaux théoriques basés sur le calcul *ab initio*, en utilisant la méthode des ondes planes augmentés, montrent que CdO est un semi-conducteur à gap indirect négatif, où le maximum de bande de valence est situé au point L et le minimum de la bande de conduction est au point Γ . Par contre, le résultat expérimental montre que le gap est direct de 2.28 eV [32]. Cette contradiction est justifiée par le fait que l'inversion de symétrie au point Γ de la structure Rocksalt, où l'interaction entre les états 4d de Cd et les états 2p de O de la bande de valence pousse certains états 2p de O loin du centre de la zone de Brillouin Γ [33].

I.5.5.2 Les applications de CdO

Des investigations initiales sur le CdO ont été faites pour examiner sa capacité en tant que TCO par Badekar en 1907 [34]. La conception du CdO est maîtrisée, le CdO présente d'excellentes propriétés, qui le rendent approprié comme "TCO" (oxyde conducteur transparent). Il attire l'attention des chercheurs en raison de ses nombreuses applications, notamment dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Il semble également présenter un grand intérêt pour des utilisations comme photodiode [35], ou comme capteur de gaz [36]. Compte tenu de sa transmittance très intéressante dans la région du visible, le CdO est un matériau très prometteur pour une utilisation comme fenêtre ou comme couche tampon dans les cellules solaires. Il a notamment été utilisé dans les hétéro-structures CdO / CdTe et CdO / CuInSe₂ [35,37]. Le CdO solide est un semi-conducteur à large gap de type n, c'est également un excellent matériau pour les applications optoélectroniques [31,38].

CHAPITRE II :

Généralités sur la thermoélectricité

CHAPITRE II Généralités sur la thermoélectricité

II.1 Introduction

La thermoélectricité est une propriété intrinsèque aux matériaux qui leur confère la possibilité de convertir de l'énergie thermique en énergie électrique. Leurs rendements de conversion de la chaleur en électricité étant encore relativement faible, plusieurs méthodes sont mises œuvre dans le but de les améliorer. Il existe de nombreux matériaux thermoélectriques dont les propriétés trouvent des applications dans la plupart des domaines de la physique de la matière condensée. Les alliages half-Heusler les plus étudiés pour la thermoélectricité sont des intermétalliques semi-conducteurs [39].

Les marchés de la thermoélectricité sont en plein essor avec l'intérêt croissant pour la récupération d'énergie thermique ou encore pour la gestion de la température de composants électroniques. En effet, la chaleur perdue représenterait 50 à 70% de l'énergie consommée, une quantité conséquente jusqu'ici peu exploitée. Cependant face à la demande croissante d'énergie et à la volonté d'utiliser des sources durables et renouvelables, cette chaleur perdue représente un réservoir immense d'énergie déjà disponible. Les modules thermoélectriques grâce à l'effet Seebeck sont capables de générer un courant électrique à partir d'un gradient thermique permettant ainsi d'exploiter les sources de chaleur perdue.

En parallèle, ce sont les progrès de la miniaturisation de l'électronique qui ont permis le développement de puces avec des densités de composants plus importantes. Ces augmentations de densités peuvent engendrer des défaillances liées à un manque de contrôle de la température. Les modules thermoélectriques grâce à l'effet Peltier peuvent aider à gérer le flux thermique lorsqu'un courant leur est appliqué.

Connue depuis le début du XIXème siècle, la thermoélectricité ne se développe réellement qu'à partir de la seconde moitié du XXème siècle avec l'apparition de modules thermoélectriques. Ces derniers sont des dispositifs à l'état solide, ne nécessitant aucun fluide ni aucune partie mobile pour fonctionner. Cela leur permet ainsi d'être silencieux et fiable. De plus, l'architecture d'un module est identique pour un usage en génération d'électricité ou en gestion de la température. Cependant le principal point négatif au développement de cette technologie est la faiblesse des performances des matériaux et donc des modules.

II.2 Propriétés thermoélectriques

Les effets thermoélectriques sont observés lorsqu'il y a simultanément dans un conducteur, écoulement de chaleur et de charge électriques. On dénombre trois effets : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson qui régissent la conversion d'énergie thermique en énergie électrique, ou vice versa [40].

II.2.1 Effet de Seebeck

L'effet Seebeck a été découvert en 1821 par le physicien Allemand T.J. Seebeck. Il correspond à l'apparition d'une tension produite par un gradient de température entre les jonctions de plusieurs corps conducteurs de nature différentes (**figure ci-dessous**) [41]. La tension qui apparaît sous l'effet Seebeck dépend de la différence de température bien sûr mais également des propriétés des matériaux employés. Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité.

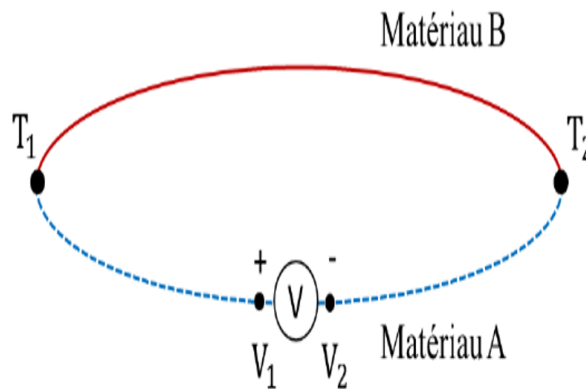


Figure II-1: Schéma explicatif d'un thermocouple dans le cas où : $S_B - S_A > 0$.

a) Coefficient de Seebeck :

Une différence de température dT aux jonctions de deux matériaux A et B implique une différence de potentiel électrique dV selon :

$$S_{AB} = \frac{dV}{dT} \quad (\text{II-1})$$

Le coefficient Seebeck, également appelé "pouvoir thermoélectrique" s'exprime en $V \cdot K^{-1}$ (ou plus généralement en $\mu V/K$ au vu des valeurs de ce coefficient dans les matériaux usuels). Les coefficients Seebeck des deux matériaux sont reliés au coefficient Seebeck du couple selon :

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (\text{II-2})$$

b) Effet de Seebeck dans les semi-conducteurs

Lorsque l'extrémité d'un matériau thermoélectrique, disons un métal, est chauffée alors que l'autre extrémité est maintenue à une température plus basse [42]. Considérons maintenant a et b comme des semi-conducteurs respectivement de type n et de type p. L'effet Seebeck s'explique par la diffusion de porteur de charge, e^- (électrons) ou e^+ (trou) du côté chaud vers le côté froid. Pour un circuit ouvert les e^- (électrons) se massent dans la partie froide du matériau de type n alors que les e^+ (trou) se massent dans la partie froide du matériau de type p. La partie froide du semi-conducteur n sera donc polarisée négativement et celle du semi-conducteur p positivement. Nous sommes donc en présence d'une différence de charges qui a pour effet de créer une différence de potentiel entre les 2 extrémités froides de ces matériaux [43].

II.2.2 L'effet Peltier

L'effet Peltier fut découvert en 1834, par le physicien Français Jean Peltier. Dans ce cas, un courant I est imposé à un circuit composé de deux matériaux entraînant une libération de chaleur Q (figure ci-dessous).

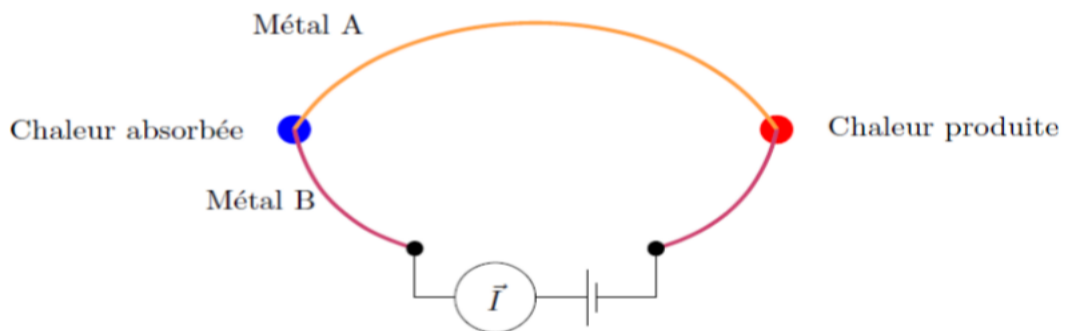


Figure II-2: Schéma illustrant l'effet Peltier

Le flux de chaleur est associé à la circulation du courant électrique par la relation :

$$Q = \Pi_{AB} \times I \quad (II-3)$$

Tel que Π_{AB} représente le coefficient de Peltier du matériau.

De plus les coefficients de Seebeck et Peltier sont reliés par la relation suivante :

$$\Pi_{AB} = S_{AB} \times T \quad (II-4)$$

II.2.3 L'effet Thomson

Au contraire des coefficients de Seebeck et de Peltier, le coefficient de Thomson peut être directement défini pour un seul matériau. La présence simultanée d'un gradient de température et d'un courant induit une génération ou une absorption de chaleur dans chaque segment du matériau pris individuellement (figure ci-dessous) [44].

Le gradient de flux thermique au sein du matériau est :

$$\frac{dQ}{dT} = I \frac{dT}{dx} \tau \quad (\text{II-5})$$

Où τ est le coefficient de Thomson.

Il existe des relations entre les coefficients de Seebeck, de Peltier et de Thomson [44]:

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (\text{II-6})$$

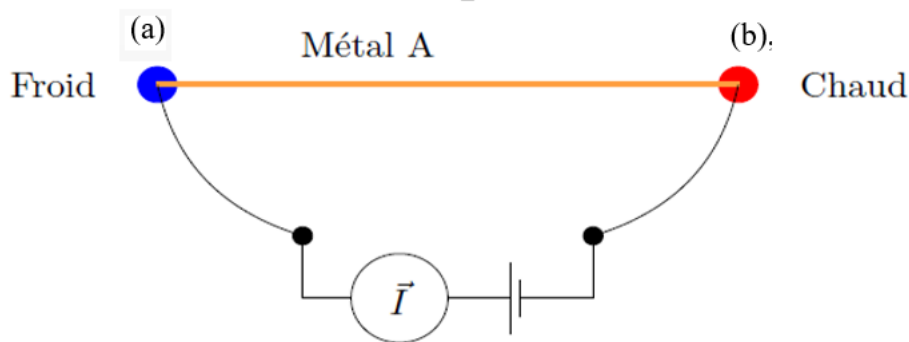


Figure II-3: Schéma illustrant l'effet Thomson.

L'effet Thomson dans un matériau A dans le cas où $\tau_A < 0$. En (a), les parois s'échauffent car le coefficient Peltier diminue au sein du matériau et dans le sens du courant. En (b), l'inversion du courant provoque au contraire un refroidissement des parois

II.2.4 Relation de Kelvin

Les trois effets Seebeck, Peltier et Thomson sont liées entre eux par les relations de Kelvin suivantes [45]:

$$S_{ab} = \frac{\pi_{ab}}{T} \quad (\text{II-7})$$

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad (\text{II-8})$$

II.3 Applications de la thermoélectricité

Les effets de la thermoélectricité peuvent être utilisés comme des générateurs thermoélectriques pour produire l'électricité en petite quantité pour alimenter certains appareils électroniques ou comme des dispositifs de réfrigération de faible puissance pour refroidir des circuits électroniques ou bien fabrication des petits réfrigérateurs.

II.3.1 Les modules thermoélectriques

Le module thermoélectrique est complètement solide et stable, ce qui signifie qu'il n'a pas besoin de fluide ou de pièces mobiles pour son fonctionnement. Son architecture est très simple et ne varie pas en fonction de l'utilisation (production d'électricité ou refroidissement).

Le cas le plus simple consiste à combiner un matériau de type n avec un autre matériau de type p appelé thermocouple. Ces éléments sont connectés électriquement en série et thermiquement connectés en parallèle. Cependant, la tension générée par un seul thermocouple est très faible (les meilleurs matériaux sont des centaines de microvolts par degré). Pour pallier ce problème, un module associe généralement plusieurs thermocouples en fonction de leur utilisation et de l'espace disponible (Figure II-4).

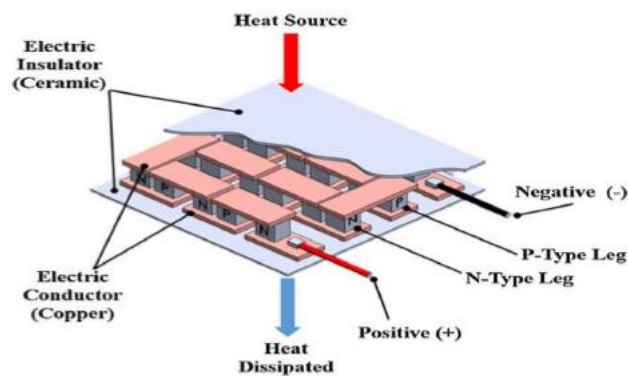


Figure II-4 : Schéma d'un module thermoélectrique [46]

II.3.2 Dispositifs thermoélectriques

Pour fabriquer un module thermoélectrique, deux matériaux sont nécessaires : la performance des dispositifs étant d'autant plus importante que la valeur de la différence des coefficients Seebeck de chaque matériau est grande, on utilise le plus généralement des couples de semi-conducteurs. L'un des matériaux est un semi-conducteur de type p (présentant un coefficient Seebeck $S > 0$) l'autre de type n (présentant un coefficient Seebeck $S < 0$).

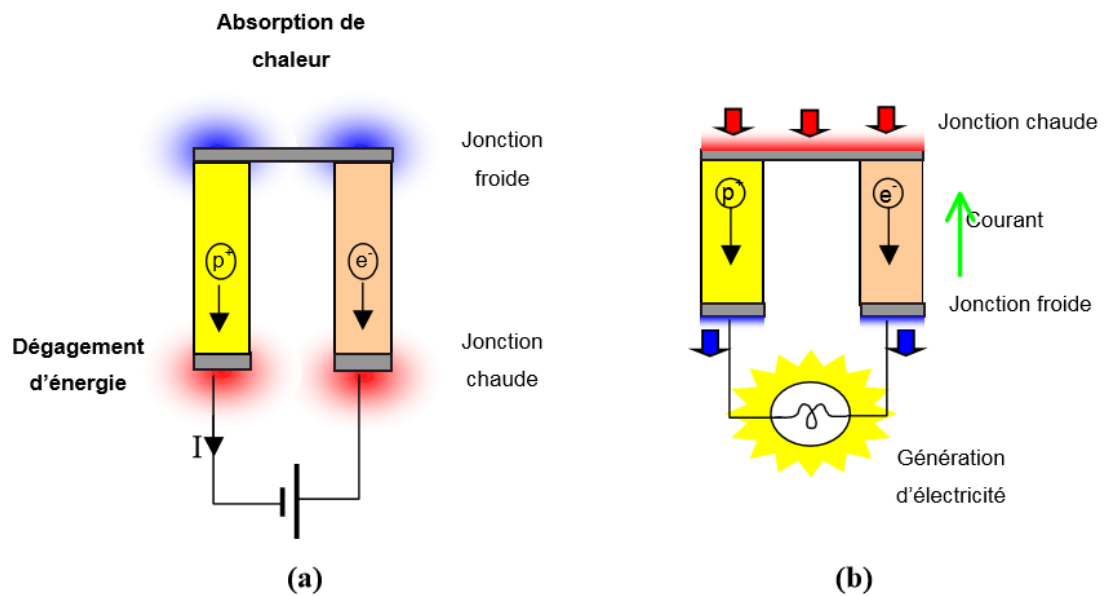


Figure II-5 : Conversion d'énergie par effet thermoélectrique : (a) Réfrigération et (b) Génération

II.3.3 Générateur thermoélectrique :

Lorsqu'un gradient de température est appliqué des deux côtés d'un thermocouple de base, lorsque les matériaux n et p sont connectés à une charge externe pour fermer le circuit, une tension est générée et un courant est établi. Le rendement d'un générateur thermoélectrique est défini comme le rapport de la puissance électrique (P) produite par le module thermoélectrique à la puissance thermique (QC) délivrée par la source de chaleur. Considérant que le coefficient Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique n'ont rien à voir avec la température, si la résistance thermique de contact du côté chaud et froid est négligeable, le rendement de conversion (η) est défini par la relation [47,48].

$$\eta = \frac{p}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} - \frac{\sqrt{1 + Z_{pn}T} - 1}{\sqrt{1 + Z_{pn}T + T_f/T_c}} \quad (\text{II-9})$$

Où $T = (T_c + T_f)/2$, T_c et T_f les températures du côté chaud et du côté froid, respectivement. Z_{pn} , appelé le facteur de mérite du couple p-n, est déterminé par l'équation suivante :

$$Z_{pn} = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\rho_p K_p} + \sqrt{\rho_n K_n})^2} \quad (\text{II-10})$$

Où S, ρ et κ le coefficient Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique du matériau (p ou n), respectivement.

II.3.4 Réfrigérateur thermoélectrique :

Dans le cas du réfrigérateur, on applique un courant électrique à partir d'une source extérieure. Par effet Peltier, le courant électrique dans le circuit établit un gradient de température entre les deux côtés du couple thermoélectrique élémentaire (Figure II-5). Si la perte de chaleur est considérée comme négligeable, le rendement du réfrigérateur thermoélectrique (ou le coefficient de performance-COP) est donné selon la relation suivante

$$COP = \frac{Q_F}{P} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + Z_{pn}T} - T_c/T_f}{\sqrt{1 + Z_{pn}T} + 1} \quad (\text{II-11})$$

$$COP_C = \frac{T_f}{T_c - T_f} \text{ Le coefficient de performance Carnot.}$$

où P la puissance électrique fournie au module thermoélectrique et QF la puissance thermique émise du côté froid.

Selon l'équation II-11, le coefficient de performance maximal d'un couple dépend des températures des deux côtés ainsi que du facteur de mérite $z_{pn}T$. En outre, le coefficient de performance atteint celui d'une machine idéale (machine de Carnot) quand $z_{pn}T$ tend vers l'infini.

II.4 Facteurs contrôlant zT

Dans la section précédente, nous avons vu que pour optimiser le rendement de conversion maximal, le facteur de mérite doit être le plus élevé possible. Selon l'équation II-10, le facteur de mérite $z_{pn}T$ dépend des propriétés de transport des deux matériaux du couple thermoélectrique élémentaire. Cependant, ce n'est pas facile pour optimiser simultanément les deux matériaux. Dans la pratique, on s'intéresse uniquement à une seule branche (un seul matériau) du couple thermoélectrique élémentaire. Le facteur de mérite d'un seul matériau est :

$$zT = \frac{S^2}{\rho \cdot \kappa} T \quad (\text{II-12})$$

L'équation II.12 montre qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder un grand coefficient Seebeck (S), une faible résistivité électrique (ρ) et une faible conductivité thermique (κ). Ces trois paramètres sont utilisés pour déterminer la qualité d'un matériau thermoélectrique [49].

II.5 Avantages et inconvénient de la thermoélectricité

➤ Avantages [43]

- Dispositif à l'état solide, sans partie mobile ;
- Silencieux, pas de vibration ;
- Fiable, pas de maintenance ;
- Longue durée de vie ;
- Compact, faible taille ;
- Stabilité de fonctionnement ;
- Installation simple ;
- Contrôle précis de la température pour :
 - Refroidir ;
 - Réchauffer ;
 - Stabiliser en température.

➤ Inconvénients

- Faible performance ;
- Cout.

CHAPITRE III :

Théorie de fonctionnelle de densité (DFT)

CHAPITRE III Théorie de fonctionnelle de densité

III.1 Introduction :

Les matériaux solides sont constitués de particules (noyaux et électrons) dont le comportement est régi par les lois de la mécanique quantique. En principe, l'ensemble de leurs propriétés physiques à l'état fondamental peut être obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger et en minimisant l'énergie totale du système pour une géométrie donnée. Cependant en pratique, une description complète de ce modèle quantique n'est limitée qu'aux systèmes les plus simples. Il est impossible de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger pour un système de N particules. Les physiciens et mathématiciens ont proposé différentes méthodes approchées pour résoudre cette équation [50].

Dans ce chapitre, nous présentons quelques outils théoriques utilisés pour résoudre l'équation Schrödinger tel que l'approximation de Born-Oppenheimer [51], la théorie de Hartree[52] et Hartree-Fock [53] et la théorie fonctionnelle de la densité.

III.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

La première hypothèse de la mécanique quantique stipule que l'état et toutes les propriétés observables d'un système quantique (les atomes, les molécules, ...) sont en principe déterminés par leur fonction d'onde, qui peut être déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger[54] suivante:

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \quad (\text{III-1})$$

Où E est l'énergie de l'état fondamental du cristal et H est l'opérateur Hamiltonien donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{eN} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{NN} \quad (\text{III-2})$$

Où :

T_e est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons,

$$\hat{\mathbf{T}}_e = \sum_{a=1}^n -\frac{\hbar}{2m_a} \vec{\nabla}_a^2 \quad (\text{III-3})$$

Opérateur énergie cinétique des noyaux

$$\hat{\mathbf{T}}_N = \sum_{A=1}^M -\frac{\hbar}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 \quad (\text{III-4})$$

Opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre noyau et électron.

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_{a=1}^n \sum_{A=1}^M -\frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_a - \vec{R}_A|} \quad (\text{III-5})$$

Opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre électron et électron

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{a=1}^n \sum_{b>a}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \quad (\text{III-6})$$

Opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre noyau et noyau

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (\text{III-7})$$

Dans ces expressions, M_A et m_a désignent respectivement les masses du noyau A et de l'électron a. \vec{R}_A , \vec{R}_A et \vec{r}_a , \vec{r}_b représentent respectivement les positions nucléaires et électroniques et Z_A et Z_B correspondent au numéro atomique des noyaux A et B.

La résolution de l'équation (III.1), pour un système à plusieurs particules, est rendue impossible à cause des nombreuses interactions mises en jeu, d'où la nécessité d'utiliser plusieurs approximations, la première étant l'approximation de Born-Oppenheimer [51].

III.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [55] repose sur le fait que la masse des électrons est nettement inférieure à celle des noyaux, tandis que leur vitesse de déplacement est nettement supérieure à celle des noyaux. Ainsi, les termes liés à l'énergie cinétique des noyaux et aux interactions noyaux-noyaux peuvent être négligés. En considérant les noyaux comme immobiles ($\hat{T}_N = 0$ et $\hat{V}_{NN} = cte$), il suffit donc de résoudre :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{III-8})$$

Avec

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{a=1}^n \nabla_a^2 \sum_{a=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_a - \vec{R}_A|} \sum_{a=1}^n \sum_{b>a}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \quad (\text{III-9})$$

C'est-à-dire

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (\text{III-10})$$

Les termes \hat{T}_e et \hat{V}_{ee} , sont universels, indépendants du type de système à n électrons étudié. Ainsi, les informations spécifiques au système étudié (atomes, positions...) sont données uniquement par l'opérateur \hat{V}_{Ne} [50].

III.2.2 Approximation de Hartree :

En 1928, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono-électroniques [53]. Hartree considère que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les noyaux et l'ensemble des autres électrons [53]. Qui permet de décrire la fonction d'onde du système électronique comme le produit direct des fonctions d'ondes mono-électronique [55] tel que :

$$\psi_{\text{approchée}} = \psi_{1(r_1)} \psi_{2(r_2)} \dots \psi_{N(r_N)} \dots \dots \dots \quad (\text{III-11})$$

III.2.3 Approximation Hartree-Fock :

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respectait pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [56]. En effet, selon le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. Pour corriger cette faille, Fock [57] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, de sorte que la fonction d'onde électronique s'écrit comme un déterminant de Slater [57] :

$$\psi_e(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots \dots \dots, \vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{III-12})$$

$1/(N_e!)^{0.5}$ est le facteur de normalisation $\vec{\sigma}$ et représente le spin. Et $\psi_i(\vec{r}_i \vec{\sigma}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons. Suivant une procédure variationnelle la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) - \sum \int \frac{d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{III-13})$$

Les équations de Hartree-Fock diffèrent de celles de Hartree par le terme d'échange (le quatrième terme d'égalité). La méthode Hartree-Fock ne permet pas de trouver l'énergie exacte, car elle suppose qu'un électron donné subit l'influence moyenne des électrons qui

l'entourent, c'est-à-dire que l'électron baigne dans un champ moyen créé par les autres électrons. Cette méthode dite du champ moyen apparaît grâce à l'approximation de la fonction d'onde électronique par un déterminant unique de Slater.

L'approximation Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il est nécessaire de résoudre le hamiltonien électronique mono de manière auto-cohérente.

III.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire avec : $\hbar = m_e = e = 1$, m_e étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).[\[58\]](#)

L'idée originale de cette théorie est née dans les travaux de Thomas [\[59,60\]](#) et Fermi en 1927 [\[61,62\]](#), puis améliorée par Dirac en 1930 [\[63\]](#), était d'approcher l'équation de Schrödinger en remplaçant la vague fonction du système (fonction à N variables, N étant le nombre de particules) par sa densité (fonction à une seule variable). Cette approche est plus facile à calculer mais s'est avérée moins précise que la méthode Hartree-Fock. Cependant, en 1964, Hohenberg et Kohn [\[64\]](#) ont d'abord démontré (par le théorème qui porte leurs noms) que la densité est suffisante pour décrire l'état fondamental d'un système électronique. Puis en 1965 Kohn et Sham [\[65\]](#) mettent en place une méthode pour calculer cette densité, la théorie de la densité fonctionnelle de la densité est alors établie sur le plan théorique et sur le plan pratique. Cette méthode est devenue l'une des méthodes les plus populaires pour traiter l'interaction atome-électron dans la matière condensée, en particulier grâce aux efforts déployés dans les années 1980 pour améliorer le fonctionnement de la densité.

III.3.1 Définition

Au sein d'un système, les électrons sont indissociables et indiscernables, ils doivent donc être traités de manière collective, en tant que nuage électronique. Et bien qu'on ne puisse pas localiser individuellement un électron, il est possible d'estimer sa probabilité de présence à l'intérieur d'un élément de volume dr , correspondant à la densité électronique $\rho(r)$.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{N_{occ}} \psi_j^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) \quad (\text{III-14})$$

Dans cette expression, l'indice j désigne l'électron considéré et N_{occ} correspond au nombre d'états occupés. La densité électronique est une fonction positive dépendant uniquement des 3 directions de l'espace, qui s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace. Son expression permet ainsi de connaître les régions où les électrons séjournent le plus souvent. [50]

III.3.2 L'approche de Thomas-Fermi :

Cette modèle de Thomas-Fermi, laquelle considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendant de la distribution de densité de ces électrons $\rho(r)$. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi (1927) [66,67], utilisent l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène considéré comme un ensemble de fermions indépendants à la température $T=0^{\circ}k$ [68] pour construire la même quantité pour le système inhomogène sous cette façon :

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)] dr \quad (III-15)$$

$$\text{La densité du gaz homogène : } \rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{2}{3}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (III-16)$$

Avec : E_f est l'énergie de Fermi

$$\text{L'énergie cinétique du gaz homogène : } T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (III-17)$$

De (I.17) et (I.18), on obtient la densité d'énergie cinétique comme suit :

$$T = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (III-18)$$

L'énergie cinétique de Thomas-Fermi par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit :

$$\begin{aligned} T_{TF} &= \int T dr \Rightarrow T_{TF} \\ &= \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \end{aligned} \quad (III-19)$$

Donc l'énergie totale d'un système d'électrons :

$$E = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (III-20)$$

III.3.3 Les théorèmes de Hohenberg –Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [69]:

Théorème 01 : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{ext}(r)$ donné.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 , comme suit :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F[\rho] \quad (\text{III-21})$$

$$\text{Avec : } F[\rho] = \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[\rho] \quad (\text{III-22})$$

$G[\rho]$: Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quel que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 02 : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental (principe variationnel). La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{III-23})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la densité réel ou vraie de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie suivant le principe variationnel, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

III.3.4 Approche de Kohn-Sham :

Après des efforts, Kohn et Sham (1965) [70] ont imposés l'idée de remplacer le système en interaction avec un système équivalent isolé (n'est pas en interaction), porté à la même densité que celle de système réel, dans le quelle, on utilise une base de N orbitales. Les auteurs ont pu donc déterminé le terme restant le plus petit de l'énergie total e c'est le terme d'échange et de corrélation. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité

électronique $\rho(r) = \sum_i \psi_i^*(r)\psi_i(r)$ couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative.

Kohn et Sham ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{III-24})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{III-25})$$

AVEC : $V_{ext}(r)$: Le potentiel ionique du au noyau,

$V_{XC}(r)$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{III-26})$$

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (\text{III-27})$$

Et par conséquent, Kohn et sham ont écrit E (ρ) sous la forme :

$$E(\rho) = \sum_{i \text{ occup}} \epsilon_i \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r) \rho(r) dr \quad (\text{III-28})$$

III.4 Fonctionnelle d'échange et corrélation : LDA et GGA

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E_{XC}(\rho)$ et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

III.4.1 Approximation de la densité locale LDA :

L'approximation de la LDA est l'une des deux (02) générations d'approximations mises à jour pour le traitement des systèmes poly-électroniques [71]: l'approximation de la LDA et l'approximation généralisée du gradient (Generalized Gradient Approximation, GGA). Cette approximation de la LDA est utilisée comme un premier niveau d'approche pour le calcul des potentiels d'XC et des contributions énergétiques (énergies) correspondantes, pour des systèmes manifestant de très faibles variations de leurs densités. L'idée de base d'une telle approximation est liée au traitement du système polyélectronique inhomogène comme étant localement homogène [60,67,72] à travers sa division en volumes

élémentaires de densités locales uniformes (constantes), la contribution de chacun de ces volumes à l'énergie d'XC est égale à celle d'un même volume occupé par un gaz d'électrons homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad (\text{III-29})$$

Avec : $\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{homo}(\rho(r))$

Ou : ε_{XC}^{homo} est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ

L'énergie d'échange et de corrélation ε_{XC} peut être décomposée en contribution d'échange ε_X et contribution de corrélation ε_C , telle que :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (\text{III-30})$$

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{XC} = \frac{e^2}{e} \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r) dr \quad (\text{III-31})$$

III.4.1.1 Fonctionnelle LDA de Perdew et Wang:

Dans ce cas la fonctionnelle de corrélation prend la forme suivante [73]:

$$\varepsilon_C(\rho) = -2\alpha\rho(1 + \alpha_1 r_s) \log \left[1 + \frac{1}{2\alpha \left(\beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{\frac{3}{2}} + \beta_4 r_s^2 \right)} \right] \quad (\text{III-32})$$

Ou $\alpha = 0.0310907, \alpha_1 = 0.21270, \beta_1 = 7.5957, \beta_2 = 3.5876, \beta_3 = 1.6382, \beta_4 = 0.49294$

III.4.2 Approximation du gradient généralisé GGA :

Dans plusieurs cas, la (LDA) a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la (LDA) reposent sur l'idée consiste de tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation), dans

laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3\mathbf{r} \quad (\text{III-33})$$

Ou : $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$, étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tenant compte de spin :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3\mathbf{r} \varepsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] \quad (\text{III-34})$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [73], et Perdew et al (1996)[74]. Il existe plusieurs versions de la (GGA) +les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [73].

III.5 La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité :

La résolution des équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure (III-1). On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour les coefficient d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la premier étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \rho_{out}^i \quad (\text{III-35})$$

On peut représenter cette procédure par l'organigramme de la **figure III-1**.

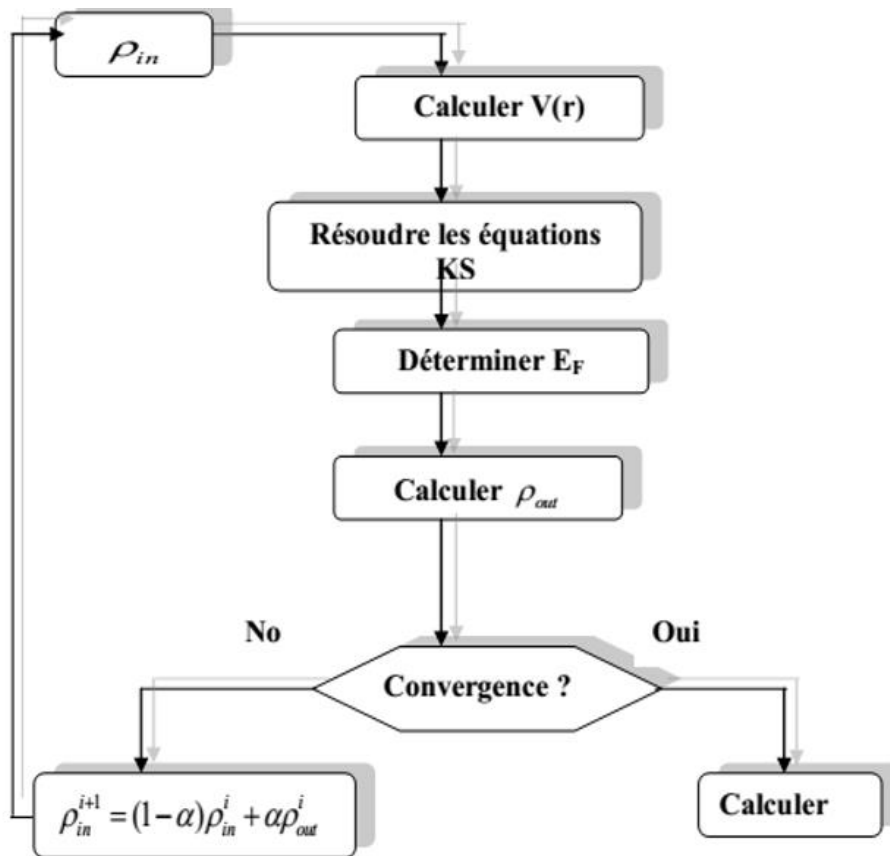


Figure III-1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

III.6 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

III.6.1 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) [75], il a considéré que l'espace est divisé en deux types de régions de potentiel présentés dans les **figures III-2, III-3**;

- La première région au voisinage d'un noyau atomique (région de cœur), le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_{MT} .
- La deuxième région entre les atomes (région interstitielle), le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée, solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle

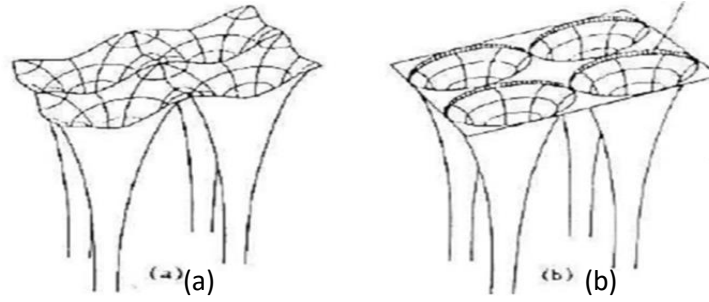


Figure III-2: Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimension (a) potentiel total (b) potentiel muffin-tin

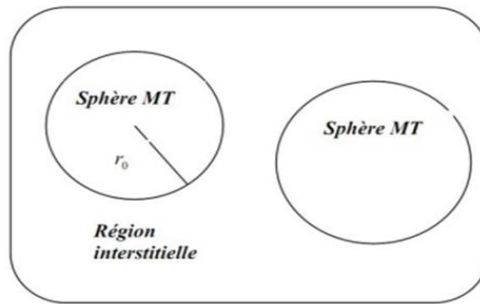


Figure III-3: Potentiel « Muffin-Tin »

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\phi_{\vec{k}, \vec{G}} = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{pour } r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_G \exp[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad \text{(III-36)}$$

Où

R_{MT} : représente le rayon de la sphère MT

Ω : le volume de la cellule

\vec{r} : est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère,

\vec{k} : est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),

\vec{G} : sont les vecteurs de l'espace réciproque,

A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} , et la fonction $U_l(\vec{r})$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} r U_l(\vec{r}) = 0 \quad \text{(III-37)}$$

$V(\vec{r})$ Représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales $U_l(\vec{r})$ sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [76] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} = (E_2 - E_1) r U_1 U_2 \quad (\text{III-38})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation III-38 et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice \vec{G} . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Pour assurer la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|\vec{k} + \vec{G}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad (\text{III-39})$$

Tel que $j_l(x)$ la fonction de Bessel d'ordre l .

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$. En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux

fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen [76] et par Koelling [77]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.6.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(\vec{r})$, sont définies comme dans la méthode APW (l'équation (II.38)) et la fonction $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} r\dot{U}_l(\vec{r}) = rU_l(\vec{r}) \quad (\text{III-40})$$

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

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & \text{pour } r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_G C_G \exp[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad (\text{III-41})$$

où les coefficients B_{lm} , correspondent à la fonction $\dot{U}_l(\vec{r})$, et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l , peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l , et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, \vec{r}) = U_l(E_l, \vec{r}) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, \vec{r}) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III-42})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les

fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l , est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l , sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [78] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_s de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_{l1} , proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode LAPW standard. Singh et al [79,80] ont modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cutoff* des ondes planes.

III.7 Le code WIEN2k

Le code *Wien2k* est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [81]. Le code *Wien2k* est constitué de plusieurs sous-programmes indépendants en langage FORTRAN liés par le C-Shell script.

Sous-programmes de base

Les sous-programmes de base calculent les différentes grandeurs fondamentales telles que la densité électronique, le potentiel, les fonctions propres et les énergies propres. Ils sont présentés par leur nom exécutable :

structgen: génère le fichier d'entrée, qui définit la structure et constitue le principal fichier d'entrée utilisé dans tous les programmes.

nn: calcule les distances entre les plus proches voisins

sgroup : détermine le groupe d'espace (space group), ainsi que le groupe ponctuel.

symmetry : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, le groupe ponctuel des différents sites atomiques, l'expansion LM pour les harmoniques sphériques et les matrices de rotation locale.

lstart : produit les densités électroniques des atomes libres.

kgen : génère une maille de points k dans la zone irréductible de Brillouin.

dstart : produit une densité initiale pour le cycle auto-cohérent par une superposition des densités atomiques générées par *lstart*.

lapw0 : génère le potentiel à partir de la densité.

lapw1 : calcule les bandes de valence.

lapw2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres et l'énergie de Fermi.

lcore : détermine les énergies et les états du cœur.

mixer : additionne la densité initiale et la densité finale pour utiliser la densité totale comme densité initiale pour la prochaine itération

III.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous passons d'abord en revue les différents aspects de la théorie des états fondamentaux, toutes les méthodes de calcul actuellement utilisées sont basées sur cet aspect. Ensuite, nous décrivons le principe de fonctionnement de la méthode de calcul ab initio à travers quelques exemples typiques d'attributs communs. Cette liste est loin d'être exhaustive, car les différentes propriétés physiques qui peuvent être calculées sont très élevées. Nous sommes limités aux méthodes utilisées dans ce travail. Le développement de ces méthodes liées à l'avancement des ordinateurs a permis des descriptions précises de systèmes de plus en plus complexes. De nos jours, la méthode de calcul est devenue un outil puissant dans la recherche sur les matériaux, en prouvant ou en complétant des informations fournies par l'expérience, ou en prédisant de nouvelles fonctionnalités qui n'ont pas été explorées jusqu'à présent.

CHAPITRE IV :

Résultats et discussions

CHAPITRE IV Résultats et discussions

IV.1 Introduction :

Bien que les propriétés structurales, mécaniques et électroniques des composés semi-conducteurs CdX (X=S, Se et Te) aient été largement étudiées et que la plupart d'entre elles sont considérées comme bien connues, alors il y a peu de travaux que ce soit théoriques ou expérimentaux sur les propriétés thermoélectriques de ces composés ce qui nous a motivé de faire une étude sur ces propriétés.

La majorité des dispositifs thermoélectriques existants concernent des modules réalisés à partir de matériaux à base de Bi₂Te₃ solide et de ses dérivés. En effet, les alliages semiconducteurs en générale sont des matériaux prometteurs pour beaucoup d'applications, notamment pour la fabrication des modules thermoélectrique moins coûteuse.

Dans cette partie de mémoire nous exposons nos résultats trouvés sur les propriétés structurales électroniques et thermoélectrique des composés CdX (X=S, Se et Te) un utilisant la méthode de premier principe.

IV.2 Détails de calcul

Nous avons effectué les calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [82–84] basé sur la théorie fonctionnelle de densité (DFT), implémentée dans le code *Wien2k* [81], qui est parmi la méthode la plus efficace pour le calcul des propriétés à l'état fondamental des matériaux.

Pour obtenir les propriétés structurelles, les effets d'échange et de corrélation sont traités à la fois avec l'approximation de gradient généralisé (GGA) sous la forme proposée par Perdew et al (PBEsol) [85] et l'approximation de la densité locale (LDA). Pour les propriétés électroniques en plus de l'approximation GGA-PBEsol et LDA, nous avons également utilisé l'approximation LDA combinée avec la fonctionnelle de Tran et Blaha [86] notée TB-mBJ (modified Becke-Johnson), cette fonctionnelle est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke-Johnson en la combiné avec les paramètres de corrélation de Koller et al [87], la TB-mBJ a fourni une meilleure estimation du gap énergétique comparé aux résultats expérimentaux

En utilisant la méthode LAPW, basé sur l'approche du potentiel complet (FP), la valeur maximale pour le nombre des ondes partielles dans les sphères atomiques est $l_{max} = 10$. Cette valeur représente la coupure des fonctions angulaires, l'énergie de coupure qui

définit la séparation entre les états de cœur et les états de valence est de valeur : $-6Ry$. Les autres paramètres sont choisis après un test de convergence.

Nous avons utilisé le code **BoltzTraP** (**B**oltzmann **T**ransport **P**roperties) [88] pour calculer les coefficients de transport thermoélectrique en fonction de la température et du potentiel chimique. Ce code est basé sur les équations classiques de transport de Boltzman où les données d'entrer sont les énergies (structure de bandes) obtenues par les code *ab initio* comme le code *Wien2k* [81] pour notre cas.

IV.3 Calculs de test de convergence

Pour décrire les propriétés physiques d'un matériau, il est indispensable de déterminer l'état fondamental par des calculs auto-cohérents effectués pour résoudre les équations de Kohn et Sham afin de déterminer l'énergie minimale du système, le processus des itérations auto-cohérents est répété jusqu'à la tolérance de l'énergie totale atteindre une valeur inférieure ou égale à $10^{-5}Ry$. Les calculs auto-cohérents dépendent essentiellement des paramètres suivants :

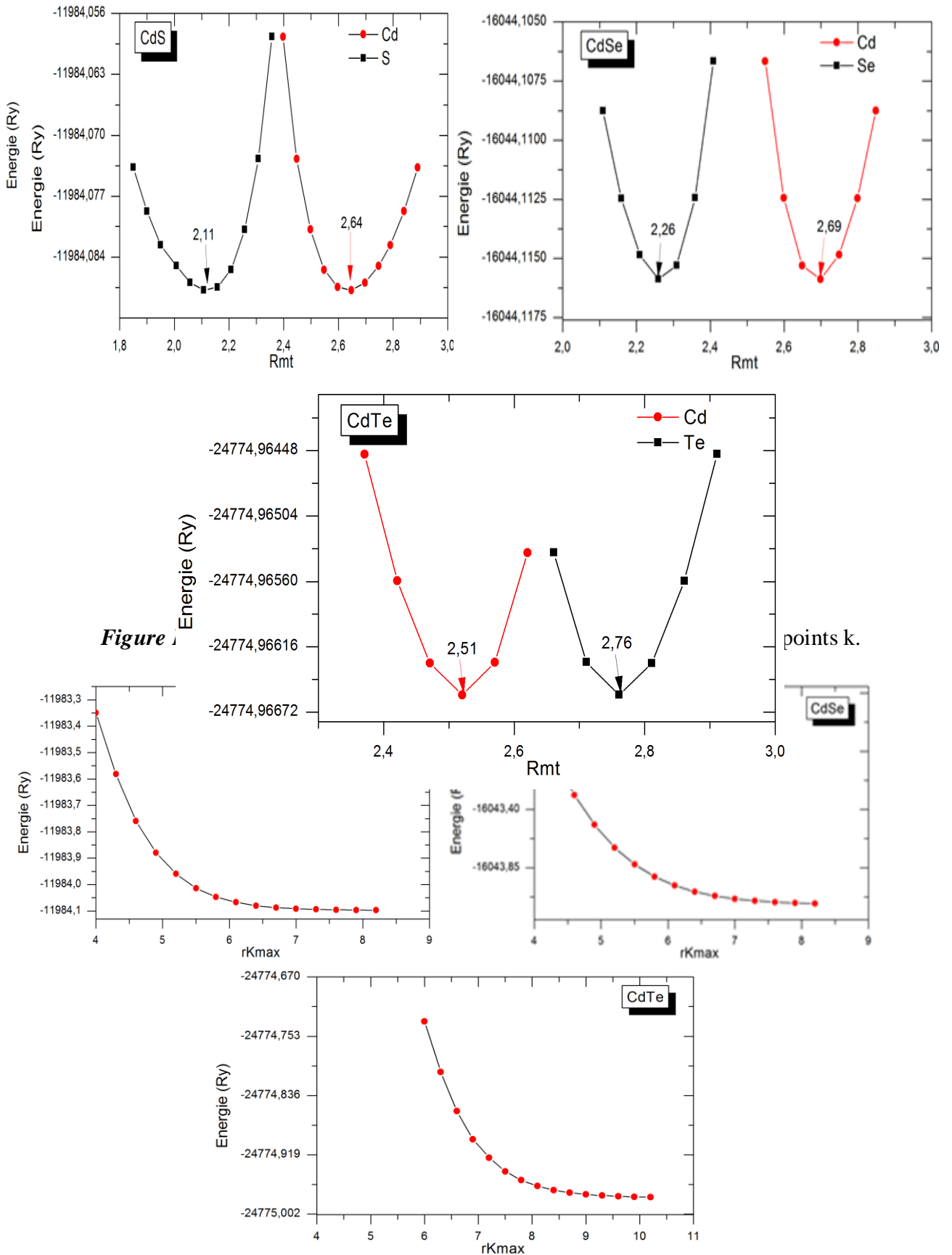
Le nombre de points k (*kpoint*) : Dans le présent travail, l'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 1000 k-point pour calculer les propriétés structurales, puisqu'il est suffisant pour que l'énergie totale converge d'après les **figures IV-1**. Mais pour les calculs des densités d'états, nous avons choisi un nombre plus dense (3000 *kpoint*).

Les paramètres $R_{mt} \times K_{max}$ (noté *rkmax*) : est choisi après un calcul de teste de convergence, où R_{mt} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} est le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. Nous notons que les valeurs des R_{mt} sont dépend de paramètre de réseau de la structure étudiée.

Le choix des R_{mt} est basé sur les critères suivants :

- S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons dans la sphère (Muffin-tin).
- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- L'énergie totale doit être minimale

Le calcul de test de convergence a été fait pour avoir une bonne performance de calculs et par conséquent une bonne précision de résultats. Le choix de la bonne valeur du paramètre est basé sur celle qui corresponde une énergie minimale. Le calcul de test de convergence est fait selon les étapes suivantes :



Figure

points k.

Figure IV-2: Variation de l'énergie totale en fonction de $rKmax$

- On fixe la valeur de $rkmax$ égale à 7.00 et on varie les valeurs du nombre de $kpoint$ et pour chaque valeur de $kpoint$, on calcule l'énergie totale et on trace la courbe $E = f(kpoint)$ présentée sur la **figure IV-1** qui montre la variation de l'énergie en fonction des valeurs du nombre de points k.
- Après la détermination du nombre de points k, on fixe cette dernière à la valeur optimisée (de 1000kpoint) et on varie $rkmax$. Pour chaque valeur $rkmax$ on calcule l'énergie totale et on trace la courbe $E = f(rkmax)$ présentée sur la **figure IV-2**

Et finalement, après la détermination $kpoint$ et $rkmax$, on varie les valeurs des Rmt Pour chaque variation des Rmt , on calcule l'énergie totale trace la courbe $E = f(Rmt)$ présentée sur la **figure IV-3**.

Les valeurs optimisées sont résumées dans le **tableau IV-1**.

(Zinc blend)	$R_{mt} * K_{max}$	R_{mt}	
CdS	7.0	Cd	2.64
		S	2.11
CdSe	7.0	Cd	2.69
		Se	2.26
CdTe	8.0	Cd	2.76
		Te	2.51

Tableau IV-1: Paramètres d'entrer pour le code de *Wien2k*

IV.4 Propriétés structurales

La plupart des composés binaires cristallisés dans la phase zinc blende (zb), roksalt (rs) ou bien la phase hexagonale (w). Pour déterminer la structure cristalline la plus stable des composés CdS, CdSe et CdTe, nous avons fait le calcul de l'énergie totale en fonction de volume de la cellule élémentaire pour les trois structures, en utilisant l'approche GGA-PBEsol, les résultats obtenus sont présentés dans la **figure IV-4**, d'après ces figures et par la comparaison de l'énergie fondamentale, il est claire que la structure la plus stable pour CdSe et CdTe est la structure zinc blende, alors pour le composé CdS peut être stable dans les deux structures hexagonale et zinc blende ces résultats est en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature [10,18,19,89].

Le calcul de l'énergie totale en fonction de volume nous permet aussi de déterminer les paramètres structuraux de chaque structure tel que le constant de réseau, le module de

compressibilités B et sa dérivé B' et l'énergie de l'état fondamentale par l'ajustement des résultats obtenus par l'équation d'état non linéaire de Birch-Murnaghan [90]:

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

Ou V_0 est le volume de la cellule élémentaire à l'équilibre correspond à l'énergie totale minimale, et B_0 le module de compressibilité est défini par :

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

Pour déterminer le paramètre de réseau de la structure hexagonale, plus l'étude l'évaluation de l'énergie totale du système en fonction de volume (avec rapport c/a constant), nous avons fait un calcul de l'énergie totale en fonction du rapport c/a (à volume constant), ce calcul nous permet de déduire la valeur de rapport c/a . Le résultat obtenu est résumé dans le **tableau IV-2** avec les résultats obtenus dans la littérature.

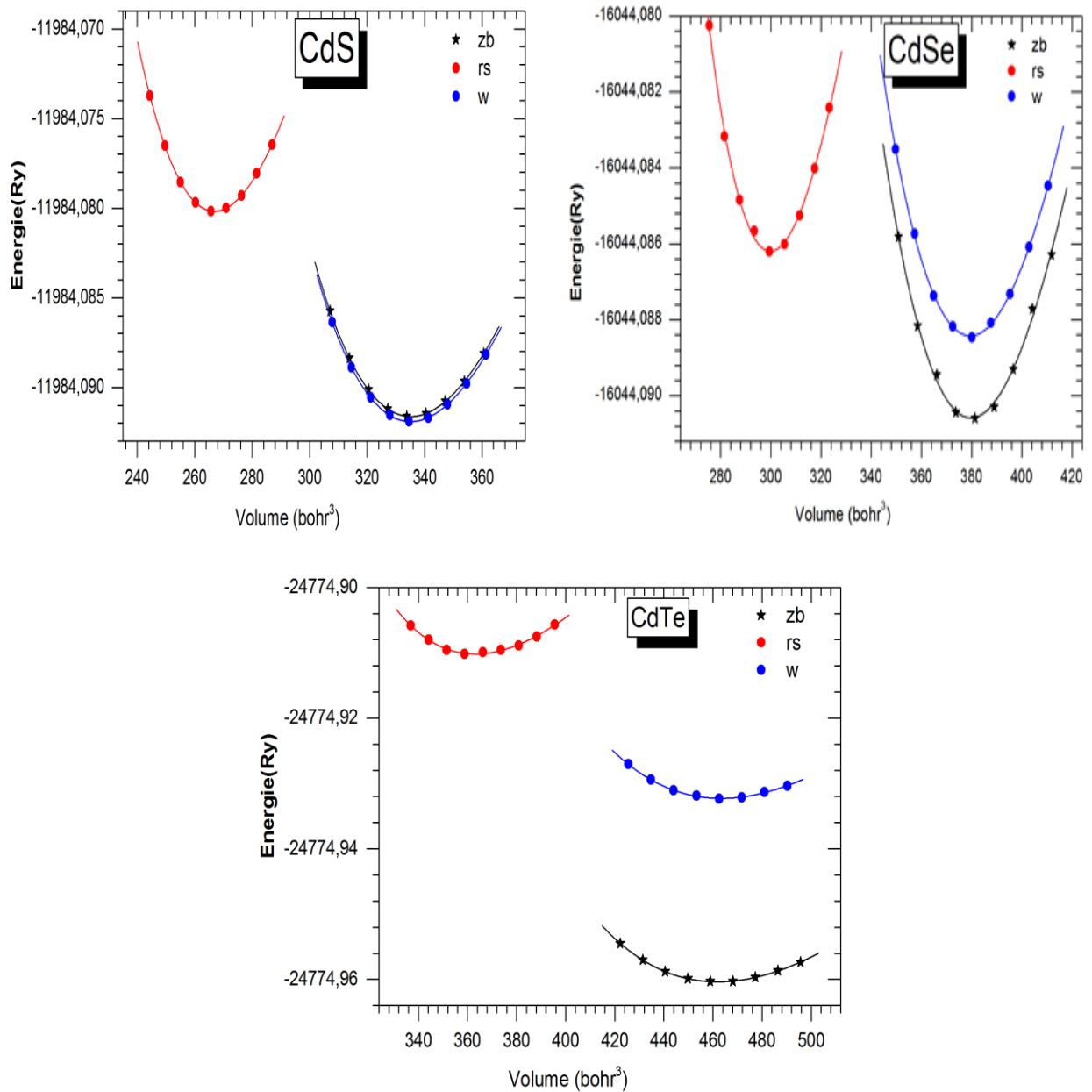


Figure IV-4:: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de CdS CdSe CdTe dans les phases zinc blende(zb) , wurtzite (h) et rocksalt (rs)

Phase rocksalt					
Composé	Paramètres	Notre travail		Résultats dans littérature	
		LDA	GGA-PBEsol	Expérimentaux	Théoriques
CdS	a (Å)	5.35	5.40	5.44 ^a	4.358 ^b
	B (GPa)	93.30	84.51	86.7 ^a	92.5 ^b
	B'	4.66	4.63	4.36 ^a	4.8 ^b

CdSe	a (Å)	5.56	5.62	-	-
	B (GPa)	80.17	71.46	-	-
	B'	5.28	5.97	-	-
CdTe	a (Å)	5.93	5.99	-	-
	B (GPa)	65.98	58.24	-	-
	B'	5.49	6.35	-	-
Phase zinc blende					
Composé	Paramètres	Notre travail		Résultats dans littérature	
		LDA	GGA-PBEsol	Expérimentaux	Théoriques
CdS	a (Å)	5.76	5.83	5.818 ^c	5.868 ^d , 5.77 ^e
	B (GPa)	69.07	62.16	62 ^c	59.05 ^d , 70.0 ^e
	B'	4.76	4.90	-	4.8 ^e
CdSe	a (Å)	6.01	6.08	6.05 ^f	6.07 ^j
	B (GPa)	60.43	55.16	53 ^j	66 ^j
	B'	4.43	4.42	-	4.2 ^j
CdTe	a (Å)	6.43	6.49	6.48 ^c	6.62 ^e
	B (GPa)	42.35	41.39	39 ^c	44.5 ^e
	B'	4.60	5.86	-	4.86 ^e
Phase hexagonale (wurtzite)					
Composé	Paramètres	Notre travail		Résultats dans littérature	
		LDA	GGA-PBEsol	Expérimentaux	Théoriques
CdS	a (Å)	4.08	4.12	4.137 ^c	4.178 ^h
	c/a	1.634	1.633	1.623 ^c	1.623 ^h
	B (GPa)	69.01	61.96	62 ^c	59.13 ^d
	B'	4.76	4.71	-	2.941 ⁱ
CdSe	a (Å)	4.25	4.41	4.299 ^g	-
	c/a	1.636	1.634	1.630 ^g	-
	B (GPa)	58.85	53.23	-	-
	B'	4.70	4.57	-	-
CdTe	a (Å)	4.54	4.58	4.54 ^k 4.57 ^g	-
	c/a	1.637	1.638	0.745 ^k 1.634 ^g	-
	B (GPa)	46.81	41.57	-	-
	B'	4.67	5.33	-	-

^aref [91], ^bref [92], ^cref [93], ^dref[94], ^eref[95], ⁱref[96], ^href[97], ^jref[98], ^gref[11], ^kref[99].

Tableau IV-2 : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés (CdS CdSe CdTe) dans les phases zinc blende, wurtzite and rocksalt.

En remarque le paramètre de réseau de composé CdX ($X = {}_{16}\text{S}$; ${}_{34}\text{Se}$ et ${}_{52}\text{Te}$) pour la même phase, augmente avec l'augmentation du numéro atomique (rayon atomique) de l'anion X alors le module de compressibilité diminue ce que signifie la structure devient moins dure. Notre résultat est en bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature.

IV.5 Les propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques des matériaux joue un rôle très important de point de vue technologique car elle nous permet de la détermination de champ d'application de ces matériaux. Parmi les grandeurs les plus important et qui nous intéresse dans cette partie, la détermination de la valeur et la nature de gap énergétique à partir de la structure de bandes et la densité d'états qui nous permet déterminer la nature des liaisons chimiques formées entre les différents atomes du matériau.

IV.5.1 Structure de bandes

La théorie des bandes d'énergie est une méthode qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques, ce qui permet de classer tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants en fonction du degré de remplissage de la bande de leurs états de base.

La structure de bandes d'énergie de nos composés CdS, CdSe et CdTe sont calculées selon les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA-PBEsol, LDA et l'approximation GGA combiné avec la méthode TB-mBJ. Nous avons considéré pour notre étude les deux phases structurales, la phase wurtzite et la phase zinc blende.

Les **figures IV-5** et **IV-6** présentent les structures de bandes de la phase zinc blende et la phase wurtzite respectivement pour les trois composés CdS CdSe et CdTe, il est clair d'après ces figures que les trois composés présentent un gap direct selon le point de haute symétrie $\Gamma - \Gamma$ et pour les deux phases structurales. Nous notons que les structures de bandes obtenues en utilisant les différentes approximations ont même allure, donc l'approximation n'affecte pas la nature des bandes mais elle a une influence sur les valeurs de gap.

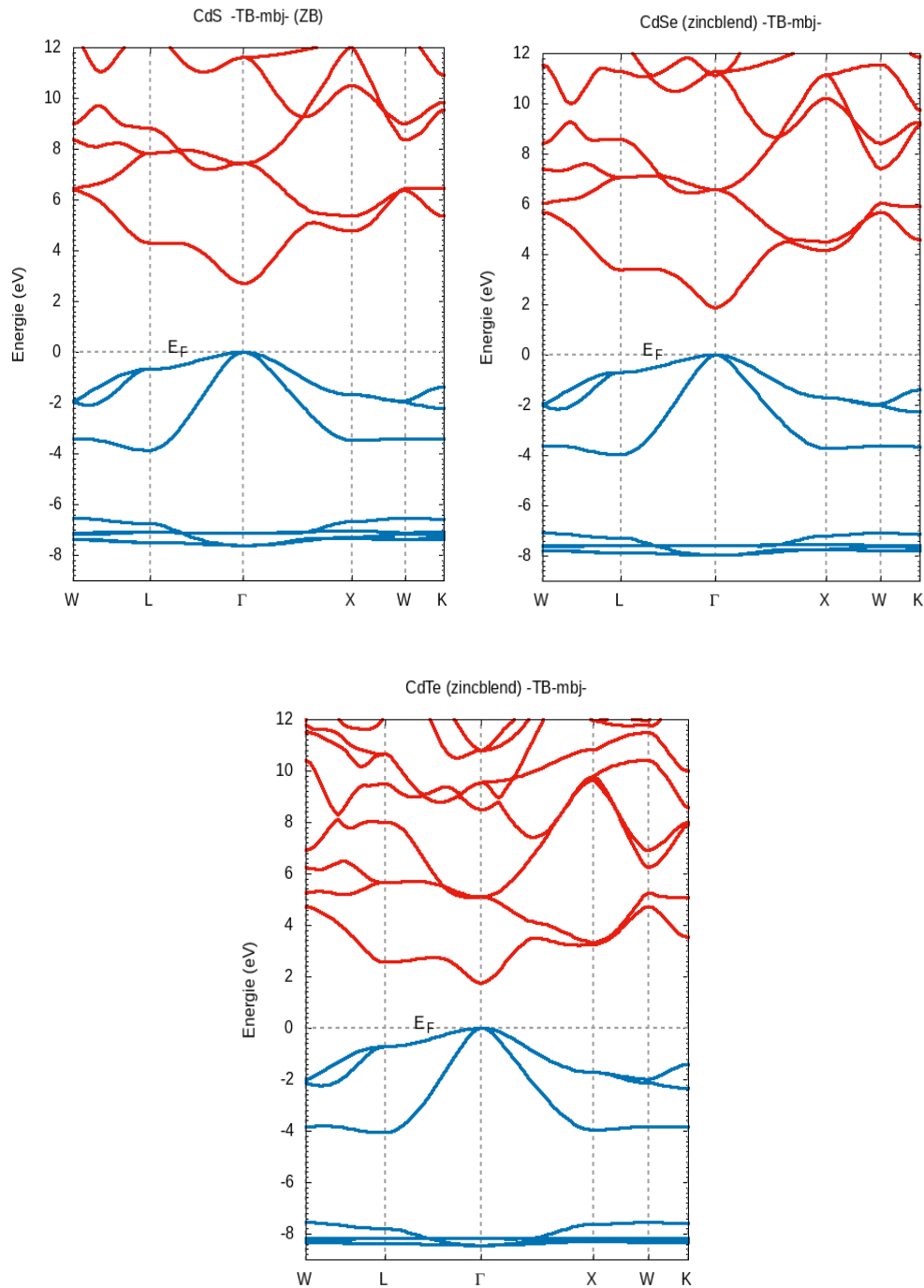


Figure IV-5- Structures de bandes des CdS CdSe CdTe calculées par LDA-TB-mBJ pour la structure zincblende

Les valeurs de gap obtenues pour nos composés sont résumées dans le tableau IV-3 avec les résultats expérimentaux et théoriques disponible dans la littérature pour les deux phases structurales. Nous remarquons que le composé CdSe présente la plus faible valeur de gap par rapport les deux autre composés (CdS et CdTe). Nous remarquons aussi que les valeurs des gaps énergétiques obtenues par l'approximation GGA-PBEsol et LDA sont sous-

estimées par rapport à l'expérimental. Ce comportement est bien connu dans les méthodes basées sur le formalisme de la DFT [86] puisque ces approximations ne tiennent pas compte des états excités cela est dû principalement à la simplicité de ces approches [87], une nette amélioration des gaps est observée lorsque nous avons utilisé la TB-mBJ, les résultats obtenus par TB-mBJ sont en raisonnable accord avec les résultats expérimentaux.

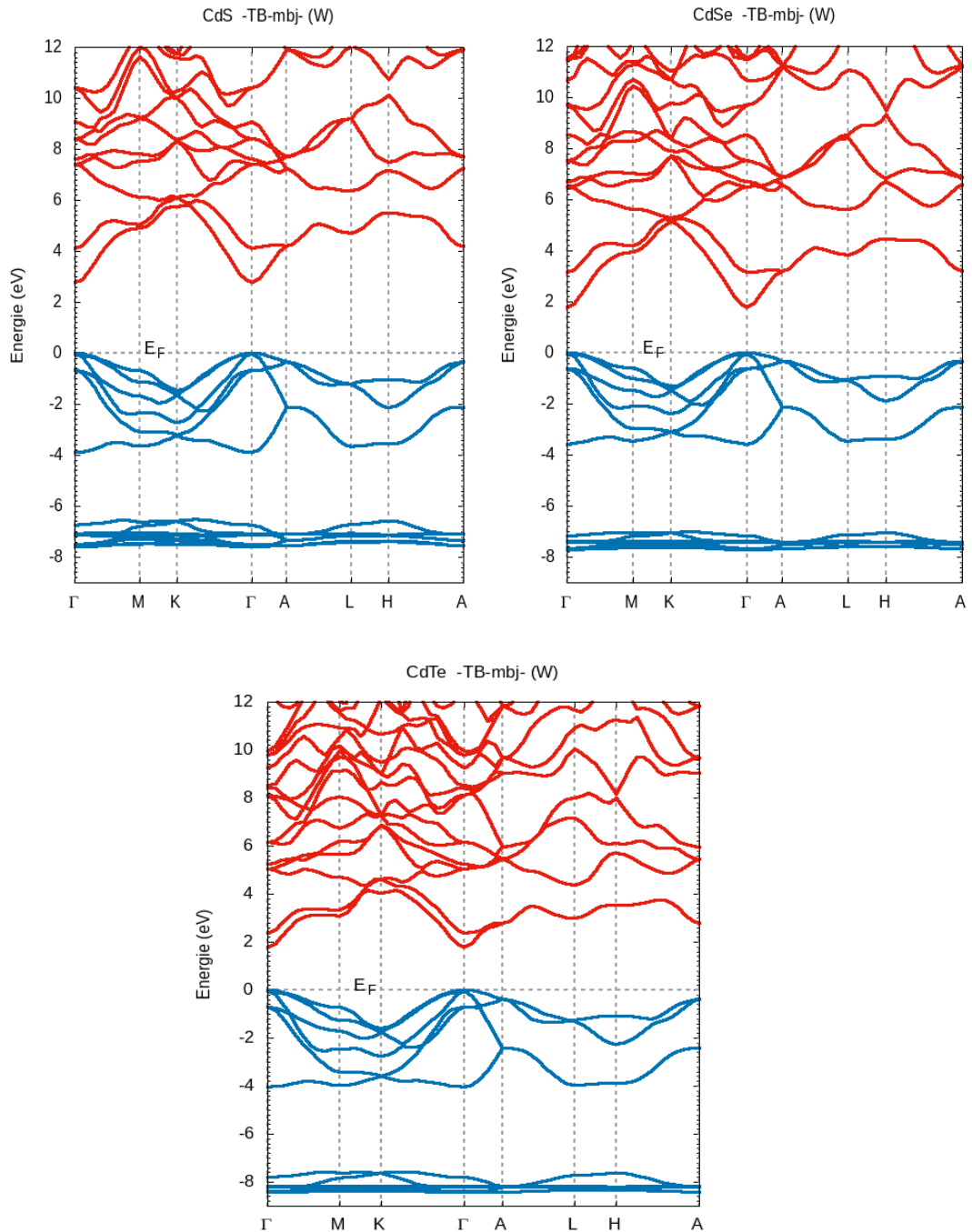


Figure IV-6 - Structures de bandes des CdS CdSe CdTe calculées par LDA-TB-mBJ pour la structure hexagonale

Phase zinc blende						
Composé	GGA_PBEsol		LDA	TB-mMBJ	exp	Théorique
CdS	$E_g^{\Gamma\Gamma}$	0.989	0.927	2.696	2.55 ^l	1.11 ^c
CdSe	$E_g^{\Gamma\Gamma}$	0.45	0.381	1.892	1.90 ^l	0.48 ^c
CdTe	$E_g^{\Gamma\Gamma}$	0.646	0.484	1.76	1.92 ^l , 1.6 ^b	0.62 ^c
Phase hexagonale (wurtzite)						
Composé	GGA_PBEsol		LDA	TB-mMBJ	Exp.	Théorique
CdS	$E_g^{\Gamma\Gamma}$	1.075	0.993	2.783	2.48 ^m	–
CdSe	$E_g^{\Gamma\Gamma}$	0.341	0.435	1.777	–	–
CdTe	$E_g^{\Gamma\Gamma}$	0.662	0.619	1.785	1.54 ^b	–

^lRef[100], ^cref [93], ^mref[101]. ^bref[106].

Tableau IV-3 : L'énergie de gap direct ($\Gamma - \Gamma$) en eV de CdS, CdSe et CdTe

IV.5.2 Densité d'états (DOS)

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux. L'analyse de la densité d'états partielle permet de connaître les informations qualitatives sur la nature des liaisons chimiques entre les atomes du cristal. Nous avons choisi la structure zinc blende pour étudier la densité d'états, les résultats obtenus par approximation GGA combiné avec la TB-mBJ est illustré sur la **figure IV-7** pour les composés CdX (ou l'anion X=S, Se et Te).

Les courbes de la densité d'états de ces composés ont la même allure générale mais il y a une faible différence de l'intensité. La densité d'états partielle peut être divisée en trois régions (voir **Figure IV-7**), au-dessous de niveau de Fermi E_f (la bande de valence), la première région dans l'intervalle de -4.5 à -2.6 eV est dominée par les états de p de l'anion (S, Se et Te) et de 5s du cation Cd, et une faible contribution des états 4p et 4d du Cd et les états s de l'anion.

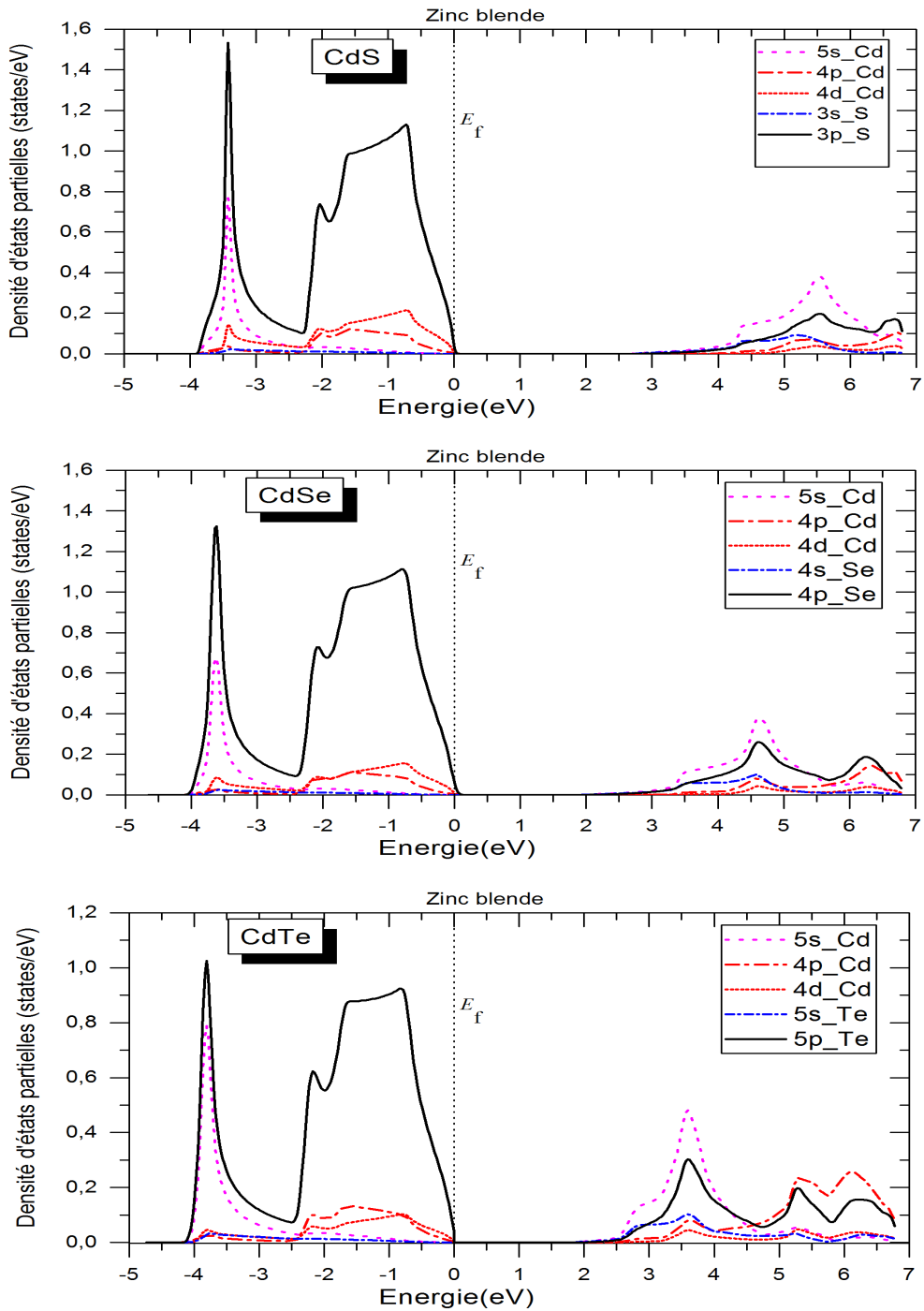


Figure IV-7 Densité d'états partielle des composés CdS, CdSe et CdTe calculées par LDA-TB-mBJ pour la structure zinc blende

La deuxième région, l'intervalle -2.5 eV jusqu'au bord supérieure de la bande de valence, est dominée par un large pic de p de l'anion avec une faible contribution des états 4p et 4d du Cd. Au-dessus de E_f (Dans la bande de conduction), la densité d'états est dominée par les états s du cation Cd et les états p de l'anion. On voit clairement que le mécanisme principal de la liaison chimique est l'hybridation entre les états 5s de cation Cd

et les états p de l'anion (hybridation de type sp). La liaison chimique a un caractère covalent parce que les états s du cation et les états p de l'anion sont fortement hybridés et dégénèrent sur une grande partie de leur extension.

IV.6 Les propriétés thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques ont été évaluées en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann dans l'approximation du temps de diffusion (τ) constant telle qu'utilisée dans le code BoltzTraP[88]. Des électrons de basse énergie proches de l'énergie de Fermi dans la bande de valence ou de conduction sont considérés.

La conductivité électrique, la conductivité thermique de la partie électronique et le coefficient Seebeck de nos composés de cadmium sont calculés dans l'intervalle de température de 200 à 1400K afin de calculer le facteur de mérite. Nous notons que la conductivité thermique de réseau κ_r est prise comme constante dans l'intervalle de température considérés.

La variation de la conductivité électrique (σ/τ) pour différentes valeurs de la température est présentée sur la figure IV-8. On remarque que les trois composés (CdS, CdSe et CdTe) ont une conductivité de type p (pour $\mu - E_f < 0$) plus importante que celle de l'homologue de type n (pour $\mu - E_f > 0$), cela est provient de la différence entre la mobilité des électrons et des trous ($\mu(p) > \mu(n)$). Nous notons ici que la tendance de la conductivité thermique électronique est similaire à celle de la conductivité électrique car les porteurs de charge sont également des porteurs de chaleur.

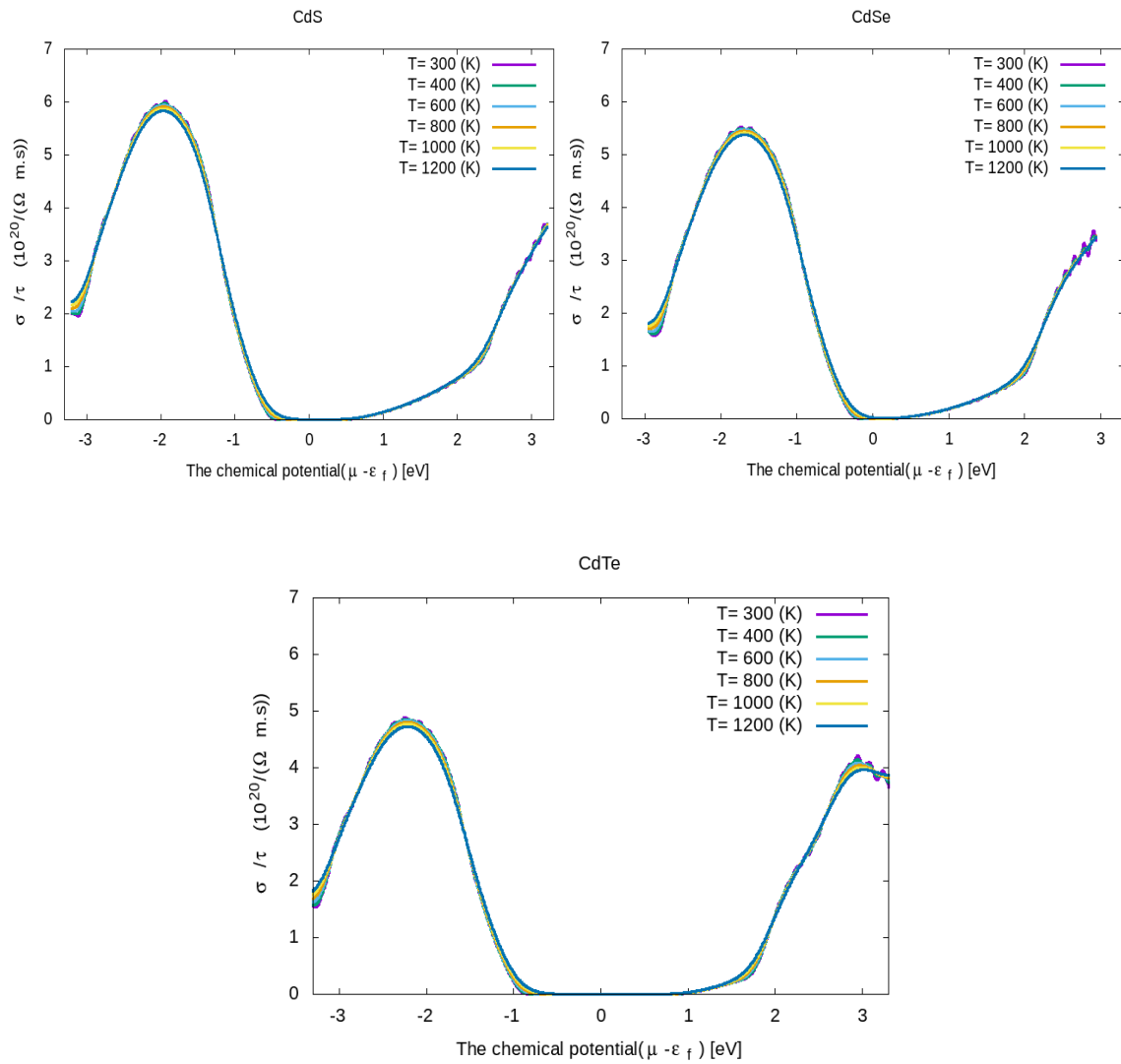


Figure IV-8 la Variation de la conductivité électronique en fonction de potentiel chimique ($\mu - E_f$ ($T = 0$)) de composés CdS, CdSe et CdTe (la phase zinc blende).

Pour mieux voir l'effet de température, nous avons tracé sur la **figure IV-9** et **IV-10**, la conductivité électrique (σ/τ) et la conductivité thermique de la partie électronique (κ_e/τ) en fonction de la température pour $\mu - E_f < 0$. On remarque que (σ/τ) et (κ_e/τ) augmentent avec l'augmentation de la température et le CdTe présente la plus faible conductivité électrique et thermique. Ce résultat s'interprète par le fait que la concentration des porteurs de charge dans CdTe est plus faible que celle dans le CdSe et CdS.

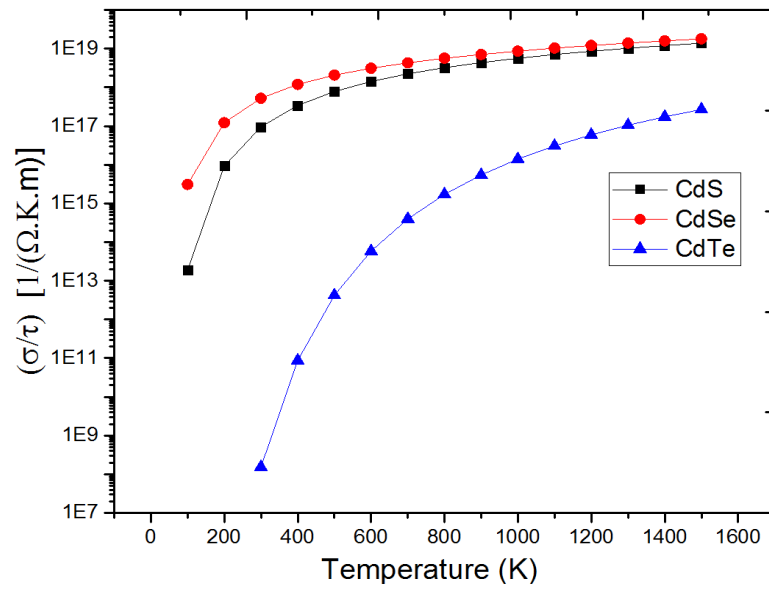


Figure IV-9 la Variation de la conductivité électronique en fonction de température de composés CdS, CdSe et CdTe (la phase zinc blende).

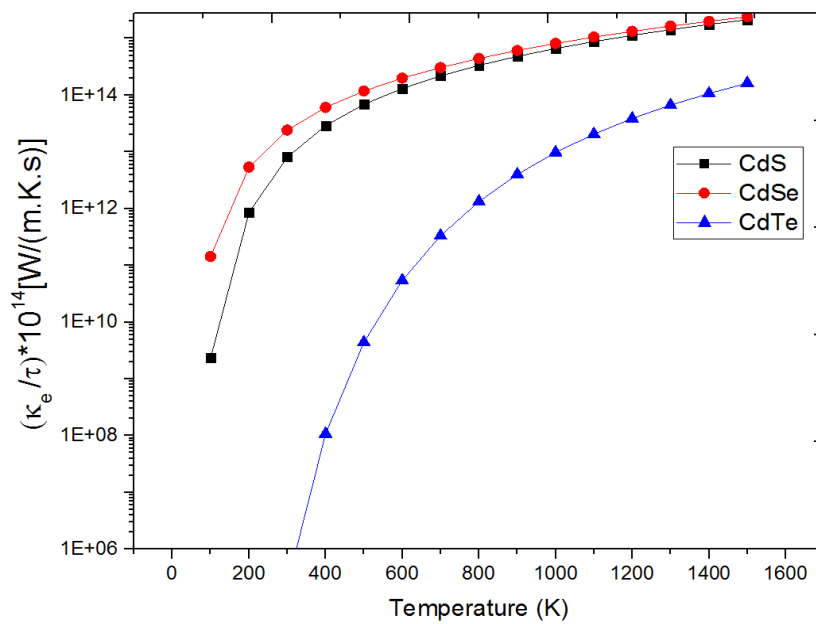


Figure IV-10 la Variation de la conductivité thermique de la partie électronique en fonction de température de composés CdS, CdSe et CdTe pour la phase zinc blende.

D'autant plus le coefficient de Seebeck (S) est important plus le matériau est bon pour la génération thermoélectrique. Les valeurs de S obtenues au-dessous de E_f (type p de porteurs) sont illustrées sur la **figure IV-11** en fonction de la température pour les trois composés. On remarque que le coefficient diminue lorsque la température augmente, cette variation en bon accord avec la variation de la conductivité électrique puisque le coefficient de Seebeck est inversement proportionnel à la conductivité électrique (densité de porteurs de charge). Le composé CdTe ayant un coefficient de Seebeck le plus important par rapport les composés CdS et CdSe puisque ayant une faible conductivité électrique et thermique.

Pour un bon matériau thermoélectrique, il est nécessaire de travailler sur un matériau afin de maximiser le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et de minimiser la conductivité thermique. Malheureusement, le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique ne sont pas indépendants l'un de l'autre, et varient de manière opposée avec la concentration en porteurs de charges, c'est pour cette raison que les semi-conducteurs possèdent des coefficients plus importants que les métaux. De plus, la possibilité d'instaurer à l'intérieur du matériau un fort gradient de température n'est possible que si la conductivité thermique est faible. Enfin, il est également intéressant d'avoir une bonne conductivité électrique afin d'augmenter le courant produit par la différence de température.

Pour mieux connaître la qualité thermoélectrique de nos composés, nous avons calculé le facteur de mérite thermoélectrique zT , par la relation [102,103]: $zT = \frac{\sigma S^2 T}{k_e + k_r}$. Le résultat obtenu est présenté sur la **figure IV-12**, (zT en fonction de la température). En remarque que le zT de nos composés diminue avec l'augmentation de température, en générale les valeurs de zT sont dans l'intervalle 0.8 à 1.0, nous notons que la génération d'électricité par l'effet thermoélectrique nécessite au moins des valeurs de zT entre 1.5 et 2 [104,105]. D'après les résultats que nous avons obtenus, le composés CdTe est un bon candidat pour la fabrication des dispositifs thermoélectriques puisque la valeur de zT est de l'ordre 1.

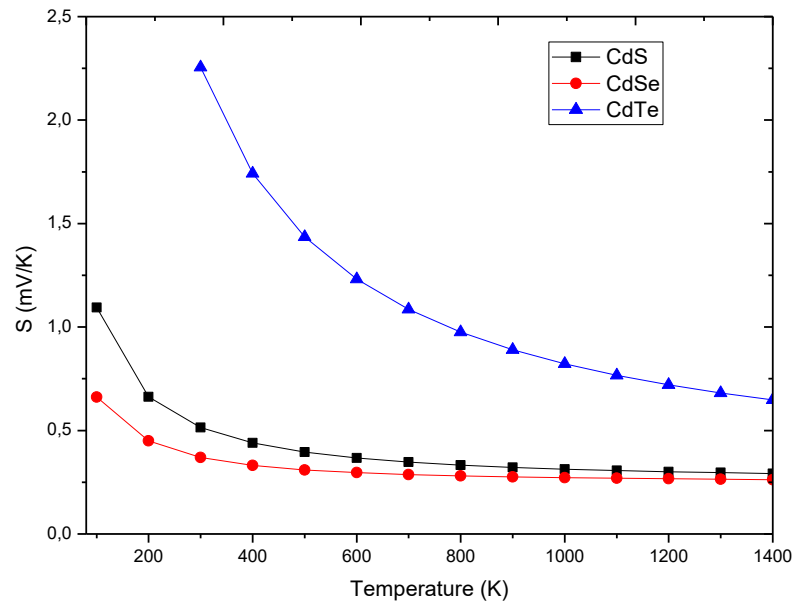


Figure IV-11 la Variation du coefficient de Seebeck en fonction de température de composés CdS, CdSe et CdTe pour la phase zinc blende.

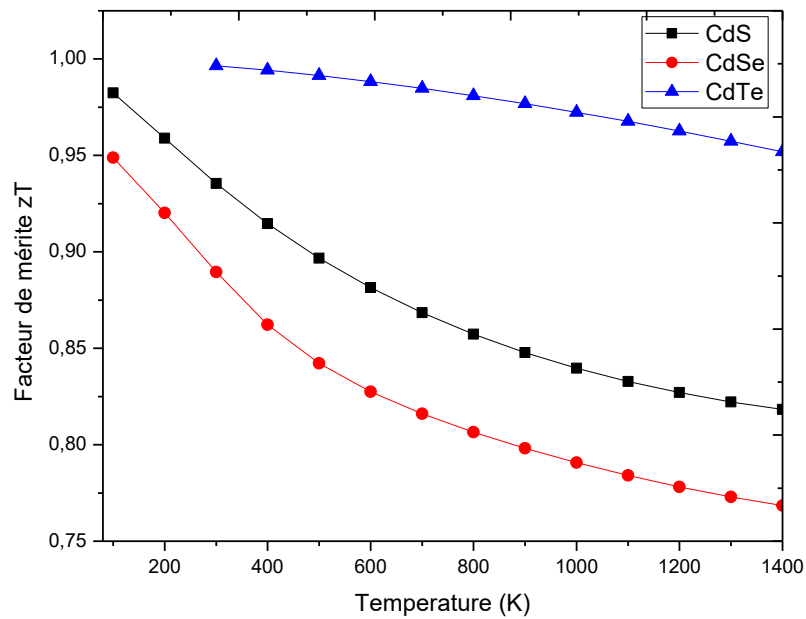


Figure IV-12 la Variation du facteur de mérite en fonction de température de composés CdS, CdSe et CdTe pour la phase zinc blende.

IV.7 Conclusion

Nous avons présenté une étude théorique sur les propriétés structurales, électroniques et thermoélectrique des composés CdX (X=S, Se et Te) en utilisant la méthode FP-LAPW basée sur la théorie fonctionnelle de la densité. Les résultats obtenus sont résumés par les points suivants :

- La structure la plus stable pour CdSe et CdTe est la structure zinc blende, alors pour le composé CdS peut être stable dans les deux structures hexagonale et zinc blende. Le paramètre de réseau pour la même phase, augmente avec l'augmentation du numéro atomique de l'anion S, Se et Te alors que le module de compressibilité diminue. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature.
- Les trois composés présentent un gap direct selon le point de haute symétrie $\Gamma - \Gamma$ et pour les deux phases structurales zinc blende et hexagonale. Les valeurs de gap obtenues par TB-mBJ sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Nous notons que les structures de bandes obtenues en utilisant les différentes approximations ont même allure, donc l'approximation n'affecte pas sur la nature des bandes mais elle a une influence sur les valeurs de gap.
- Les propriétés thermoélectriques ont été calculées en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann dans l'approximation du temps de diffusion (τ) constant. L'analyse de la variation de la conductivité électrique montre que les trois composés (CdS, CdSe et CdTe) ont une conductivité de type p, cette conductivité augmente rapidement avec l'augmentation de la température. Le CdTe présente la plus faible conductivité électronique et thermique, par conséquent, il a un coefficient de Seebeck le plus important par rapport les composés CdS et CdSe, donc le composé CdTe est un bon candidat pour fabrication des dispositifs thermoélectriques, cette propriété est confirmée par le calcul de facteur de mérite.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Isshiki, J. Wang, « II-IV Semiconductors for Optoelectronics »: CdS, CdSe, CdTe, in: S. Kasap, P. Capper (Eds.), Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer International Publishing, Cham, 2017: pp. 1–1. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_33
- [2] B. Yang, Y. Ishikawa, T. Miki, Y. Doumae, M. Isshiki, « Aging behavior of some residual impurities in CdTe single crystals », Journal of Crystal Growth. 179 (1997) 410–414. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00179-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00179-6)
- [3] A.W. Brinkman, « Properties of narrow gap cadmium-based compounds », Electronic Materials Information Services. 10 (n.d.).
- [4] M. Salman Khan, B. Gul, G. Khan, M. Benaadad, B. Ghlamallah, S. Ali Khattak, T. Khan, S. Zulfiqar, S.K. Shah, M. Adil Khan, « Ab-initio study about the electronic, optical and thermoelectric nature of α -, β -, and γ -phases of CdS semiconductor: using the accurate m-BJ approach », Phys. Scr. 96 (2021) 055803. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/abe6bd>
- [5] B. Sapoval, C. Hermann, « Physics of semiconductors », Springer, New York Berlin, 1995.
- [6] H. Mathieu, H. Fanet, « Physique des semiconducteurs et des composants électroniques : cours et exercices corrigés », Dunod, Paris, 2009.
- [7] Y.P. Varshni, « Temperature dependence of the energy gap in semiconductors », Physica. 34 (1967) 149–154. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(67\)90062-6](https://doi.org/10.1016/0031-8914(67)90062-6)
- [8] A.E. Rakhshani, A.S. Al-Azab, « Characterization of CdS films prepared by chemical-bath deposition », J. Phys.: Condens. Matter. 12 (2000) 8745–8755. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/40/316>
- [9] K. Ravichandran, P. Philominathan, « Comparative study on structural and optical properties of CdS films fabricated by three different low-cost techniques », Applied Surface Science. 255 (2009) 5736–5741. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.12.076>
- [10] J.-H. Lee, Effects of pH of Reaction Solution on the Structural and Optical Properties of CdS Thin Films for Solar Cell Applications, 24 (2011) 616–621. <https://doi.org/10.4313/JKEM.2011.24.8.616>
- [11] S. Adachi, Properties of semiconductor alloys: group-IV, III-V and II-VI semiconductors, Wiley, Chichester, U.K, 2009.
- [12] N.S. Kozhevnikova, A.A. Rempel, F. Hergert, A. Magerl, Structural study of the initial growth of nanocrystalline CdS thin films in a chemical bath, Thin Solid Films. 517 (2009) 2586–2589. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.10.014>
- [13] J.O. Nriagu, Production, uses, and properties of cadmium, John Wiley and Sons, Toronto (Ont.), 1980.
- [14] Canada, Environnement Canada, Canada, Santé Canada, Le cadmium et ses composés, Environnement Canada, Ottawa, 1994.
- [15] M. Gérard, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, 2001. https://www.senat.fr/rap/100-261/100-261_mono.html

- [16] G. Souad, Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux, PhD Thesis, l'université du 20 août 1955, skikda, 2008.
- [17] N.E.H. Laouadi, Etude des propriétés de couches minces de sulfure de cadmium déposées par bain chimique, PhD Thesis, Université Oum El Bouaghi, 2012.
- [18] R. Castro-Rodríguez, A.I. Oliva, V. Sosa, F. Caballero-Briones, J.L. Peña, Effect of indium tin oxide substrate roughness on the morphology, structural and optical properties of CdS thin films, *Applied Surface Science*. 161 (2000) 340–346.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00574-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00574-7)
- [19] J.-H. Lee, Influence of substrates on the structural and optical properties of chemically deposited CdS films, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 6089–6093.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.097>
- [20] S.P. Mondal, H. Mullick, T. Lavanya, A. Dhar, S.K. Ray, S.K. Lahiri, Optical and dielectric properties of junctionlike CdS nanocomposites embedded in polymer matrix, *Journal of Applied Physics*. 102 (2007) 064305. <https://doi.org/10.1063/1.2784017>
- [21] S. Prabakar, M. Dhanam, CdS thin films from two different chemical baths—structural and optical analysis, *Journal of Crystal Growth*. 285 (2005) 41–48.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.08.008>
- [22] K. Zanio, F.H. Pollak, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 13 (Cadmium Telluride), *Physics Today*. 31 (1978) 53–54. <https://doi.org/10.1063/1.2995143>
- [23] R.B. Bylisma, P.M. Bridenbaugh, D.H. Olson, A.M. Glass, Photorefractive properties of doped cadmium telluride, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 889–891. <https://doi.org/10.1063/1.98845>
- [24] A.J. Strauss, The physical properties of cadmium telluride, *Rev. Phys. Appl. (Paris)*. 12 (1977) 167–184. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01977001202016700>
- [25] K.W. Mitchell, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, Analysis of the fill factor for n-CdS/p-CdTe solar cells, *Solid-State Electronics*. 20 (1977) 559–561.
[https://doi.org/10.1016/0038-1101\(77\)90092-2](https://doi.org/10.1016/0038-1101(77)90092-2)
- [26] A. Luque, S. Hegedus, eds., *Handbook of photovoltaic science and engineering*, Wiley, Hoboken, NJ, 2003.
- [27] M.A.J.S. Prener, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, Amsterdam : North Holland, 1967.
- [28] B. Gil, D.J. Dunstan, Tellurium-based II-VI compound semiconductors and heterostructures under strain, *Semicond. Sci. Technol.* 6 (1991) 428–438.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/6/6/003>
- [29] G. Entine, D.A. Garcia, D.E. Tow, Review of CdTe medical applications, *Rev. Phys. Appl. (Paris)*. 12 (1977) 355–359. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01977001202035500>
- [30] INRS, Cadmium et composés minéraux, n.d. <https://www.inrs.fr/>
- [31] H. Köhler, Optical properties and energy-band structure of CdO, *Solid State Communications*. 11 (1972) 1687–1690. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(72\)90772-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(72)90772-7)
- [32] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, First-principles study of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs, *Phys. Rev. B*. 73 (2006) 245212. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.245212>

- [33] Y. Dou, R.G. Egdell, D.S.L. Law, N.M. Harrison, B.G. Searle, An experimental and theoretical investigation of the electronic structure of CdO, *J. Phys.: Condens. Matter.* 10 (1998) 8447–8458. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/38/006>
- [34] M.D. Uplane, P.N. Kshirsagar, B.J. Lokhande, C.H. Bhosale, Characteristic analysis of spray deposited Cadmium oxide thin films, *Materials Chemistry and Physics.* 64 (2000) 75–78. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00242-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00242-4)
- [35] T.L. Chu, S.S. Chu, Degenerate cadmium oxide films for electronic devices, *JEM.* 19 (1990) 1003–1005. <https://doi.org/10.1007/BF02652928>
- [36] R. Kondo, H. Okimura, Y. Sakai, Electrical Properties of Semiconductor Photodiodes with Semitransparent Films, *Japanese Journal of Applied Physics.* 10 (1971) 1547–1554. <https://doi.org/10.1143/jjap.10.1547>
- [37] C.H. Champness, C.H. Chan, Optimization of CdO layer in a SeCdO photovoltaic cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 37 (1995) 75–92. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(94\)00199-5](https://doi.org/10.1016/0927-0248(94)00199-5)
- [38] K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, Structural characterization of cadmium oxide thin films deposited by spray pyrolysis, *Journal of Crystal Growth.* 147 (1995) 355–360. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)00634-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)00634-2)
- [39] A. Luc, Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques, PhD Thesis, LEM - ONERA - CNRS - Laboratoire d'étude des microstructures [Châtillon], 2016. <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01347209>
- [40] P. Magri, thèse de doctorat, Université de Metz, 1995.
- [41] YVENOU, Etienne, Développement de modules thermoélectriques imprimés et flexibles pour des applications à température ambiante, THÈSE, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, 2017.
- [42] Bouyrie, Yohan, Identification, synthèse et caractérisation de phases, 2015.
- [43] Lenoir, B, Introduction à la thermoélectricité, (2008). <http://gdr-thermoelectricite.cnrs.fr/ecole2012/ermit2012-lenoir.pdf>
- [44] D. Boudemagh, Thèse de Doctorat, Université Joseph-Fourrier, 2010.
- [45] Jonas, Roux-Briffaud, Etude bibliographique, in: *La Thermoélectricité*, 2008.
- [46] A. Elghool, F. Basrawi, T. K. Ibrahim, K. Habib, H. Ibrahim et D. M. N. D. Idris, A review on heat sink for thermo-electric power generation: Classifications and parameters affecting performance, *Energy Conversion and Management.* 134 (2017) 260.
- [47] E. Altenkirch, *Phis. Z.* 10 (1909) 560–580.
- [48] E. Altenkirch, *Phis. Z.* 12 (1911) 920–924.
- [49] Thi Thanh Xuan VO, Nanomatériaux pour applications thermoélectriques, THÈSE DE DOCTORAT CHIMIE, UNIVERSITÉ PARIS-SUD, 2015.
- [50] F.Z. Fouddad, Contribution à l'étude des propriétés physiques des alliages à base d'argent de type Ag₂X, (X= (S, Se)), 2019.
- [51] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927).
- [52] P.Kiréev, *La physique des semiconducteurs*, 2^{ème} édition, édition Mir. Moscou, 1975.

- [53] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928) 89–110.
<https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>
- [54] K. Haddadi, Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa_3 , Université Ferhat Abbas de Sétif, 2013.
- [55] Born, M, J.R. Oppenheimer, On the Quantum Theory of Molecules, *Annalen Der Physik* (Leipzig). 84 (1927) 457.
- [56] V.Fock, *Z.Physik.* 61 (1930) 126–148.
- [57] L. Fast, J. M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson, *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 17431.
- [58] Belkharroubi Fadila, Contribution à l'étude des propriétés structurales, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et électroniques des alliages à base de terre rare HoX ($X= \text{N}, \text{O}, \text{S}$ et Se) par la méthode du potentiel total des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, 2015.
- [59] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H.J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag, G. Landwehr, *Journal of Applied Physics.* 84 (1998) 1650.
<https://doi.org/10.1063/1.368234>
- [60] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
<https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>
- [61] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, M. Cardona, *Phys. Status Solidi.* B215 (1999) 5.
- [62] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei.* 6 (1927) 602.
- [63] P.A.M. Dirac, Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26 (1930) 376.
- [64] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [65] L. Hedin, B. Lundqvist, *J. Phys. C.* 4 (1971) 2064.
- [66] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [67] E. Fermi, *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
- [68] Robert G, Parr, Weitao Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press. (1989) 350.
- [69] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [70] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133 (1965) 140.
- [71] E. K. U. Gross, in *DFT-I, II, TDDFT-I, II*; International Centre for Theoretical Physics, Trieste, 2000.
- [72] J. Kohanoff, in *Electronic Structure calculations and First-Principles Molecular Dynamics Simulations* International Centre for Theoretical Physics, Trieste, 1998.
- [73] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [74] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, . . . *Physical Review Letters.* 77 (1996) 3865.
- [75] J.C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846–851.
- [76] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 3060-3083.

- [77] D.D. Koelling, G.O. Arblman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *J. Phys. F: Met. Phys.* 5 (1975) 2041-2054.
- [78] T. Takeda, J. Kubler, Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations, *J. Phys. F: Met. Phys.* 9 (1979) 661-672.
- [79] D.J. Singh, Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd, *Phys. Rev. B.* 44 (1991) 7451-7454.
- [80] D.J. Singh, K. Schwarz, P. Blaha, Electric-field gradients in YBa₂Cu₃O₇ : Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 5849-5852.
- [81] D.K. Schwarz, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, (n.d.) 272.
- [82] D.D. Koelling, B.N. Harmon, *Journal of Physics C: Solid State Physics.* 10 (1977) 3107-3114.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/10/16/019>
- [83] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, 64 (2001) 195134.
- [84] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, 147 (2002) 71-76.
- [85] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, 100 (2008) 136406.
- [86] F. Tran, P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, *Physical Review Letters.* 102 (2009).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>
- [87] D. Koller, F. Tran, and B. Plaha, *Phys. Rev.B* 85 (2012) 1-8., (n.d.).
- [88] G.K.H. Madsen, J. Carrete, M.J. Verstraete, BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients, *Computer Physics Communications.*, 231 (2018) 140-145.
- [89] S. Ouendadji, S. Ghemid, H. Meradji, F.E.H. Hassan, Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds, *Computational Materials Science.* 50 (2011) 1460-1466.
- [90] F. Birch, Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°K, *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 1257.
<https://doi.org/10.1029/JB083iB03p01257>
- [91] T. Suzuki, T. Yagi, S. Akimoto, T. Kawamura, S. Toyoda, S. Endo, Compression behavior of CdS and BP up to 68 GPa, *Journal of Applied Physics.* 54 (1983) 748-751.
<https://doi.org/10.1063/1.332032>
- [92] J.J. Tan, Y. Li, G.F. Ji, *ACTA Physica Polonica A.* 120 (2011).
- [93] O. Madelung, H. Landolt, R. Börnstein, W. Martienssen, eds., Numerical data and functional relationships in science and technology: new series. Group 3 Vol. 17 Subvol. a: Condensed matter Semiconductors Physics of group IV elements and III - V compounds, Springer, Berlin, 1982.
- [94] Z. Ping, Li. Zhifeng, W. xinqiang, Z. Mu, H. Chenghua, Z. Zhou, W. Jinghe, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 75 (2014) 662.

- [95] S. Zerroug, F. Ali Sahraoui, N. Bouarissa, Structural parameters and pressure coefficients for CdS_xTe_{1-x}: FP-LAPW calculations, *Eur. Phys. J. B.* 57 (2007) 9–14.
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2007-00157-8>
- [96] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe, *Physica B: Condensed Matter.* 373 (2006) 124–130.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.11.099>
- [97] J.-C. Wu, J. Zheng, C.L. Zacherl, P. Wu, Z.-K. Liu, R. Xu, Hybrid Functionals Study of Band Bowing, Band Edges and Electronic Structures of Cd_{1-x}Zn_xS Solid Solution, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 19741–19748. <https://doi.org/10.1021/jp204799q>
- [98] M. D. Knudson, Y. M. Gupta, *Physical Review B.* 59 (n.d.) 11 704.
- [99] A. Ranga Rao, V. Dutta. « Hexagonal CdTe nanorods in spray deposited CdTe nanoparticle thin films » *physica status solidi* 2004, <https://doi.org/10.1002/pssa.200409057>
- [100] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, R.L. Martin, Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional, *The Journal of Chemical Physics.* 123 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.2085170>
- [101] Madelung, O., *Semiconductors: Data Handbook*, 3rd ed.; Springer, New York, 2004.
- [102] A. F. Ioffe, *Energetic basis of thermoelectrical cells from semiconductors*, Academy of Sciences of the USSR. (1950).
- [103] M.V. Vedernikov, E.K. Iordanishvili, A.F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion, in: *Seventeenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ICT98* (Cat. No.98TH8365), IEEE, Nagoya, Japan, 1998: pp. 37–42. <https://doi.org/10.1109/ICT.1998.740313>
- [104] L.E. Bell, Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, *Science.* 321 (2008) 1457–1461.
<https://doi.org/10.1126/science.1158899>
- [105] J. Yang, F.R. Stabler, Automotive Applications of Thermoelectric Materials, *Journal of Elec Materi.* 38 (2009) 1245–1251. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0680-z>
- [106] S.K. Pandey, Umesh Tiwari, R. Raman, Chandra Prakash, Vamsi Krishna, Viresh Dutta, K. Zimik, Growth of cubic and hexagonal CdTe thin films by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 473,1, (2005) 54-57, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.06.157>