

# République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Chérif  
Messaadia – Souk Ahras



Laboratoire de Physique de la Matière  
et du Rayonnement

Faculté des Sciences et de Technologie

## Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de  
Doctorat de 3<sup>ème</sup> Cycle en Physique

Option : Matière condensée

Titre

### Etude des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des matériaux bidimensionnels

Présenté par

**HAOUAM Marwa**

**Devant le jury suivant**

Dr. AZZOUZI Faïçal	Pr	U. Souk Ahras	Président
Dr. ZANAT Kamel	Pr	U. Guelma	Directeur de thèse
Dr. REBAH Nor	Pr	U. Souk Ahras	Co-directeur de thèse
Dr. CHEMAM Faïçal	Pr	U. Tebessa	Examineur
Dr. CHAOUICHE Yassine	Pr	U. Tebessa	Examineur
Dr. AOUADI Sassi	MCA	U. Souk Ahras	Examineur
Dr. HAMIDANI Ali	MCA	U. Guelma	Invité

# *Dédicaces*

*À mes plus chers parents,*

*À mes frères bien-aimés, Saleh, Abde alli, Akram et  
Louey, et ma sœur adorée Hanane,*

*À mon cher mari, Nasreddine Benhamdi,*

*À les belles petites enfants, Maria, Taha Moubine,  
Loukmane, Imran Safi Allah,*

*À toute ma famille et mes amis,*

# Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier **Dieu** le tout-puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Je suis reconnaissant envers le Laboratoire de Physique de Guelma (LPG) de l'université 8 mai 1945 de Guelma pour m'avoir fourni un cadre de recherche stimulant et propice à l'épanouissement de mes travaux. Je remercie particulièrement **Pr. Badis BENNECER**, qui était professeur à l'Université de Guelma et directeur du laboratoire (Que Dieu ait son âme), pour m'avoir permis de réaliser mon doctorat au sein du LPG. Mes plus vifs remerciements à Monsieur **Dr. Ali HAMIDANI**, Professeur à l'université de Guelma. J'ai beaucoup appris à ses côtés. Chacune de nos discussions m'a stimulé vers l'excellence grâce à sa créativité et sa passion pour la science. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée en me laissant une liberté d'action durant la réalisation de mon travail de recherche.

Je suis extrêmement reconnaissant à mon directeur de thèse, Monsieur le **Pr. Kamel ZANAT**, pour son encadrement précieux, sa patience et sa confiance inestimables. Ses conseils avisés, sa rigueur scientifique et son enthousiasme communicatif m'ont permis de progresser considérablement tout au long de mon doctorat. Je tiens également à remercier ma co-directrice de thèse, Mme le **Pr. Nor REBAH** de l'université de Souk-Ahras, pour sa disponibilité constante, ses encouragements et ses précieux conseils.

Je remercie sincèrement M. Faiçal AZZOUZI, Professeur à l'université de Souk-Ahras, d'avoir accepté de présider le jury et d'évaluer ma thèse. Je suis reconnaissant aux membres du jury, M. Faiçal CHEMAM, Professeur à l'Université de Tebessa, M. Yasmine CHAOUICHE, Professeur à l'Université de Tebessa, et M. Sassi AOUADI, MCA à l'Université de Souk-Ahras, pour le temps et les efforts qu'ils ont consacrés à l'évaluation de mon travail. Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à M. Ali HAMIDANI, MCA à l'Université de Guelma, pour avoir accepté d'être l'invité d'honneur de ma thèse.

Je suis reconnaissant à l'équipe du Laboratoire de Physique de la Matière et du Rayonnement (LPMR) à l'université de Souk Ahras, et particulièrement au Directeur du laboratoire, **Pr. Abdesselam BOUGUERRA**, pour leur soutien et leur aide précieuse. Je remercie également mes collègues doctorants, Ph.D. Ikram DJEBABLIA et Ph.D. Khawla CHAOUI, pour leur camaraderie et leur esprit d'entraide.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude au Pr. Fatih ERSAN de l'université Aydin Adnan Menderes, en Turquie, pour m'avoir accueilli lors de deux formations de courte durée au sein de son laboratoire. Je suis reconnaissant pour son accueil chaleureux, ses conseils avisés et pour son aide précieuse. Je remercie également le Dr. Yusuf ZUNTU ABDULLAHI, Professeur à l'Université Aydin Adnan Menderes, pour son aide précieuse.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

*Marwa Haouam*

## Résumé

Dans cette thèse, nous avons mené une étude sur les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermoélectriques des composés lamellaires  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ , qui sont deux nouveaux membres de la famille  $\text{MAX}_3$ . Pour atteindre notre objectif, nous avons utilisé une approche de calcul ab initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en tenant compte d'une correction empirique de van der Waals (vdW). Dans le présent travail, nous avons utilisé le Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). Et la théorie du transport de Boltzmann semi-classique pour calculer les propriétés thermoélectriques.

Dans un premier temps, les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés ont été étudiées. Les résultats obtenus montrent que ces composés sont des semi-conducteurs à bande interdite étroite. L'analyse de la structure électronique indique que le caractère du maximum de la bande de valence provient principalement des états p des atomes S et Se. De plus, ils présentent une stabilité mécanique, dynamique et thermodynamique. Les résultats montrent que leurs distances intercouches sont plus larges que celles de la plupart des composés dichalcogénures de métaux de transition. De plus, concernant les mobilités moyennes, elles sont raisonnablement élevées pour les électrons et les trous, mais une anisotropie considérable est observée. Dans les directions du plan, la mobilité des électrons est supérieure à celle de la mobilité hors plan (direction z) dans les deux composés.

Dans un deuxième temps, ce travail s'intéresse aux propriétés thermoélectriques. Nous discutons en détail de l'effet de la température sur ces propriétés. Nous rapportons que la conductivité thermique du réseau  $\kappa_l$ , à température ambiante, est de  $0.53 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour  $\text{CdSbS}_3$  et de  $0.13 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour  $\text{CdSbSe}_3$ . Cette dernière valeur est similaire à celle du  $\text{ZnPSe}_3$ , qui s'est avérée inférieure à tous les autres matériaux 2D. Plus remarquable encore, le facteur de mérite thermoélectrique du  $\text{CdSbS}_3$  atteint 2.34 à 1400 K et 2.68 pour le  $\text{CdSbSe}_3$  à 850 K, ce qui constitue un record très élevé à cette température. De plus, leur facteur de mérite thermoélectrique dépasse l'unité au-dessus de la température ambiante.

**Mots Clée :**  $\text{CdSbS}_3$ ,  $\text{CdSbSe}_3$ ,  $\text{MAX}_3$ , DFT, van der Waals, propriétés électroniques, propriétés mécaniques, propriétés thermoélectriques, conductivité thermique du réseau, facteur de mérite.

## Abstract

In this thesis, we have conducted a study of the structural, electronic, mechanical, and thermoelectric properties of the layered compounds  $\text{CdSbS}_3$  and  $\text{CdSbSe}_3$ , which are two new members of the  $\text{MAX}_3$  family. To achieve our objective, we used an ab initio calculation approach based on density functional theory (DFT), taking into account an empirical van der Waals (vdW) correction. In this work, we used the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). And the semi-classical Boltzmann transport theory to calculate the thermoelectric properties.

In the first step, the structural, electronic, and mechanical properties of the compounds were studied. The results obtained show that these compounds are narrow bandgap semiconductors. The analysis of the electronic structure indicates that the character of the valence band maximum mainly comes from the p states of the S and Se atoms. In addition, they exhibit mechanical, dynamic, and thermodynamic stability. The results show that their interlayer distances are wider than those of most transition metal dichalcogenide compounds. Furthermore, regarding the average mobilities, they are reasonably high for electrons and holes, but a considerable anisotropy is observed. In the in-plane directions, the electron mobility is higher than the out-of-plane mobility (z direction) in both compounds.

In a second step, this work focuses on the thermoelectric properties. We discuss in detail the effect of temperature on these properties. We report that the lattice thermal conductivity  $\kappa_l$ , at room temperature, is  $0.53 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  for  $\text{CdSbS}_3$  and  $0.13 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  for  $\text{CdSbSe}_3$ . The latter value is similar to that of  $\text{ZnPSe}_3$ , which has been found to be lower than all other 2D materials. More remarkably, the thermoelectric figure of merit of  $\text{CdSbS}_3$  reaches 2.34 at 1400 K and 2.68 for  $\text{CdSbSe}_3$  at 850 K, which is a very high record at this temperature. Moreover, their thermoelectric figure of merit exceeds unity above room temperature.

**Keywords:**  $\text{CdSbS}_3$ ,  $\text{CdSbSe}_3$ ,  $\text{MAX}_3$ , DFT, van der Waals, electronic properties, mechanical properties, thermoelectric properties, lattice thermal conductivity, figure of merit.

## ملخص

في هذه الأطروحة، أجرينا دراسة للخصائص البنيوية والإلكترونية والميكانيكية والكهروحرارية للمركبات الطبقيّة  $CdSbS_3$  و  $CdSbSe_3$ ، وهما عضوين جديدين من عائلة  $MAX_3$ . لتحقيق هدفنا، استخدمنا نهجاً حسابياً أولاً قائماً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، مع الأخذ بعين الاعتبار تصحيح فان دير فالز (vdW) التجريبي. في هذا العمل، استخدمنا حزمة المحاكاة (VASP). ونظرية نقل بولتزمان شبه الكلاسيكية لحساب الخصائص الكهروحرارية.

في البداية، تمت دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والميكانيكية للمركبات. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن هذه المركبات عبارة عن أشباه موصلات ذات فجوة نطاقية ضيقة. يشير تحليل البنية الإلكترونية إلى أن طبيعة الحد الأقصى لفرقة التكافؤ تنشأ بشكل أساسي من حالات  $p$  لذرات  $S$  و  $Se$ . بالإضافة إلى ذلك، فهي تتميز باستقرار ميكانيكي وديناميكي وحراري ديناميكي. تُظهر النتائج أن المسافات بين الطبقات أوسع من معظم مركبات ثنائية الكالكوجينيدات لمعادن الانتقال. بالإضافة إلى ذلك، فيما يتعلق بالتنقلات المتوسطة، فهي مرتفعة بشكل معقول للإلكترونات والثقوب، ولكن لوحظ وجود تباين كبير. في اتجاهات المستوى، تكون حركة الإلكترون أعلى من حركتها خارج المستوى (اتجاه  $z$ ) في كلا المركبين.

في المرحلة الثانية، يهتم هذا العمل بالخصائص الكهروحرارية. نناقش بالتفصيل تأثير درجة الحرارة على هذه الخصائص. نذكر أن الموصلية الحرارية للشبكة  $\kappa_l$ ، في درجة حرارة الغرفة، هي  $0.53 Wm^{-1}K^{-1}$  لـ  $CdSbS_3$  و  $0.13 Wm^{-1}K^{-1}$  لـ  $CdSbSe_3$ . هذه القيمة الأخيرة مشابهة لقيمة  $ZnPS_3$ ، والتي ثبت أنها أقل من جميع المواد ثنائية الأبعاد الأخرى. والأكثر إثارة للدهشة، أن عامل الجدارة الحرارية الكهربائية لـ  $CdSbS_3$  يصل إلى 2.34 عند 1400 كلفن و 2.68 لـ  $CdSbSe_3$  عند 850 كلفن، مما يعد رقماً قياسياً مرتفعاً للغاية عند هذه درجة الحرارة. علاوة على ذلك، يتجاوز عامل الجدارة الحرارية الكهربائية الخاص بهما الوحدة فوق درجة حرارة الغرفة.

**الكلمات المفتاحية:**  $MAX_3$ ،  $CdSbSe_3$ ،  $CdSbS_3$ ، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الميكانيكية، الخصائص الكهروحرارية، الموصلية الحرارية للشبكة، عامل الجدارة.

# Table des matières

Table des figures	i
Liste des tableaux	iv
Liste des symboles et abréviations	v
Introduction Générale	1
<b>1 Phénomènes de transport dans les solides</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction . . . . .	5
1.2 Équation de transport de Boltzmann (BTE) . . . . .	7
1.2.1 Approximation du temps de relaxation . . . . .	9
1.2.2 Conductivité électrique . . . . .	10
1.2.3 Conductivité thermique électronique . . . . .	11
1.2.4 Approximations des conductivités . . . . .	11
1.2.5 Coefficient Seebeck . . . . .	12
1.3 Mécanismes de diffusion des électrons . . . . .	13
1.3.1 Diffusion optique polaire . . . . .	13
1.3.2 Diffusion des phonons acoustiques . . . . .	14
1.3.3 Diffusion des impuretés . . . . .	15
1.4 Conductivité thermique du réseau . . . . .	15
1.5 Processus de diffusion des phonons . . . . .	16
1.5.1 Diffusion Phonon-Phonon . . . . .	16
1.5.2 Diffusion à la frontière des phonons . . . . .	17
1.5.3 Diffusion des isotopes . . . . .	17
1.5.4 Limite de conductivité thermique du réseau . . . . .	18
1.6 Code BoltzTraP . . . . .	19
<b>2 Généralités sur la thermoélectricité</b>	<b>21</b>
2.1 Introduction . . . . .	21

2.2	Développement historique . . . . .	21
2.3	La thermoélectricité . . . . .	22
2.4	Les effets thermoélectriques . . . . .	24
2.4.1	L'effet Seebeck . . . . .	24
2.4.2	L'effet Peltier . . . . .	25
2.4.3	L'effet Thompson . . . . .	26
2.4.4	L'effet Hall . . . . .	27
2.4.5	L'effet Joule . . . . .	28
2.5	Conversion thermoélectrique . . . . .	28
2.5.1	Rendement de conversion . . . . .	30
2.6	Choix et optimisation des semi-conducteurs thermoélectriques . . . . .	32
2.6.1	Figure de mérite . . . . .	32
2.6.2	Ingénierie des bandes . . . . .	33
2.6.2.1	Concentration des porteurs de charge . . . . .	33
2.6.2.2	Masse effective de densité d'états . . . . .	34
2.6.2.3	Gap de bandes des matériaux TE et conduction bipolaire . . . . .	35
2.7	Matériaux thermoélectriques. . . . .	36
<b>3</b>	<b>Matériaux bidimensionnels et matériaux d'intérêt</b>	<b>41</b>
3.1	Introduction . . . . .	41
3.2	Matériaux bidimensionnels (2D) . . . . .	42
3.3	Transport thermoélectrique dans les matériaux 2D . . . . .	43
3.3.1	graphène . . . . .	43
3.3.2	Semi-conducteurs bidimensionnels . . . . .	45
3.3.2.1	Disulfure de molybdène . . . . .	45
3.3.2.2	Diséléniure de tungstène . . . . .	47
3.3.2.3	Phosphore noir . . . . .	48
3.4	Matériaux d'intérêt . . . . .	49
3.4.1	Structure Cristalline . . . . .	50
3.4.2	Exfoliation mécanique . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Théorie de la fonctionnelle de la densité</b>	<b>54</b>
4.1	Introduction . . . . .	54
4.2	Equation de Schrödinger . . . . .	54
4.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) . . . . .	56
4.3.1	Théorèmes de Hohenberg-Khon . . . . .	56
4.3.2	Équations de Kohn et Sham . . . . .	57

---

4.3.3	Résolution des équations de Kohn-Sham . . . . .	58
4.3.4	Fonctionnelle d'échange-corrélation . . . . .	59
4.3.4.1	L'approximation de la densité locale (LDA) . . . . .	60
4.3.4.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA) . . . . .	60
4.3.4.3	Les fonctionnelles hybrides . . . . .	61
4.3.5	Fonctionnel de van der Waals (vdW) . . . . .	61
4.4	Ondes planes et pseudopotentiels . . . . .	62
4.4.1	Théorème de Bloch et bases d'ondes planes . . . . .	63
4.4.2	Echantillonnage de la zone de Brillouin . . . . .	65
4.4.3	Approximation des Pseudo-Potentiels . . . . .	65
4.4.4	Code VASP . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Résultats et discussions</b> . . . . .	<b>68</b>
5.1	Introduction . . . . .	68
5.2	Détails de calculs . . . . .	68
5.3	Matériaux lamellaires CdSbX <sub>3</sub> (X=S et Se) . . . . .	70
5.3.1	Propriétés structurales . . . . .	70
5.3.1.1	Structure cristalline optimisée . . . . .	70
5.3.2	Propriétés mécaniques . . . . .	73
5.3.3	Propriétés thermodynamiques et dynamiques . . . . .	76
5.3.4	Propriétés électroniques . . . . .	77
5.3.4.1	Structures de bandes . . . . .	77
5.3.4.2	Densités d'états . . . . .	78
5.3.5	Propriétés de transport électroniques . . . . .	80
5.3.6	Propriétés thermoélectriques . . . . .	85
5.3.6.1	Coefficient de Seebeck . . . . .	85
5.3.6.2	Conductivité électrique . . . . .	87
5.3.6.3	Conductivité thermique électronique . . . . .	87
5.3.6.4	Facteur de puissance . . . . .	88
5.3.6.5	Conductivité thermique du réseau . . . . .	89
5.3.6.6	Figure de mérite ZT . . . . .	90
5.4	Matériaux monocouches CdSbX <sub>3</sub> (X=S et Se) . . . . .	91
5.4.1	Énergie de clivage . . . . .	91
5.4.2	Propriétés structurales . . . . .	92
5.4.2.1	Structure cristalline optimisée . . . . .	92
5.4.3	Propriétés mécaniques . . . . .	93
5.4.4	Propriétés électroniques . . . . .	94

5.4.4.1	Structures de bandes . . . . .	94
5.4.4.2	Densités d'états . . . . .	95
5.4.5	Propriétés de transport électroniques . . . . .	95
	<b>Conclusion Générale</b>	<b>99</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>101</b>
	<b>Liste des publications</b>	<b>118</b>

# Table des figures

1.1	Schéma de la loi de Fourier à une dimension. . . . .	6
1.2	Effet Seebeck entre deux matériaux différents. . . . .	12
1.3	Processus normal (processus N) et processus Umklapp (processus U). . . . .	17
1.4	Tendance typique de la conductivité thermique du réseau à des températures croissantes. . . . .	18
2.1	Schéma de la diffusion des électrons sous l'effet d'un gradient de température. . . . .	23
2.2	Effet Seebeck relatif dans un circuit fermé. . . . .	24
2.3	Effet Peltier lorsque le courant est appliqué entre deux conducteurs différents. . . . .	26
2.4	Effet Thomson positif dans un conducteur parcouru par un courant avec une différence de température ( $T_1 < T_2$ ) . . . . .	27
2.5	Thermocouples utilisant les effets Seebeck et Peltier. . . . .	29
2.6	Schéma d'un module thermoélectrique . . . . .	30
2.7	Variation des propriétés thermiques et électriques en fonction de la concentration en porteurs. . . . .	34
2.8	Structure de bandes révélant un comportement multibandes pour le type $p$ . . . . .	34
2.9	Effet bipolaire dans PbTe dopé. . . . .	36
2.10	Synthèse des meilleurs facteurs de mérite . . . . .	39
3.1	Familles de nanomatériaux lamellaires. . . . .	41
3.2	Cristalline atomique et structures électroniques des matériaux bidimensionnels. . . . .	42
3.3	Coefficient Seebeck dans les dispositifs graphène. . . . .	44
3.4	Comparaison de la conductivité thermique du réseau obtenue à partir des expériences et des résultats théoriques publiés. . . . .	45
3.5	Coefficient Seebeck et facteur de puissance des flocons de MoS <sub>2</sub> en fonction de l'épaisseur. . . . .	46
3.6	Les valeurs prédites de la conductivité thermique du réseau pour le MoS <sub>2</sub> monocouche et multicouche. . . . .	47

3.7	Dépendance de S, et PF à température ambiante du monocristal tri-couche de WSe <sub>2</sub> . . . . .	48
3.8	Coefficient Seebeck et figure de mérite thermoélectrique en fonction des densités de porteurs. . . . .	49
3.9	La structure cristalline du $MPX_3$ . . . . .	50
3.10	Les distances entre les couches de $MPS_3$ et de $MPS_e_3$ . . . . .	51
3.11	La distance intercouche d'origine ( $d_0$ ) et fracturée ( $d$ ). . . . .	52
3.12	Énergie de clivage des matériaux $MPS_3$ et $MPS_e_3$ . . . . .	53
4.1	Système de coordonnées pour particules. . . . .	55
4.2	Organigramme utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham. . . . .	59
4.3	Troncature du développement de l'onde plane dans l'espace réciproque. . . . .	64
4.4	Comparaison des fonctions d'onde et des potentiels en physique atomique. . . . .	66
4.5	Principe du cycle auto-cohérent de VASP. . . . .	67
5.1	Structure cristalline des composés CdSbS <sub>3</sub> et CdSbSe <sub>3</sub> . . . . .	70
5.2	Évolution de l'énergie totale en fonction du volume. . . . .	71
5.3	Dispersion phononiques pour CdSbS <sub>3</sub> et CdSbSe <sub>3</sub> en structure monoclinique. . . . .	77
5.4	la zone de Brillouin et les points de haute symétrie pour une structure monoclinique. . . . .	77
5.5	Structures de bandes électroniques de CdSbS <sub>3</sub> et CdSbSe <sub>3</sub> , basées sur les fonctionnelles PBE et HSE06. . . . .	78
5.6	la densité d'états totale et partielle de $CdSbS_3$ et $CdSbSe_3$ . . . . .	79
5.7	L'énergie totale en fonction de la déformation uniaxiale. . . . .	81
5.8	Le bord d'énergie de bandes en fonction de la déformation uniaxiale . . . . .	82
5.9	Variation de la mobilité moyenne des électrons ( $\mu_e$ ) et des trous ( $\mu_h$ ) dans les matériaux CdSbS <sub>3</sub> et CdSbSe <sub>3</sub> en fonction de la température, pour différentes concentrations. . . . .	83
5.10	Mobilité directionnelle calculée des électrons pour les composés CdSbS <sub>3</sub> et CdSbSe <sub>3</sub> à une concentration de dopage électronique $n_e = 1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . . . . .	84
5.11	Le panneau de gauche présente le minimum de la bande de conduction (CBM) et le panneau de droite montre les temps de relaxation spécifiques pour les composés CdSbS <sub>3</sub> et CdSbSe <sub>3</sub> . . . . .	86
5.12	Variation du coefficient de Seebeck des composés CdSbS <sub>3</sub> et CdSbSe <sub>3</sub> en fonction de la température. . . . .	86
5.13	Conductivité électrique en fonction de la température des composés CdSbS <sub>3</sub> et CdSbSe <sub>3</sub> . . . . .	87

5.14	Variation de la conductivité thermique électronique en fonction de la température pour les composés $\text{CdSbS}_3$ et $\text{CdSbSe}_3$ . . . . .	88
5.15	Variation du facteur de puissance en fonction de la température pour les composés $\text{CdSbS}_3$ et $\text{CdSbSe}_3$ . . . . .	88
5.16	La conductivité thermique du réseau en fonction de la température pour les composés $\text{CdSbS}_3$ et $\text{CdSbSe}_3$ . . . . .	89
5.17	Évolution de la figure de mérite en fonction de la température pour les composés $\text{CdSbS}_3$ et $\text{CdSbSe}_3$ . . . . .	90
5.18	Variation de l'énergie de clivage en fonction de la distance de séparation entre une quintuple couche et une monocouche. . . . .	92
5.19	Vues de dessus et latérale de 1L- $\text{CdSbS}_3$ ou 1L- $\text{CdSbSe}_3$ . . . . .	93
5.20	Structures de bandes électroniques de 1L- $\text{CdSbS}_3$ et 1L- $\text{CdSbSe}_3$ . . . . .	94
5.21	La densité d'états partielle de 1L- $\text{CdSbS}_3$ et 1L- $\text{CdSbSe}_3$ . . . . .	95
5.22	L'énergie totale en fonction de la déformation uniaxiale de 1L- $\text{CdSbS}_3$ suivant les directions a et b. . . . .	97
5.23	L'énergie totale en fonction de la déformation uniaxiale de 1L- $\text{CdSbSe}_3$ suivant les directions a et b. . . . .	97

# Liste des tableaux

2.1	Comparaison des propriétés thermoélectriques des trois groupes de matériaux mentionnés à 300 K. . . . .	37
2.2	Matériaux thermoélectriques utilisés dans les dispositifs actuels à différentes gammes de températures. . . . .	38
5.1	Propriétés structurales, mécaniques et électroniques des composés CdSbS <sub>3</sub> et CdSbSe <sub>3</sub> . . . . .	72
5.2	Longueurs de liaison et angles pour CdSbS <sub>3</sub> et CdSbSe <sub>3</sub> . . . . .	73
5.3	Les constantes élastiques calculées. . . . .	73
5.4	Le module d'élasticité isostatique (B) et de Young (E) des composés CdSbS <sub>3</sub> et CdSbSe <sub>3</sub> . . . . .	75
5.5	Le module de cisaillement (G) et les coefficients de Poisson ( $\nu$ ) des composés CdSbS <sub>3</sub> et CdSbSe <sub>3</sub> . . . . .	75
5.6	Rapport de Pugh, vitesse d'onde moyenne et température de Debye calculés pour les composés CdSbS <sub>3</sub> et CdSbSe <sub>3</sub> . . . . .	76
5.7	Mobilité calculée des électrons ( $\mu_e$ ) et des trous ( $\mu_h$ ) dans CdSbS <sub>3</sub> et CdSbSe <sub>3</sub> à 300 K sous une concentration d'électrons et de trous de $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ respectivement. . . . .	85
5.8	Constante élastique bidimensionnelle ( $C_{2D}$ en $\text{J m}^{-2}$ ), constante de déformation potentielle ( $E_1$ en eV), masse effective ( $m^*$ en $m_e$ ), temps de relaxation ( $\tau$ en ps), type de porteur (électron 2D (e) ou trou (h)), et mobilité électronique bidimensionnelle ( $\mu_{2D}$ en $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) dans les directions a et b pour le 1L-ZnPS <sub>3</sub> et le 1L-ZnPSe <sub>3</sub> à 300 K. . . . .	98

# Liste des symboles et abréviations

## Symboles

$q$	Densité du flux thermique
$k$	Conductivité thermique du matériau
$\frac{dT}{dx}$	Gradient de température dans la direction $x$
$\vec{v}$	Vitesse
$t$	Temps
$\tau$	Temps de relaxation
$\sigma$	Conductivité électrique
$m^*$	Masse effective
$\Delta T$	Gradient de température
$\Lambda$	Libre parcours moyen
$S$	Coefficient Seebeck
$f(\vec{r}, \vec{k}, t)$	Fonction de distribution
$\vec{r}$	Position
$\vec{k}$	Moment cristallin
$\vec{v}(\vec{k})$	Vitesse de groupe des particules

$f_0(E)$	Fonction de distribution d'équilibre
$f_1(\vec{r}, \vec{k})$	Terme de perturbation
$\vec{j}(\vec{r}, t)$	Densité de courant
$\vec{U}$	Courant thermique
$k_B$	Constante de Boltzmann
$V_{AB}$	Tension en circuit ouvert
$\theta$	Fonction de pas
$w_{LO}$	Fréquence du phonon LO
$n(w_{LO})$	Facteur d'occupation des phonons
$\varepsilon_s$	Permittivité à basse fréquence
$\varepsilon_\infty$	Permittivité à haute fréquence
$D$	Potentiel de déformation des énergies
$\rho$	Densité de masse
$v$	Vitesse moyenne du son
$\bar{m}$	Masse effective moyenne
$\varepsilon_0$	Permittivité du vide
$\varepsilon$	Constante diélectrique relative
$Z_I e$	Charge d'impureté
$n_I$	Concentration d'impuretés ionisées
$C_p$	Capacité thermique
$v_q$	Vitesse moyenne des phonons
$\Lambda_{ph}$	Libre parcours moyen des phonons

$\gamma$	Paramètre de Grüneisen
$\overline{M}$	Masse atomique moyenne
$\theta_D$	Température de Debye
$M$	Masse atomique
$N_A$	Nombre d'Avogadro
$v_l$	Vitesses du son longitudinale
$v_t$	Vitesses du son transversale
$v_i$	Vitesse de groupe des phonons
$qj$	Mode de phonon
$Q$	Vecteur d'onde de phonon
$\zeta_{\gamma uv}$	Symbole de Levi-Civita
$\sigma_{ij}$	Tenseurs de conductivité
$v_{ij}$	Vitesse de groupe
$\nabla V$	Gradient de tension
$\Pi_{AB}$	Coefficient de Peltier relatif
$I$	L'intensité du courant
$T$	Température absolue
$\vec{B}$	Champ magnétique
$U_H$	Tension de Hall
$R_H$	Constante de Hall
$\vec{E}$	Champ électrique
$\mu_H$	Mobilité de Hall
$Q$	Flux de chaleur

$j$	Courant électrique
$ZT$	Figure de mérite
$\kappa_e$	Conductivité thermique électronique
$\kappa_l$	Conductivité thermique du réseau
$n$	Concentration du porteur
$h$	Constante de Planck
$e$	Charge élémentaire
$\mu$	Mobilité des porteurs
$\eta$	Rendement
$r$	Rayon atomique
$d_0$	Distance entre les couches d'origine
$d$	Distance entre les couches fracturées
$\vec{r}_i$	Électrons des positions
$\vec{R}_j$	Positions des noyaux atomiques
$E$	L'énergie totale
$\hat{H}$	L'opérateur hermitien
$\psi$	Fonction d'onde
$V_{ee}$	L'énergies de répulsion entre les électrons
$V_{nn}$	L'énergies de répulsion entre les noyaux
$\rho(r)$	Densité électronique
$V_{ext}(r)$	potentiel externe
$\rho_0(r)$	Densité de l'état fondamental
$V_{Hartree}$	Potentiel de Hartree

$V_{xc}$	Potentiel d'échange-corrélation
$\epsilon_i$	L'énergie d'une orbitale Kohn-Sham
$\nabla\rho(r)$	Gradient de la densité électronique
$R$	Vecteur de translation du réseau direct
$\varphi_{i,k}(r)$	Fonctions d'onde électroniques
$u_{i,k}(r)$	Fonction de périodicité du réseau cristallin
$G$	Vecteur de translation du réseau réciproque
$E_{cut}$	Énergie de coupure
$E_e$	L'énergie cinétique des électrons
$E_n$	L'énergie cinétique des noyaux
$V_{en}$	L'énergie potentielle d'attraction entre les électrons et les noyaux
$V_0$	Volume d'équilibre
$B$	Module de compressibilité
$E_f$	Énergie de formation
$E_g$	Bande interdite
$\nu$	Coefficient de Poisson
$C_{ij}$	Constantes élastiques
$E_F$	Énergie de Fermi
$E_1$	Potentiel de déformation
$\delta$	Contrainte uniaxiale appliquée
$(\Delta\ell/\ell_0)$	Déformation uniaxiale
$l_0$	Paramètre de réseau à l'équilibre

## Abréviations

BTE	Équation de transport de Boltzmann
RTA	Approximation du temps de relaxation
3D	Tridimensionnel
CRT	Temps de relaxation constant
LO	Modes optiques longitudinaux
COP	Coefficient de performance
PGEC	Phonon-Verre et Électrons-Cristaux
2D	Bidimensionnels
hBN	Nitride de bore hexagonal
TMD	Dichalcogénures de métaux de transition
BP	Phosphore noir
TE	Thermoélectrique
TEP	Puissance thermoélectrique
PF	Facteur de puissance
PBTE	Équation de transport des phonons de Boltzmann
ZA	Mode acoustique de flexion
CVD	Chemical Vapor Deposition)
vdW	van der Waals
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
KS	L'approche Kohn-Sham
$E_{XC}$	Fonctionnelle d'échange-corrélation

LDA	Approximation de la densité locale
GGA	Approximation du gradient généralisé
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
PAW	Plane Augmented Waves
PBE	Fonction d'échang Perdew-Burke-Ernzerhof
HF	L'échange Hartree-Fock
HSE	Méthode de Heyd-Scuseria-Ernzerhof
ZB	Zone de Brillouin
DFPT	Théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité
ONCV	optimized NormConserving Vander-bitl
QE	QUANTUM-ESPRESSO
VRH	Approximation de Voigt-Reuss-Hill
PDOS	Densité d'états totale et partielle
VBM	Maximum de la bande de valence
CBM	Minimum de la bande de conduction
DP	Potentiel de déformation

# Introduction Générale

Notre époque est marquée par une croissance technologique exponentielle sans précédent. Dans ce contexte, la disponibilité d'une énergie propre et renouvelable constitue un enjeu crucial qui oriente et stimule de nombreux efforts de recherche. Quel que soit le type d'énergie envisagé (mécanique, électrique, chimique, solaire, etc.), tous les processus dissipatifs s'accompagnent inévitablement d'un dégagement d'énergie thermique, souvent perdu dans l'environnement du système concerné.

Il est frappant de constater que, selon l'Agence internationale de l'énergie (AIE), environ un tiers de l'électricité totale produite dans le monde est gaspillé pendant le transport, ainsi que dans les appareils, en raison de l'effet Joule. Ce chauffage résistif des fils électriques ne peut être supprimé qu'en utilisant des matériaux supraconducteurs, qui sont actuellement limités à des températures très basses et à des applications de niche spécifiques, telles que les électroaimants géants. Une autre approche consiste à essayer de récupérer l'électricité gaspillée en reconvertissant la chaleur produite en électricité. C'est réalisable, et l'effet est appelé thermoélectricité, le phénomène de transformation directe d'un gradient de température en électricité et vice versa. Il ne se limite pas à la récupération de la chaleur Joule, mais peut être utilisé pour convertir n'importe quel gradient de température en électricité.

La recherche sur de nouveaux matériaux thermoélectriques connaît d'ailleurs un nouvel essor enthousiaste depuis peu. En effet, la thermoélectricité offre l'avantage important d'approches propres pour la récupération d'énergie. Les matériaux thermoélectriques ont de nombreuses applications potentielles, principalement liées à la production d'électricité. Cela comprend la récupération de la chaleur perdue, l'utilisation de l'énergie solaire et l'alimentation électrique de l'électronique portable [1-4]. Les matériaux thermoélectriques offrent également des applications dans la technologie de réfrigération, largement utilisées dans de nombreux domaines de la réfrigération électrique en raison de leur nature solide, de l'absence de vibrations, de leur simplicité et de leur respect de l'environnement [5]. Les dispositifs thermoélectriques sont fiables et ne polluent pas l'atmosphère, mais leur faible rendement de conversion reste la limite d'un développement à grande échelle. Pour cette

raison, ils ont été généralement relégués à des applications de niche où d'autres sources d'énergie ne sont pas facilement disponibles (espace lointain, sous-marins, etc.). De nouvelles solutions de récupération d'énergie sont actuellement très demandées, notamment dans le domaine de la micro et nano-électronique.

L'efficacité de la conversion thermoélectrique réside dans la valeur du nombre sans dimension  $ZT$ , appelé le facteur de mérite, qui dépend du coefficient de Seebeck, de la conductivité électrique, de la conductivité thermique et de la température de fonctionnement du dispositif. Un bon matériau thermoélectrique (TE) est de préférence un semi-conducteur ou un semi-métal à gap étroit avec une mobilité de porteur élevée et une faible conductivité thermique. En termes de grandeurs physiques mesurables, une valeur de  $ZT$  de l'ordre de l'unité ou plus est souhaitée. Augmenter la valeur de  $ZT$  est d'une grande importance technologique. Comme la conductivité électrique et la conductivité thermique apparaissent sous forme de rapports dans l'équation de  $ZT$ , et parce qu'elles sont généralement anticorrélées, la conception d'un matériau optimal pour un  $ZT$  élevé n'est pas triviale.

En termes d'exigences matérielles, le principal défi consiste à surmonter les inconvénients liés à la corrélation entre les propriétés électriques et thermiques de la plupart des matériaux. Le tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) et ses alliages sont les matériaux thermoélectriques classiques largement utilisés dans les applications commerciales actuelles nécessitant des coefficients Seebeck élevés [6–8]. Le germanium de silicium ( $\text{SiGe}$ ) est également un excellent matériau TE, particulièrement adapté aux applications à haute température et aux modules TE pour les missions spatiales visant à convertir la chaleur radio-isotopique en électricité [9, 10]. Le tellure de plomb ( $\text{PbTe}$ ) est un autre exemple de matériau TE populaire souvent étudié [11]. En dehors de ceux-ci, le séléniure d'étain ( $\text{SnSe}$ ) a été étudié en détail ces dernières années [12–14], devenant également un matériau TE prometteur. La plupart des matériaux en vrac TE de pointe ont des valeurs  $ZT$  maximales comprises entre 1 et 2.5 [15]. Néanmoins, une telle gamme de valeurs n'est souvent atteinte qu'à des températures très élevées et, par conséquent, il n'est pas pratique de réaliser une application à grande échelle [16]. Pour ces raisons, il est nécessaire de rechercher des propriétés thermoélectriques améliorées des matériaux, et une façon intrigante consiste à explorer des solutions complètement nouvelles, comme c'est le cas pour les systèmes à faible dimension, et plus particulièrement les matériaux bidimensionnels (2D), qui offrent des perspectives prometteuses. Les matériaux 2D, grâce à leurs propriétés électroniques et thermiques uniques, pourraient surmonter les limitations des matériaux traditionnels et améliorer significativement le facteur  $ZT$ .

L'exploration de matériaux écoresponsables, composés d'éléments chimiques abondants et non toxiques, est essentielle pour accélérer les progrès en thermoélectricité. Ce

travail se concentre sur les propriétés de nouveaux matériaux  $\text{CdSbX}_3$  ( $X=\text{S}$  et  $\text{Se}$ ), qui présentent un gap énergétique relativement étroit, favorisant la conduction d'électrons et de trous, et ouvrant ainsi la voie à de multiples applications.

Pour étudier ces matériaux, nous utilisons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide du Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [17]. À l'aide d'autres codes qui résolvent l'équation de transport de Boltzmann pour les électrons dans l'approximation du temps de relaxation constant, comme le code BoltzTrap [18], il est possible d'obtenir une propriété thermoélectrique (coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique électronique). Nous effectuons des calculs qui nous permettent de déterminer une autre propriété clé pour les applications thermoélectriques, à savoir la contribution du réseau à la conductivité thermique, en utilisant l'équation de Slack [19,20]. Nous utilisons ensuite les différences finies avec l'approche de la supercellule en espace réel pour obtenir la dynamique des phonons du système.

Cette thèse est organisée comme suit :

Le chapitre 1 présente les équations de transport de Boltzmann et l'approximation du temps de relaxation constant, les mécanismes de diffusion des électrons et des phonons, ainsi que sa mise en œuvre dans le package de calcul BoltzTrap, abordés dans des sections distinctes.

Le chapitre 2 décrit des généralités sur la thermoélectricité. Permet dans un premier temps d'introduire le développement historique, le concept de thermoélectricité et les effets thermoélectriques. Dans un deuxième temps, une étude bibliographique propose une vision d'ensemble sur les caractéristiques de choix et l'optimisation des semi-conducteurs thermoélectriques. Enfin, en présentant un état de l'art sur les dispositifs thermoélectriques répertoriés actuellement sera donné.

Le chapitre 3 traitera de l'étude des matériaux bidimensionnels. Tout d'abord, une présentation générale des matériaux 2D et de leurs propriétés sera explicitée. Puis sera présenté le transport thermoélectrique dans les matériaux 2D, et les caractérisations structurales, électriques et thermiques seront données. Enfin, présentez les matériaux d'intérêt.

Le chapitre 4 fournit une description détaillée de la théorie de la fonctionnelle de la densité, de son contexte et des différentes approximations, ainsi que des pseudopotentiels, de sa mise en œuvre dans le package de calcul VASP.

Enfin, le chapitre 5 exposera tous les résultats obtenus à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de densité et de l'équation de transport de Boltzmann, nos résultats étant divisés en deux sections, la première section sur les matériaux lamellaires  $\text{CdSbX}_3$  ( $X=\text{S}$  et  $\text{Se}$ ). Nous décrivons la structure, les propriétés structurales, mécaniques, thermodynamiques, dynamiques, électroniques, les propriétés de transport électroniques et les propriétés thermoélectriques. La deuxième section concerne les matériaux monocouches  $\text{CdSbX}_3$  ( $X=\text{S}$

et Se). Nous décrirons l'énergie de clivage, les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et les propriétés thermoélectriques. Comme le  $\text{CdSbX}_3$  ( $X=\text{S}$  et  $\text{Se}$ ) lamellaires ou monocouches étant de nouveaux matériaux, il n'existe aucune donnée expérimentale permettant de comparer nos résultats. On terminera cette thèse par une conclusion générale.

# Chapitre 1

## Phénomènes de transport dans les solides

### 1.1 Introduction

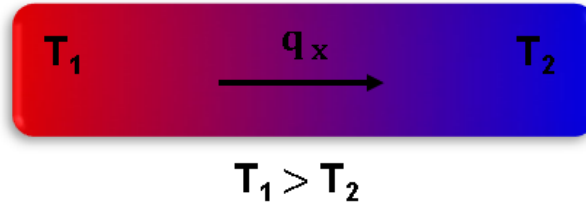
En général, tous les phénomènes dans lesquels la chaleur, l'électricité et la matière elle-même sont transportées à travers une structure, sous l'influence d'un gradient de température, d'un potentiel de champ électrique ou d'un gradient de concentration atomique, sont considérés comme des phénomènes de transport.

Pour étudier les phénomènes de transport, nous avons besoin de lois de conservation formulées sous forme d'équations de continuité et d'équations qui décrivent comment une certaine quantité réagit à une perturbation par le biais de coefficients de transport. Un exemple peut être la loi de Fourier sur la conduction de la chaleur qui décrit la réponse du flux de chaleur aux gradients de température le long d'une certaine direction :

$$q_x = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (1.1)$$

Où  $q$  est la densité du flux thermique local le long de la direction  $x$ ,  $\kappa$  est la conductivité thermique du matériau et  $\frac{dT}{dx}$  est le gradient de température dans la direction  $x$ .

La compréhension des phénomènes de transport est aujourd'hui un défi pour la découverte et le développement de nouvelles technologies.



**Figure 1.1:** Schéma de la loi de Fourier à une dimension. le taux de flux de chaleur  $q_x$  est proportionnel au gradient de température  $\Delta T = T_1 - T_2$ . Le facteur de proportionnalité  $k$  est la conductivité thermique du matériau.

Comprendre les phénomènes de transport est aujourd'hui un enjeu pour la découverte et le développement de matériaux et de dispositifs performants pour des applications allant de la nanoélectronique aux technologies de conversion d'énergie, parmi lesquelles on retrouve la thermoélectrique. Pour comprendre les flux électriques et thermiques, les électrons ont été traités comme des particules. Par exemple, dans le modèle classique, un électron  $e$  se déplaçant à la vitesse  $\vec{v}$  en présence d'un champ électrique  $\vec{E}$  au bout d'un certain temps  $t$  gagnera une énergie donnée par :

$$\delta\varepsilon = e\vec{v} \cdot \vec{E}t \quad (1.2)$$

En supposant que son mouvement est régi par un temps de relaxation  $\tau$  c'est-à-dire le temps associé au retour à la distribution d'équilibre, la probabilité à l'instant  $t$  que la particule a déjà vécu sans être dispersée est :

$$P(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.3)$$

En prenant la moyenne, l'énergie supplémentaire due au champ électrique est :

$$\overline{\delta\varepsilon} = \int_0^\infty e\vec{v} \cdot \vec{E}t \frac{\partial P(t)}{\partial t} dt = e\vec{v} \cdot \vec{E}\tau \quad (1.4)$$

La vitesse moyenne de dérive (dans le cas où la vitesse et le champ sont parallèles) est donc la suivante :

$$\overline{\delta\vec{v}} = \frac{e v \tau}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}} \vec{E} \quad (1.5)$$

Ainsi, la densité de courant pour  $n$  électrons par unité de volume est :

$$\vec{j} = n e \overline{\delta\vec{v}} = \frac{n e^2 v \tau}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}} \vec{E} \quad (1.6)$$

Sous la forme macroscopique, en introduisant la conductivité électrique  $\sigma$  la densité de courant est donnée par :

$$\vec{j} = \vec{\sigma} \vec{E} \quad (1.7)$$

Où, avec la définition de la masse effective ( $m^*$ ) :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (1.8)$$

En conduction thermique, un gradient de température  $\Delta T$  est établi et, par analogie avec la conduction électrique, il est possible de trouver une relation entre la quantité d'énergie due au flux thermique et la vitesse des particules. Le courant thermique est donné par :

$$U = \frac{1}{3}Cv^2\tau\Delta T \quad (1.9)$$

Où la conduction thermique (introduisant le libre parcours moyen  $\Lambda$ ) est :

$$\kappa = \frac{1}{3}Cv\Lambda \quad (1.10)$$

Dans de nombreux métaux et semi-conducteurs, il existe un couplage entre le courant électrique et le courant thermique. Ce couplage peut être apprécié en observant que lorsque les électrons transportent le courant thermique, ils transportent également des charges et génèrent donc des champs électriques. Ce couplage entre le transport de charges et le transport de chaleur est à l'origine des phénomènes thermoélectriques.

## 1.2 Équation de transport de Boltzmann (BTE)

Les propriétés thermoélectriques des matériaux ont été traditionnellement simulées à l'aide de l'équation de transport de Boltzmann (BTE) [21–23]. La BTE permet d'obtenir une approximation précise et efficace du coefficient Seebeck  $S$ , de la conductivité électrique  $\sigma$  et de la contribution électronique à la conductivité thermique  $k_e$  à partir des premiers principes. La BTE est une méthode statistique qui calcule les propriétés à l'échelle nanométrique et à plus grande échelle, à proximité des conditions d'équilibre. Il s'agit d'un moyen puissant d'étudier les systèmes hors équilibre en appliquant les propriétés d'un système en équilibre. Le BTE utilise les vitesses de groupe des porteurs de charge (obtenues à partir de la structure électronique des matériaux) combinées à une probabilité d'occupation et à un potentiel chimique de déplacement pour approximer le transport de charge.

Considérons un système dont la densité des particules et la température ne sont pas uniformes. Dans le système, il existe des régions locales où les distributions de particules

sont données par une fonction de distribution d'équilibre, qui varie d'un endroit à l'autre. Une équation de transport de Boltzmann hors équilibre exprime la distribution globale hors équilibre en termes de distributions locales d'équilibre.

Considérons la fonction de distribution  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$  pour un système d'électrons se déplaçant au hasard, qui détermine la probabilité de trouver un électron à la *position*  $\vec{r}$  avec un *moment cristallin*  $\vec{k}$  à l'instant  $t$ . Les changements dans la fonction de distribution sont dus à trois processus [24] : la diffusion des particules, les collisions entre particules et les effets des champs extérieurs.

Le processus de diffusion est le mouvement des électrons (soumis à un mouvement aléatoire d'un endroit à l'autre) d'une zone de forte concentration vers une zone de faible concentration. Les collisions entre particules peuvent entraîner une perte d'énergie cinétique et une production de chaleur et dépendent du temps écoulé entre deux collisions. Les champs externes sont, par exemple, un gradient thermique ou un courant externe appliqué au système. L'équation générale peut s'écrire comme suit :

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{k}, t)}{dt} = \left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{diffusion} + \left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{collision} + \left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{champs} \quad (1.11)$$

Dans l'état stable, il n'y a pas de changement net dans la fonction de distribution, ce qui signifie que :

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{k}, t)}{dt} = 0 \quad (1.12)$$

Il est conventionnel d'écrire le processus de diffusion comme une équation de continuité en l'absence d'autres phénomènes :

$$\left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{diffusion} = -\vec{v}(\vec{k}) \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial \vec{r}} \quad (1.13)$$

Avec  $\vec{v}(\vec{k})$  la vitesse de groupe des particules :

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \quad (1.14)$$

Où  $\hbar$  est la constante de Planck.

Pour les champs par analogie :

$$\left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{champs} = - \frac{d\vec{k}}{dt} \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial \vec{k}} \quad (1.15)$$

Par conséquent, le BTE peut être réécrit comme suit :

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} + \vec{v}(\vec{k}) \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial \vec{r}} + \frac{d\vec{k}}{dt} \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial \vec{k}} = \left. \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k}, t)}{\partial t} \right|_{collision} \quad (1.16)$$

Le premier terme donne la dépendance temporelle explicite nécessaire dans le cas de perturbations dépendant du temps. Dans le cas d'un champ faible, par exemple un champ électrique faible  $\vec{E}$ , la perturbation liée à la force externe est supposée être suffisamment petite pour que la fonction de distribution puisse être linéarisée. Dans notre cas, en négligeant les termes quadratiques, l'équation BTE linéarisée est :

$$f(\vec{r}, \vec{k}) = f_0(E) + f_1(\vec{r}, \vec{k}) \quad (1.17)$$

Où :  $f_0(E)$  est la fonction de distribution d'équilibre (fonction de Fermi pour les électrons) qui ne dépend que de l'énergie des électrons [25] [26].

$$f_0(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_F)}{k_B T}}} \quad (1.18)$$

et  $f_1(\vec{r}, \vec{k})$  est le terme de perturbation. Plus explicitement :

$$\left( \frac{\partial f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\partial E(\vec{r}, \vec{k})} \right) \vec{v}(\vec{r}, \vec{k}) \left[ \frac{E - \mu}{T} \Delta T + e \vec{E} \right] = \left( \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k})}{\partial t} \right) \quad (1.19)$$

Où  $\mu$  est le potentiel chimique.

### 1.2.1 Approximation du temps de relaxation

Pour simplifier cette équation, on utilise souvent l'approximation du temps de relaxation constant (RTA) pour le terme de contribution à la collision, dans laquelle le temps de relaxation est supposé être indépendant de la position et de la vitesse des électrons.

Physiquement, le temps de relaxation  $\tau$  représente le temps nécessaire à un électron pour se détendre vers l'équilibre à partir d'un état de non-équilibre lorsque le champ

externe (ou plus généralement, lorsqu'une perturbation externe) est désactivé.

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k})}{\partial t} = -\frac{f(\vec{r}, \vec{k}) - f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\tau} \quad (1.20)$$

Avec cette approximation, l'équation du BTE est résolue pour obtenir la densité de courant  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  :

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v}(\vec{k}) \cdot f(\vec{r}, \vec{k}, t) d^3\vec{k} \quad (1.21)$$

où  $d^3\vec{k}$  est l'élément de l'espace vectoriel de l'onde 3D.

Dans les sous-sections qui suivent, nous exposerons les expressions des paramètres électroniques utilisés dans la thermoélectricité, dérivées du BTE.

## 1.2.2 Conductivité électrique

Comme indiqué au début de ce chapitre, la conductivité électrique peut être dérivée de la relation macroscopique :

$$\vec{j} = \vec{\sigma} \vec{E} \quad (1.22)$$

Comme il n'y a pas de gradients thermiques dans le calcul le plus simple de la conductivité électrique, l'équation 1.19 peut s'écrire comme suit :

$$\left( \frac{\partial f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\partial E(\vec{r}, \vec{k})} \right) \vec{v}(\vec{r}, \vec{k}) e \vec{E} = \left( \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{k})}{\partial t} \right) \quad (1.23)$$

En utilisant l'approximation du temps de relaxation 1.20 :

$$f_1(\vec{k}) = -e\tau \vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{E} \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \quad (1.24)$$

Et la densité de courant électrique peut être obtenue en remplaçant 1.24 par 1.21 :

$$\vec{j} = \frac{e^2 \vec{E}}{4\pi^3} \cdot \int \tau \vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} d^3\vec{k} \quad (1.25)$$

La conductivité électrique est donc :

$$\vec{\sigma} = \frac{e^2}{4\pi^3} \cdot \int \tau \vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} d^3\vec{k} \quad (1.26)$$

### 1.2.3 Conductivité thermique électronique

Étant donné que dans un réseau, la chaleur est transportée par les électrons ainsi que par les atomes en vibration, la conductivité thermique d'un matériau est la somme de la contribution électronique  $\kappa_e$  et de la contribution du réseau  $\kappa_l$ .

$$\kappa_{tot} = \kappa_e + \kappa_l \quad (1.27)$$

Examinons le calcul de la contribution électronique à la conductivité thermique totale. L'application d'un gradient thermique à un solide se traduit par un flux de chaleur net. Comme dans le cas précédent, nous pouvons définir un courant thermique  $\vec{U}$  entraîné par une différence d'énergie par rapport à l'équilibre  $E - E_F$  :

$$\vec{U} = \frac{1}{4\pi^3 T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \cdot \int \tau \vec{v} \cdot \vec{v} (E - E_F)^2 \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} d^3 \vec{k} \quad (1.28)$$

Ainsi, d'après la loi de Fourier mentionnée au début de ce chapitre :

$$\kappa_e = \frac{1}{4\pi^3 T} \cdot \int \tau \vec{v} \cdot \vec{v} (E - E_F)^2 \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} d^3 \vec{k} \quad (1.29)$$

### 1.2.4 Approximations des conductivités

Les équations 1.26 et 1.29 sont valables en général, mais elles peuvent être compliquées à traiter. C'est pourquoi certaines approximations sont introduites :

1. Dans le cas où  $(E - E_F) \ll k_B T$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzmann, la distribution est remplacée par la distribution classique de Maxwell-Boltzmann :

$$f_0(E) = e^{-\frac{(E-E_F)}{k_B T}} \quad (1.30)$$

2. Les bandes électroniques sont supposées être paraboliques :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1.31)$$

3. Le temps de relaxation  $\tau$  est considéré comme étant constant (indépendant de  $\vec{k}$  et  $E$ ). Après quelques étapes mathématiques, l'expression finale de  $\sigma$  est :

$$\sigma = \frac{2e^2 \tau}{m^*} \left( \frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-E_F}{k_B T}} \quad (1.32)$$

Et

$$\kappa_e = \text{const.} m^* \frac{5}{2} T^{\frac{5}{2}} \tau e^{-\frac{E_F}{k_B T}} \quad (1.33)$$

Avec un coût numérique constant contenant toutes les constantes physiques et les quantités numériques. Cette hypothèse habituelle d'un temps de relaxation constant (CRT) est dans de nombreux cas inadéquate pour une comparaison quantitative avec l'expérience.

### 1.2.5 Coefficient Seebeck

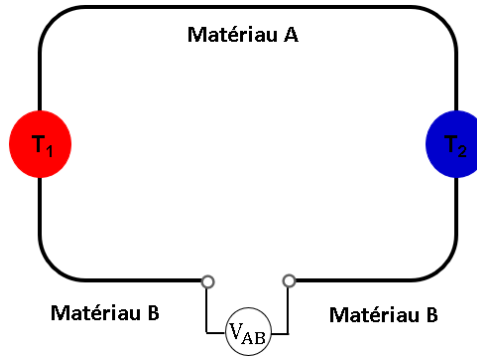
Le coefficient Seebeck  $S$  est le coefficient caractéristique qui régit l'effet Seebeck, selon lequel un matériau soumis à un gradient thermique  $\Delta T$  présente une tension en circuit ouvert  $\Delta V = -S\Delta T$  dans des conditions d'absence de courant. Dans l'application de l'effet Seebeck au fonctionnement des thermocouples, on mesure généralement la différence entre deux matériaux différents A et B en mesurant la tension en circuit ouvert.  $S_A - S_B$  entre deux matériaux différents A et B en mesurant la tension en circuit ouvert  $V_{AB}$  comme le montre la Figure 1.2. Cette tension peut être calculée à partir de :

$$V_{AB} = - \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) dT \quad (1.34)$$

L'expression la plus simple pour déterminer le coefficient de Seebeck est la suivante :

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1.35)$$

Cette équation est une approximation, pour de nombreux thermocouples, la dépendance est approximativement linéaire, et pour de nombreux matériaux, il n'y a que de faibles variations par rapport à cette relation.  $S(T)$  est approximativement linéaire et, pour de nombreux matériaux, il n'y a que de faibles variations par rapport à cette relation.



**Figure 1.2:** Effet Seebeck entre deux matériaux différents. montrant le principe de fonctionnement d'un thermocouple en circuit ouvert.

## 1.3 Mécanismes de diffusion des électrons

Les propriétés de transport dépendent du nombre de porteurs et de la manière dont ils peuvent se disperser. Les collisions d'électrons se produisent par le biais de divers mécanismes tels que les processus de diffusion électron-phonon, électron-impureté, électron-défaut et électron-électron [27] [28]. Les principaux mécanismes de diffusion des électrons sont présentés ici.

### 1.3.1 Diffusion optique polaire

Le mécanisme de diffusion des électrons le plus important pour les semi-conducteurs cristallins est la diffusion électron-phonon, due aux électrons diffusés par le mouvement thermique du réseau. La diffusion optique n'est importante que pour les semi-conducteurs polaires où la distribution des charges a des signes différents sur les sites ioniques voisins. Dans ce cas, le champ électrique oscillant conduit à des moments dipolaires oscillants associés à des modes optiques longitudinaux (LO). Ce mécanisme est important dans les semi-conducteurs composés III-V et II-VI. Selon la formule de Ridley [29] [30], le taux total de diffusion optique polaire est donné par :

$$P_{polar}(T, E) = \sum_i \frac{C(T, E, e_i^{LO}) - A(T, E, e_i^{LO}) - B(T, E, e_i^{LO})}{Z(T, E, e_i^{LO}) E^{\frac{3}{2}}} \quad (1.36)$$

où la somme s'étend à tous les phonons optiques longitudinaux, avec l'énergie  $e_i^{LO}$ , les fonctions A, B, C et Z sont [30] :

$$A(E) = [n(\omega_{LO}) + 1] \frac{f_0(E + \hbar\omega_{LO})}{f_0(E)} \times \left\{ (2E + \hbar\omega_{LO}) \sin h^{-1} \left( \frac{E}{\hbar\omega_{LO}} \right)^{\frac{1}{2}} - [E(E + \hbar\omega_{LO})]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (1.37)$$

$$B(E) = n(\omega_{LO}) \theta(E - \hbar\omega_{LO}) \frac{f_0(E - \hbar\omega_{LO})}{f_0(E)} \times \left\{ (2E - \hbar\omega_{LO}) \cos h^{-1} \left( \frac{E}{\hbar\omega_{LO}} \right)^{\frac{1}{2}} - [E(E - \hbar\omega_{LO})]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (1.38)$$

$$C(E) = 2E \left\{ n(\omega_{LO} + 1) \frac{f_0(E + \hbar\omega_{LO})}{f_0(E)} \sin h^{-1} \left( \frac{E}{\hbar\omega_{LO}} \right)^{\frac{1}{2}} + n(\omega_{LO}) \theta(E - \hbar\omega_{LO}) \frac{f_0(E + \hbar\omega_{LO})}{f_0(E)} \cos h^{-1} \left( \frac{E}{\hbar\omega_{LO}} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (1.39)$$

$$Z = \frac{2}{W_0 (\hbar\omega_0)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.40)$$

Où  $\theta$  est la fonction de pas,  $w_{LO}$  est la fréquence du phonon LO et  $n(w_{LO})$  est le facteur d'occupation des phonons, tandis que :

$$W_0 = \frac{e^2}{4\pi\hbar} \left( \frac{2m^*\omega_{LO}}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \quad (1.41)$$

Et  $\varepsilon_s$  et  $\varepsilon_\infty$  sont respectivement les permittivités à basse fréquence et à haute fréquence. L'importance de l'introduction de ces équations réside dans le fait que l'on montre ici la dépendance explicite de la diffusion optique polaire par rapport à l'énergie des phonons. Les paramètres dérivés des calculs de phonons utilisés pour obtenir le taux de diffusion jouent un rôle décisif dans la détermination des coefficients de transport.

### 1.3.2 Diffusion des phonons acoustiques

Le mécanisme des phonons acoustiques est associé aux déplacements d'énergie des bandes d'énergie extrêmes causés par la compression et l'expansion des cristaux pendant les vibrations des modes acoustiques. Le mécanisme de diffusion du potentiel de déformation est important dans les cristaux à symétrie d'inversion et avec la même espèce sur chaque site.

Alors que les phonons optiques (LO) contribuent à la diffusion optique polaire, pour la diffusion des phonons acoustiques, ce sont les phonons acoustiques (LA) qui sont les plus importants. La diffusion des phonons acoustiques est traitée dans le cadre de l'approche du potentiel de déformation élastique dans la limite des phonons acoustiques de grande longueur d'onde, et le taux de diffusion est de :

$$P_{ac}(T, E) = \frac{2\bar{m}^{\frac{3}{2}} k_B T D^2 \sqrt{E}}{2\pi\hbar^4 \rho v^2} \quad (1.42)$$

Où  $E$  est l'énergie de l'électron,  $D$  le potentiel de déformation des énergies de bande calculé à l'extrema de la bande,  $\rho$  la densité de masse,  $v$  la vitesse moyenne du son,  $\bar{m}$  la

masse effective moyenne.

### 1.3.3 Diffusion des impuretés

À mesure que la température diminue, la diffusion des phonons devient moins importante, de sorte que dans ce régime, la diffusion des impuretés ionisées et d'autres mécanismes de diffusion des défauts devient prédominante. Ce mécanisme de diffusion implique la déviation d'un électron par le champ de Coulomb d'un ion de charge  $Z_I e$ . En utilisant la formule de Brooks-Herring :

$$P_{imp}(T, E) = \frac{\pi n_I Z_I^2 e^4 E^{-\frac{3}{2}}}{\sqrt{2m} (4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} \left[ \log \left( 1 + \frac{8\bar{m}E}{\hbar^2 q_0^2} \right) - \frac{1}{1 + \left( \frac{\hbar^2 q_0^2}{8\bar{m}E} \right)} \right] \quad (1.43)$$

Où  $\epsilon_0$  et  $\epsilon$  sont la permittivité du vide et la constante diélectrique relative,  $Z_I e$  est la charge d'impuretés,  $n_I$  est la concentration d'impuretés ionisées, telle que :

$$q_0 = \sqrt{e^2 \frac{n_I}{\epsilon_0 \epsilon k_B T}} \quad (1.44)$$

Les probabilités de diffusion pour plus d'un processus de diffusion sont additives et, par conséquent, le temps de relaxation total est obtenu comme l'inverse du taux total :

$$\tau(E, T) = \frac{1}{P_{imp} + P_{polar} + P_{ac}} \quad (1.45)$$

## 1.4 Conductivité thermique du réseau

Comme indiqué ci-dessus, la conductivité thermique totale est la somme de la contribution électronique  $\kappa_e$  et de la contribution du réseau  $\kappa_l$ . La conductivité thermique du réseau est calculée à partir de la théorie cinétique et est donnée par :

$$\kappa_l = \frac{C_p v_q \Lambda_{ph}}{3} \quad (1.46)$$

Où  $C_p$  est la capacité thermique,  $v_q$  est la vitesse moyenne des phonons qui peut être dérivée de la dispersion des phonons et  $\Lambda_{ph}$  est le libre parcours moyen des phonons. Dans les semi-conducteurs, il s'agit de la principale contribution à la conductivité thermique. La conductivité thermique du réseau  $\kappa_l$  n'est pas directement liée aux autres paramètres thermoélectriques.

La conductivité du réseau  $\kappa_l$  peut aussi être estimée en utilisant le modèle de Slack [20] :

$$\kappa_l = A \frac{\overline{M} \theta_D \delta^3}{\gamma^2 T n^{\frac{2}{3}}} \quad (1.47)$$

Le paramètre de Grüneisen est  $\gamma$  [31], la masse atomique moyenne est  $\overline{M}$ , le volume par atome est  $\delta^3$ . Et le nombre d'atomes dans la cellule unitaire est  $n$ . et  $A$  est la constante proposée par Julian [32] et  $\theta_D$  est la température de Debye donnée par l'équation proposée par Anderson [33] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3 n \rho N_A}{4\pi M} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right] \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (1.48)$$

$M$  est la masse atomique de la cellule unitaire,  $h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  est le nombre d'atomes par unité formulaire,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $\rho$  est la densité. Les vitesses du son longitudinal et transversal  $v_l$  et  $v_t$ .

La conductivité thermique du réseau  $\kappa_l$  n'est pas directement liée aux autres paramètres thermoélectriques.

Une réduction de  $\kappa_l$  est souhaitable pour augmenter le ZT et peut être obtenue par diffusion de phonons. C'est pourquoi, dans notre étude, le facteur  $\kappa_l$  joue un rôle central.

## 1.5 Processus de diffusion des phonons

De même que la diffusion des électrons est importante pour les propriétés de transport électronique, la diffusion des phonons est importante pour le transport thermique. Les principaux mécanismes de diffusion des phonons sont la diffusion phonon-phonon (collisions d'Umklapp), la diffusion phonon-limite et la diffusion isotopique, brièvement décrits dans les sous-sections suivantes.

### 1.5.1 Diffusion Phonon-Phonon

Les phonons sont diffusés par d'autres phonons en raison des termes anharmoniques du potentiel agissant sur eux. Deux options différentes :

- Un mode de phonon  $qj$  se diffuse en absorbant un autre mode  $q'j'$  pour générer un troisième mode de phonon  $q''j''$ .

- Un mode de phonon  $qj$  se décompose en deux modes  $q'j'$  et  $q''j''$ .

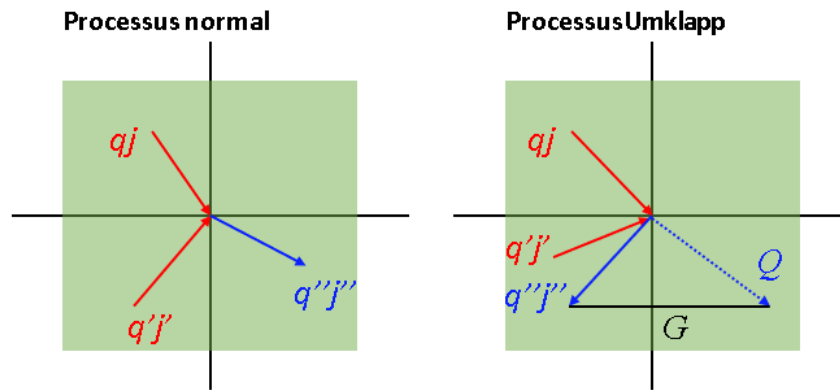
Dans ces processus anharmoniques, la conservation de l'énergie et du vecteur d'onde est différente pour les phonons normaux et les phonons Umklapp :

- N - processus  
 $qj + q'j' = q''j''$

- U - processus

$$qj + q'j' = q''j'' + Q$$

Où  $Q$  correspond à un vecteur d'onde de phonon d'une magnitude comparable à celle des vecteurs réciproques du réseau. Lorsque  $Q$  est nul, l'interaction est appelée processus N. Lorsqu'il y a des processus Umklapp, le vecteur d'onde de phonon diffusé peut être dans une direction opposée au flux d'énergie. C'est la raison pour laquelle les processus umklapp sont importants dans l'étude de la contribution du réseau à la conductivité thermique, car ils dominent la conductivité thermique à  $T$  élevé pour les cristaux à faibles défauts (Figure 1.3) avec une dépendance de  $\frac{1}{T}$ .



**Figure 1.3:** Processus normal (processus N) et processus Umklapp (processus U). Alors que le processus N conserve la quantité de mouvement totale des phonons, le processus U modifie la quantité de mouvement des phonons.

### 1.5.2 Diffusion à la frontière des phonons

La diffusion à la frontière résulte d'un processus qui décrit la réflexion d'un phonon d'un état spécifique ( $qj$ ) sur la surface. La diffusion de phonons à la frontière est importante à basse température, où la densité de phonons est faible, et elle est particulièrement importante dans les nanostructures de faible dimension. Dans ce régime, le temps de diffusion est indépendant de  $T$ . La conductivité thermique dans cette gamme est proportionnelle à la densité de phonons, donc à  $T^3$ .

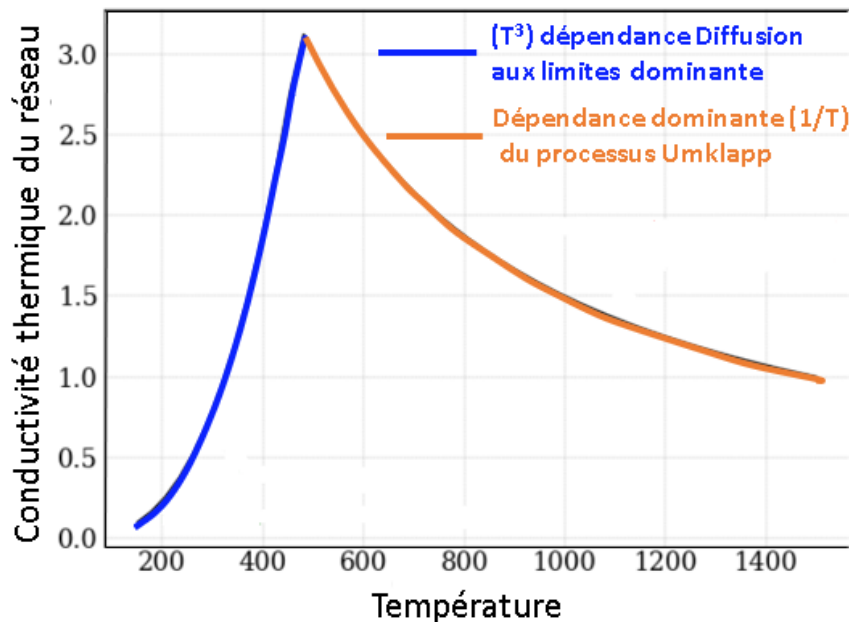
### 1.5.3 Diffusion des isotopes

La diffusion des phonons isotopiques est due aux différents isotopes des constituants de l'hôte. Ce désordre de masse peut jouer un rôle dans le calcul de la conductivité thermique du réseau.

### 1.5.4 Limite de conductivité thermique du réseau

En cas d'alliage, comme indiqué dans l'introduction, la conductivité thermique du réseau diminue. Les raisons en sont les processus de diffusion des phonons mentionnés ci-dessus. Les phonons de courte longueur d'onde sont diffusés par les défauts ponctuels créés par les atomes substitués ainsi que par les impuretés. Le taux de diffusion est déterminé par la masse des atomes, c'est pourquoi l'alliage est un point clé pour la diffusion des phonons. Les phonons peuvent également être diffusés par les joints de grains. La réduction de la taille des grains pour maximiser la surface des joints de grains a permis de réduire la conductivité thermique d'un certain nombre de matériaux [9, 34]. Une limite inférieure de  $\kappa_l$  peut être estimée en utilisant le modèle d'Einstein pour la conductivité thermique. En supposant que les atomes sont des oscillateurs harmoniques avec la fréquence d'Einstein ( $\omega_E$ ) couplés les uns aux autres, mais que les oscillations ne sont pas couplées de manière cohérente comme ce serait le cas dans un réseau cristallin, l'expression de la limite inférieure (souvent appelée limite amorphe ou limite du verre de phonon) de la conductivité thermique  $\kappa_l^{\min}$  est :

$$\kappa_l^{\min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}} k_B n^{\frac{2}{3}} \sum_i v_i \frac{T}{\theta_i} \int_0^{\frac{\theta_i}{T}} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1.49)$$



**Figure 1.4:** Tendence typique de la conductivité thermique du réseau à des températures croissantes. À basse température, la conductivité est limitée par la diffusion à la frontière. À haute température, elle est limitée par la diffusion Umklapp.

Où  $n$  est la densité du nombre d'atomes et  $\theta_i$  est la température correspondant à la

fréquence de coupure pour chaque polarisation en Kelvin. La vitesse de groupe des phonons  $v_i$  est supposée constante pour tous les modes, tandis que la somme est prise pour les trois modes acoustiques (deux transversaux et un longitudinal). Cette approche a permis d'estimer correctement une limite inférieure pour un grand nombre de composés [35]. En effet, ce dont nous avons besoin en thermoélectricité est un matériau avec des propriétés électroniques optimales comme les cristaux parfaits et, en même temps, un comportement de verre pour réduire la conductivité thermique.

## 1.6 Code BoltzTraP

Le code BoltzTraP a été développé par Georg Madsen et David Singh en 2006 et peut être utilisé pour calculer toutes les propriétés thermoélectriques à l'exception de la conductivité thermique du réseau [36]. Le courant électrique  $j$  en présence d'un champ électrique et magnétique externe et d'un gradient de température peut être exprimé comme suit :

$$j_i = \sigma_{ij} E_j + \sigma_{ijk} E_j B_k + v_{ij} \nabla_j T \quad (1.50)$$

Où  $\sigma_{ij}$  et  $\sigma_{ijk}$  sont les tenseurs de conductivité, et  $v_{ij}$  est la vitesse de groupe. La vitesse de groupe et le tenseur de masse inverse sont les deux composantes du tenseur de conductivité qui exploitent directement les données sur la structure des bandes obtenues par calcul DFT. La vitesse de groupe est obtenue à partir de la pente des bandes d'énergie comme suit :

$$v_\alpha(i, \vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(i, \vec{k})}{\partial k_\alpha} \quad (1.51)$$

et le tenseur de masse inverse est déterminé à partir de la dispersion des bandes d'énergie comme suit :

$$M_{\beta\mu}^{-1}(i, \vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 \varepsilon(i, \vec{k})}{\partial k_\beta \partial k_\mu} \quad (1.52)$$

Les tenseurs de conductivité peuvent être exprimés comme suit :

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, \vec{k}) = e^2 \tau v_\alpha(i, \vec{k}) v_\beta(i, \vec{k}) \quad (1.53)$$

Et

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(i, \vec{k}) = e^3 \tau^2 \zeta_{\gamma uv} v_\alpha(i, \vec{k}) v_\beta(i, \vec{k}) M_{\beta u}^{-1} \quad (1.54)$$

Où  $\zeta_{\gamma uv}$  est le symbole de Levi-Civita, qui est égal à zéro si l'un des indices est égal et est  $\pm 1$  dépend de la direction de la permutation. Les tenseurs de transport peuvent alors être calculés à partir des distributions de conductivité.

$$\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (1.55)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{eT\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(e - \mu) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (1.56)$$

$$k_{\alpha\beta}^{elec}(T; \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(e - \mu)^2 \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (1.57)$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta\gamma}(\varepsilon) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (1.58)$$

où  $k_e$  est la partie électronique de la conductivité thermique,  $\Omega$  est le volume unitaire de la cellule,  $\mu$  est le potentiel chimique et  $f_{\mu}(T; \varepsilon)$  est la fonction de distribution. Une fois ces valeurs calculées, les coefficients de Hall et de Seebeck peuvent être obtenus :

$$S_{ij} = E_i (\nabla_j T)^{-1} = (\sigma^{-1})_{\sigma_i} v_{\alpha_j} \quad (1.59)$$

$$R_{ijk} = \frac{E_j^{ind}}{j_i^{appl} B_k^{appl}} = (\sigma^{-1})_{\alpha_j} \sigma_{\alpha\beta k} (\sigma^{-1})_{i\beta} \quad (1.60)$$

Ainsi, en choisissant le temps de relaxation et en calculant les tenseurs de conductivité, toutes les composantes du facteur de mérite peuvent être obtenues, à l'exception de  $k_l$  qui peut être obtenue à partir de calculs de dynamique moléculaire.

# Chapitre 2

## Généralités sur la thermoélectricité

### 2.1 Introduction

Les matériaux thermoélectriques permettent la conversion directe de la chaleur en électricité ou vice versa. Diverses manifestations de l'effet thermoélectrique, telles que l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson, ont été découvertes au 19e siècle. Ce chapitre présente d'abord un bref historique de la thermoélectricité en termes d'effets thermoélectriques, ainsi qu'une définition détaillée de la thermoélectricité. La deuxième section explique les effets thermoélectriques. Ensuite, la section suivante présentera une conversion d'énergie qui permet d'estimer le rendement de conversion. Enfin, les critères d'amélioration des propriétés thermiques. Et les matériaux traditionnels et les matériaux les plus récents ayant une valeur élevée.

### 2.2 Développement historique

L'étude des phénomènes thermoélectriques remonte au début du 19ème siècle. Au début des années 1800, les principes physiques fondamentaux qui sous-tendent les refroidisseurs thermoélectriques modernes ont été examinés. Une avancée significative a eu lieu en 1821, lorsqu'un scientifique allemand nommé Thomas Seebeck a fait une découverte remarquable [37]. Il a observé qu'en plaçant l'aiguille d'une boussole magnétique près d'une boucle fermée composée de deux métaux différents, avec une différence de température appliquée à travers les jonctions, l'aiguille se déplaçait. Cependant, il n'a pas pu expliquer la logique scientifique de cette observation. Il a d'abord attribué le phénomène au magnétisme (effet thermomagnétique). Plus tard, le physicien danois Hans Christian Ørsted a précisé que la déviation était due à un courant électrique induit.

En 1834, des horlogers français, notamment Jean Peltier [38], se penchent sur l'effet

Seebeck et identifient un phénomène inverse. Ils constatent que lorsqu'un courant électrique traverse un circuit fermé composé de deux matériaux différents, de la chaleur est absorbée ou émise à la jonction. Malgré cette découverte, Peltier n'est pas parvenu à en élucider toutes les implications.

Une compréhension plus complète est apparue en 1838 lorsque Heinrich Lenz a démontré qu'une gouttelette d'eau gelaît lorsqu'elle était placée à la jonction soudée de fils de bismuth et d'antimoine lors de l'application d'un courant électrique. La gouttelette fond en inversant la polarité du courant. Quelques années plus tard, en 1851, William Thomson (plus tard connu sous le nom de Lord Kelvin) a établi l'interconnexion des effets Seebeck et Peltier avec les relations thermodynamiques. Thomson a également découvert qu'un conducteur uniforme, soumis à un gradient de température, pouvait se réchauffer ou se refroidir sous l'effet du courant. Ce phénomène est aujourd'hui connu sous le nom d'effet Thomson [39] [40].

En 1865, Robert Bunsen et Joseph Stefan ont démontré que les semi-conducteurs présentaient l'effet Seebeck avec une efficacité supérieure à celle des métaux, soulignant leur potentiel dans les applications thermoélectriques [41].

En 1909, Altenkirch a calculé l'efficacité d'un générateur thermoélectrique sur la base de l'effet Seebeck et a identifié les principales propriétés d'un bon matériau thermoélectrique, telles qu'un coefficient Seebeck élevé, une faible conductivité thermique et une faible résistance électrique [42].

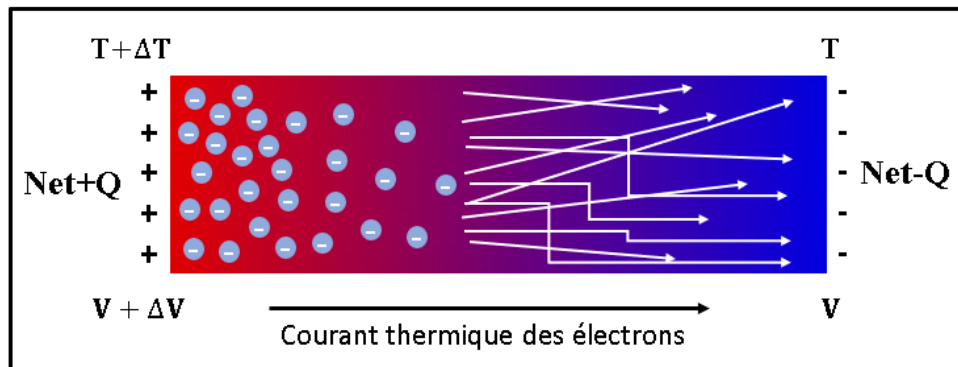
La première application pratique de la thermoélectricité a eu lieu en 1947 lorsque Maria Telkes a mis au point un générateur thermoélectrique qui convertissait l'énergie solaire en énergie électrique à l'aide d'une paire d'antimoniure de zinc et d'un alliage Bi-Sb [43]. Au cours de cette période, des composés à base de Bi-Te ont été découverts, présentant un facteur de mérite sans dimension ( $ZT$ ) d'environ 1 à température ambiante.

En 1950, Abraham Ioffe a découvert que les semi-conducteurs dopés ont un effet thermoélectrique plus élevé que les autres matériaux [41]. Après une période d'activité de recherche réduite entre les années 1960 et 1990, l'intérêt pour la thermoélectricité a resurgi en raison de la demande croissante de sources d'énergie renouvelables et de l'émergence de nouveaux concepts théoriques liés à la faible dimensionnalité et à la nano-structuration, qui ont le potentiel d'améliorer les propriétés des matériaux.

## 2.3 La thermoélectricité

La thermoélectricité est un processus par lequel la chaleur est directement convertie en énergie électrique ou vice versa à des fins de chauffage ou de refroidissement. Elle implique

l'utilisation de dispositifs à l'état solide connus sous le nom de systèmes thermoélectriques. La source de chaleur qui crée la différence de température peut provenir de diverses sources telles que les moteurs à combustion, la lumière du soleil ou les sous-produits de différents processus tels que la combustion, les réactions chimiques et la désintégration nucléaire. Par conséquent, les matériaux thermoélectriques ont des applications à la fois dans la production d'énergie primaire et dans la conservation de l'énergie, en particulier dans la récupération de la chaleur perdue. Le phénomène thermoélectrique peut être compris intuitivement à l'aide d'un modèle simple (Figure 2.1). Si le matériau est en équilibre thermique ( $\Delta T = 0$ ), la probabilité que les électrons diffusent dans n'importe quelle direction est la même. Par conséquent, le flux net d'électrons est nul. Cependant, si un côté du matériau est à une température plus élevée que l'autre, les électrons du côté chaud auront plus d'énergie pour se déplacer, donc un flux net de charge s'établira du côté chaud vers le côté froid. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que le flux de charge atteigne un état stationnaire dans lequel une accumulation de charge est présente de chaque côté et donc une tension est générée. Ce phénomène se produit parce que les porteurs de charge, qu'il s'agisse d'électrons ou de trous dans les métaux et les semi-conducteurs, ont la capacité de se déplacer librement, comme les molécules de gaz, tout en transportant à la fois la charge et la chaleur.



**Figure 2.1:** Schéma de la diffusion des électrons sous l'effet d'un gradient de température.

Trois effets fondamentaux interviennent dans les phénomènes thermoélectriques : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson (une extension introduite par Lord Kelvin). Ces effets peuvent être utilisés pour la production d'énergie, le chauffage ou le refroidissement. L'effet Seebeck implique la génération d'un potentiel électrique à travers un gradient de température, tandis que l'effet Peltier décrit la présence d'un réchauffement ou d'un refroidissement à la jonction de deux conducteurs différents sous l'effet d'un courant électrique. L'effet Thomson, distinct de l'effet Peltier, met en évidence un refroidissement lorsqu'un courant électrique traverse un circuit constitué d'un seul matériau alors qu'un

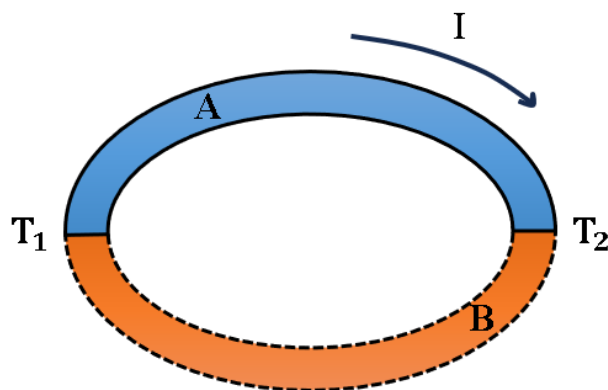
gradient de température est appliqué sur toute sa longueur. Dans le titre suivant, nous allons approfondir ces phénomènes.

## 2.4 Les effets thermoélectriques

La thermoélectricité est définie comme la science et la technologie associées à la génération thermoélectrique et à la réfrigération [44]. L'effet thermoélectrique est la conversion directe des différences de température en tension électrique et vice versa. Le terme « effet thermoélectrique » englobe trois effets identifiés séparément : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. Tous ces effets sont décrits ci-dessous.

### 2.4.1 L'effet Seebeck

Un potentiel électrique est généré dans tout matériau conducteur isolé soumis à un gradient de température ; c'est l'effet Seebeck absolu [44]. L'effet Seebeck relatif est la production d'une force électromotrice et, par conséquent, d'un courant électrique dans une boucle de matériau constituée d'au moins deux conducteurs différents, lorsque les deux jonctions sont maintenues à des températures différentes. Cet effet est illustré à la figure 2.2.



**Figure 2.2:** Effet Seebeck relatif dans un circuit fermé. Avec  $A$ ,  $B$  deux conducteurs dissemblables, et  $T_1$ ,  $T_2$  les températures aux deux jonctions avec  $T_1 > T_2$  et  $S_{AB} > 0$ , où  $S_{AB}$  est le coefficient Seebeck relatif des deux matériaux thermoélectriques  $A$  et  $B$  en contact

À l'échelle atomique, un gradient de température appliqué aux deux extrémités d'un matériau thermoélectrique provoque la diffusion des porteurs du côté chaud vers le côté froid. Les porteurs de charge mobiles se déplacent vers le côté froid, tandis que les porteurs de charge opposés et les noyaux immobiles restent du côté chaud, ce qui donne lieu à une tension thermoélectrique. Cette tension incite les porteurs de charge à retourner vers le

côté chaud. Lorsque ces deux mécanismes de transport s'équilibrent, l'état d'équilibre du matériau est atteint. Ainsi, si deux matériaux thermoélectriques différents sont en contact, une tension est générée en raison de la différence de température, ce que l'on appelle la force électromotrice. Dans le cas d'un circuit fermé (voir figure 2.2), le courant circule dans les conducteurs si leurs jonctions sont maintenues à des températures différentes.

Nous définissons le coefficient Seebeck ( $S$ ), qui est une mesure de l'ampleur d'une tension thermoélectrique induite en réponse à une différence de température appliquée aux deux extrémités d'un matériau thermoélectrique. Dans le cas de deux matériaux en contact, le coefficient de Seebeck relatif est défini comme suit :  $S_{AB} = S_B - S_A$ . Pour plus de détails sur le coefficient Seebeck, voir la section correspondante.

En général, l'effet Seebeck est décrit par l'équation suivante :

$$\nabla V = -S \bullet \nabla T \quad (2.1)$$

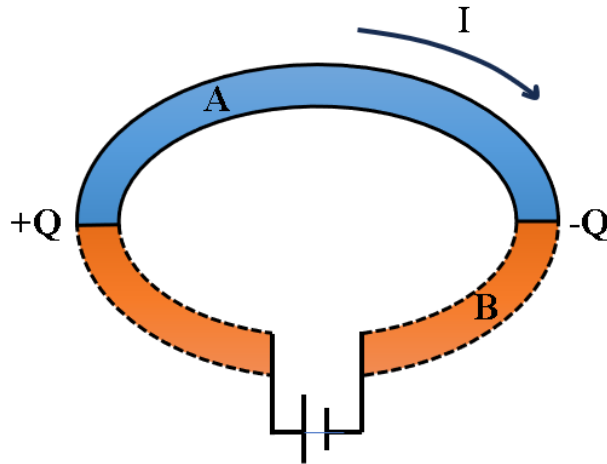
Où  $\nabla V$  est le gradient de tension ( $V$ ) entre deux points d'un matériau avec gradient de température  $\nabla T$  ( $K$ ) et  $S$  est le coefficient Seebeck.

## 2.4.2 L'effet Peltier

L'effet Peltier est le phénomène inverse de l'effet Seebeck et il est supposé être à l'origine du refroidissement thermoélectrique. Contrairement à l'effet Seebeck, l'effet Peltier relatif est le changement réversible de la teneur en chaleur à une interface entre des conducteurs dissemblables qui résulte de l'écoulement du courant à travers elle [44]. Le taux d'absorption (ou de libération) de chaleur à la jonction ( $\dot{Q}$ ) entre deux conducteurs  $A$  et  $B$  est donné par l'équation suivante :

$$\dot{Q} = \Pi_{AB} \bullet I \quad (2.2)$$

où  $\Pi_{AB}$  est le coefficient de Peltier relatif ( $\Pi_{AB} = \Pi_A - \Pi_B$ , où  $\Pi_A$  et  $\Pi_B$  sont les coefficients de Peltier absolus du conducteur  $A$  et  $B$  respectivement ( $V$ )) et  $I$  le courant électrique appliqué ( $A$ ) (de  $A$  à  $B$  comme le montre schématiquement la figure 2.3). Le coefficient de Peltier est une mesure de la quantité de chaleur transportée par unité de charge, et son signe dépend de la jonction qui est chauffée et de celle qui est refroidie.



**Figure 2.3:** Effet Peltier lorsque le courant est appliqué entre deux conducteurs différents. Une jonction est chauffée et l'autre est refroidie par la même quantité de chaleur  $Q$  ( $\Pi_{AB} > 0$ ).

Comme on peut le déduire de l'analyse précédente, si un circuit thermoélectrique simple est fermé et qu'il existe un gradient de température, un courant circulera dans le circuit, en raison de l'effet Seebeck. Ce courant, à son tour, transférera la chaleur d'un côté à l'autre, en raison de l'effet Peltier. Il existe donc une relation étroite entre ces deux effets, qui est représentée par l'équation suivante :

$$\Pi_{AB} = T \cdot S_{AB} \quad (2.3)$$

L'ampleur et la direction du flux de chaleur dans un circuit thermoélectrique ne dépendent pas de la jonction (ni de ses dimensions, ni du potentiel de contact) entre les deux matériaux, mais uniquement du type de matériaux utilisés. Cela s'applique aussi bien aux effets Seebeck qu'aux effets Peltier. Chaque matériau, en fonction uniquement de ses propriétés thermoélectriques, contribue d'une manière spécifique au flux de chaleur résultant dans le circuit.

Il convient de noter que l'effet Peltier ne doit pas être mis en corrélation avec le chauffage par effet Joule. Le chauffage par effet Joule dépend des dimensions ; il a un comportement quadratique avec le courant, et il s'agit d'un processus irréversible, contrairement à l'effet Peltier qui est thermodynamiquement réversible [44].

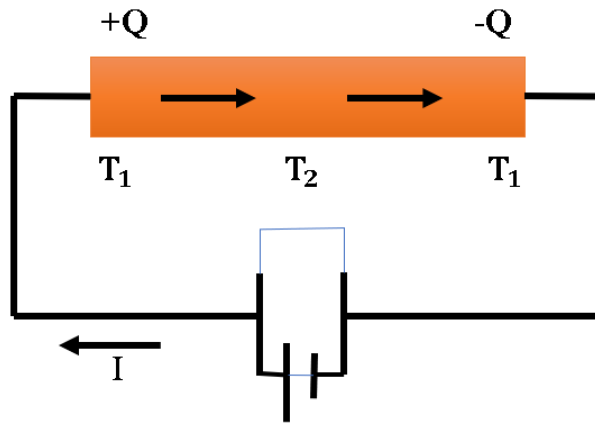
### 2.4.3 L'effet Thomson

L'effet Thomson est le changement réversible du contenu thermique d'un conducteur homogène dans un gradient de température lorsqu'il est traversé par un courant électrique [44]. En pratique, il décrit l'échauffement ou le refroidissement d'un conducteur parcouru par un courant avec un gradient de température, comme le montre schématiquement la

figure 2.4. Le taux mesuré de conduction thermique de Thomson est proportionnel à l'intensité du courant et à la différence de température, selon l'équation suivante :

$$\dot{Q} = -\xi \bullet I \bullet \nabla T \quad (2.4)$$

Où  $\xi$  est le coefficient de Thomson,  $I$  est l'intensité du courant ( $A$ ) et  $\nabla T$  est le gradient de température résultant ( $K$ ). L'effet Thomson peut être positif ou négatif. En cas de dégagement de chaleur, lorsque le courant circule du côté le plus chaud vers le côté le plus froid, l'effet Thomson est positif (Figure 2.4). À l'inverse, dans les mêmes conditions, la chaleur est absorbée et un effet Thomson négatif se produit.



**Figure 2.4:** Effet Thomson positif dans un conducteur parcouru par un courant avec une différence de température ( $T_1 < T_2$ ).

#### 2.4.4 L'effet Hall

L'effet de Hall a été découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall [45] et désigne la réponse des porteurs de charge, c'est-à-dire un champ électrique à l'intérieur d'un conducteur en raison d'un champ magnétique  $\vec{B}$ , qui est disposé non parallèlement à la direction d'une densité de courant  $\vec{j}$  (i.e.  $\vec{j} \times \vec{B}$ ). Les porteurs de charge subissent une force de Lorentz due à la composante magnétique perpendiculaire et sont donc défectés de leur trajectoire initiale et s'accumulent verticalement par rapport à la direction du courant électrique. Cette accumulation de porteurs de charge provoque une petite tension perpendiculaire à la direction du courant électrique, appelée tension de Hall. L'effet Hall est réversible et n'est observé que lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Dans le cas le plus simple, les porteurs de charge créent une tension de Hall  $U_H$  due à un champ magnétique perpendiculaire  $B$ , qui est donnée par la formule suivante :

$$U_H = \frac{-I \bullet B}{n_H \bullet e \bullet d} \quad (2.5)$$

Où  $I$  est le courant appliqué,  $B$  le champ magnétique,  $e$  la charge électronique et  $n_H$  la densité de porteurs de charge effective. La constante de Hall  $R_H$  se définit comme suit :

$$R_H = \frac{E_y}{j_x \bullet B} = \frac{U_H \bullet t}{I \bullet B} = \frac{-1}{n_H \bullet e} \quad (2.6)$$

$E_y$  est le champ électrique transversal induit et  $j_x$  la direction de la densité de courant (perpendiculaire au champ magnétique). Ce dernier se définit comme  $j_x = ne^2\tau_{e/h}E_x/m$ , où  $\tau_{e/h}$  est le temps de relaxation du porteur de charge,  $E_x$  est le champ électrique longitudinal et  $m$  la masse du porteur de charge.

Pour les matériaux thermoélectriques, le type de porteurs de charge peut être à la fois des électrons et des trous. Par conséquent, la densité des porteurs de charge devient une densité de porteurs de charge effective, qui est une superposition des densités de porteurs de charge minoritaires et majoritaires. Il en résulte la masse des porteurs de charge  $m$ , qui devient également une superposition de deux masses distinctes de porteurs de charge.

En outre, la mobilité de Hall  $\mu_H$  d'un matériau particulier peut être directement dérivée de la constante de Hall ( $R_H$ ) et de la conductivité électrique  $\sigma$  :

$$\mu_H = |\sigma \bullet R_H| \quad (2.7)$$

### 2.4.5 L'effet Joule

Un flux de chaleur  $Q$  par unité de surface est produit lorsqu'un courant électrique  $j$  traverse un matériau résistif de résistivité  $\rho$ , selon la relation suivante :

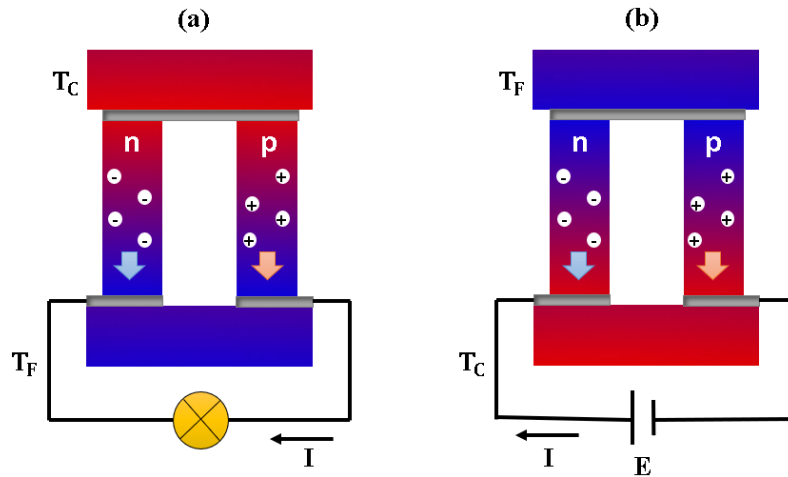
$$Q = \rho j^2 \quad (2.8)$$

Le carré du flux de charge et la résistance électrique constante dans cette connexion se traduisent par un flux de chaleur positif ( $Q > 0$ ). L'effet Joule est irréversible ; il ne peut que générer de la chaleur et non l'absorber, contrairement aux effets Peltier et Thomson.

## 2.5 Conversion thermoélectrique

Les effets Seebeck (la conversion d'un gradient de température en électricité) et Peltier (la conversion d'électricité en température) sont généralement utilisés pour la conversion d'énergie thermoélectrique. Les thermocouples présentent ces effets, qui sont composés d'un thermoélément négatif (semi-conducteur de type n) et d'un thermoélément positif (semi-conducteur de type p), comme indiqué dans la figure 2.5. Ce dispositif comprend deux thermocouples connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle.

Les porteurs de charge mobiles à l'extrémité chaude diffusent généralement vers l'extrémité froide lorsqu'un gradient de température est appliqué. L'accumulation de porteurs de charge produit un potentiel électrostatique (une tension) à l'extrémité froide en produisant une charge nette (négative pour les électrons, positive pour les trous). En conséquence, il est possible de maintenir un équilibre entre le potentiel chimique de diffusion et la répulsion électrostatique causée par l'accumulation de charge.



**Figure 2.5:** Thermocouples utilisant les effets Seebeck et Peltier. (a) l'effet Seebeck pour la génération d'électricité et (b) l'effet Peltier pour la réfrigération [46].

Qu'il soit utilisé en mode génération (avec l'effet Seebeck) ou en mode réfrigération (avec l'effet Peltier), un seul thermocouple est capable de gérer une très faible quantité d'énergie. Pour cette raison, les dispositifs thermoélectriques pratiques comprennent généralement de nombreux thermocouples (figure 2.6), constitués d'éléments thermoélectriques de type n (contenant des électrons libres) et de type p (contenant des trous libres), qui sont connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle.

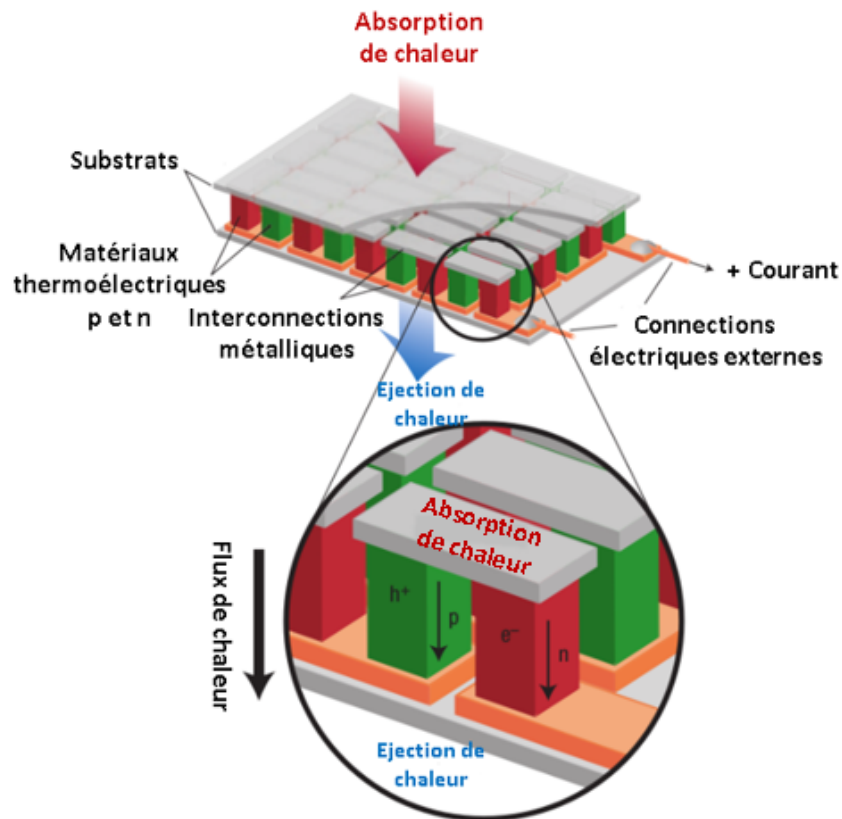


Figure 2.6: Schéma d'un module thermoélectrique [47].

### 2.5.1 Rendement de conversion

L'efficacité d'un système de conversion d'énergie est définie comme la proportion d'énergie convertie par rapport à la quantité d'énergie primaire fournie au système. Le rendement  $\eta$ , qui est le rapport entre la puissance électrique fournie par le module et la quantité de chaleur fournie par la source chaude, représente cette efficacité dans la génération d'électricité thermoélectrique. Pour les dispositifs de refroidissement (TEC), le coefficient de performance (COP) est le rapport de la chaleur absorbée du côté froid sur la quantité de travail fournie par la source d'énergie.

Dans un générateur thermoélectrique à deux éléments (figure 2.5-a), on peut connecter une résistance électrique ( $R$ ) entre les extrémités froides des éléments sans que cela n'affecte leur fonctionnement, tant que les points de connexion sont à la même température. On peut même ajouter un fil conducteur supplémentaire dans le circuit sans modifier le comportement thermoélectrique, à condition que les points de connexion restent à la même température.

La résistance de la charge affecte le rendement de conversion (ou l'efficacité) d'un thermocouple. Selon Ioffé [48], l'efficacité maximale est obtenue par :

$$\eta = \frac{(T_C - T_F)}{T_C} \frac{(1 + ZT)^{\frac{1}{2}} - 1}{\frac{T_F}{T_C} + (1 + ZT)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.9)$$

Où  $T_C$  et  $T_F$  sont la température chaude et froide, respectivement. La température moyenne de fonctionnement est indiquée par  $T$ , où  $\frac{(T_C + T_F)}{2}$  est égale à  $T$ . On constate que  $\frac{(T_C - T_F)}{T_C}$  est la valeur de rendement idéale, une valeur que le générateur thermoélectrique ne peut atteindre que si  $Z$  devient extrêmement élevé. La figure de mérite du thermocouple donne la quantité  $ZT$  :

$$ZT = \frac{S^2}{KR} T \quad (2.10)$$

Soit  $K$  la conductance thermique totale des thermoéléments connectés en parallèle. On définit  $S$  comme la différence de coefficients de Seebeck entre les branches de type  $p$  (positif :  $S_p > 0$ ) et de type  $n$  (négatif :  $S_n < 0$ ) : ( $S = (S_p - S_n)$ ).

Le facteur de mérite  $ZT$  n'est pas une propriété intrinsèque d'un couple de matériaux thermoélectriques donné. Il dépend en effet des dimensions relatives des deux branches du thermocouple. Pour une efficacité optimale, la relation suivante doit être respectée entre les longueurs  $l_n$  et  $l_p$  et les aires de section  $A_n$  et  $A_p$  des branches, comme indiqué dans la référence [49] :

$$\frac{l_n A_p}{l_p A_n} = \left( \frac{\sigma_n \kappa_n}{\sigma_p \kappa_p} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Le paramètre  $Z$  du thermocouple peut être exprimé par l'équation suivante [49] :

$$Z = \frac{(S_p - S_n)^2}{\left[ \left( \frac{\kappa_n}{\sigma_n} \right)^{\frac{1}{2}} + \left( \frac{\kappa_p}{\sigma_p} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \quad (2.12)$$

Il est important de noter que la figure de mérite dépend des propriétés des deux matériaux utilisés dans le thermocouple. Cependant, la valeur de la figure de mérite pour un seul matériau est généralement définie comme suit :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (2.13)$$

Les propriétés thermoélectriques des matériaux de type  $p$  et  $n$  sont similaires sur la plupart des températures étudiées, de sorte que  $Z$  pour un thermocouple est approximativement la moyenne de  $Z_p$  et  $Z_n$ .

Par conséquent, les matériaux utilisés dans les applications thermoélectriques sont évalués en fonction de leur valeur  $ZT$ , qui est calculée par les conductivités (thermiques

et électroniques) et le facteur de puissance  $PF = S^2\sigma$ .

## 2.6 Choix et optimisation des semi-conducteurs thermoélectriques

### 2.6.1 Figure de mérite

Le facteur de mérite thermoélectrique a été introduit par E. Altenkirch au début du 20ème siècle [42, 50]. Un matériau thermoélectrique de qualité doit avoir une conductivité électrique élevée pour réduire le bruit thermique dû à l'effet Joule, produit par le passage d'un courant dans l'élément thermoélectrique, une faible conductivité thermique pour minimiser les fuites de chaleur et maintenir un gradient de température important à travers la jonction, et des coefficients Seebeck élevés pour générer une tension importante. Idéalement, un matériau thermoélectrique devrait incorporer chacune de ces caractéristiques. Cependant, cette tâche est difficile, car la conductivité électrique ( $\sigma$ ), le coefficient Seebeck ( $S$ ) et la conductivité thermique ( $\kappa$ ) sont interdépendants, de sorte que l'amélioration de l'un a un impact direct sur les autres et qu'ils ne peuvent pas être améliorés indépendamment [51]. Le facteur de mérite d'un matériau thermoélectrique peut être exprimé comme suit :

$$ZT = \frac{S^2\sigma T}{\kappa} = \frac{S^2\sigma T}{\kappa_l + \kappa_e} \quad (2.14)$$

Où  $\sigma$  est la conductivité électrique (mesurée en S/cm),  $S$  est le coefficient Seebeck (mesuré en V/K),  $\kappa$  est la conductivité thermique (mesurée en W/m.K) et  $T$  est la température absolue (mesurée en K) à laquelle  $ZT$  est déterminé. La conductivité thermique totale, notée  $\kappa$ , est définie comme la somme des conductivités thermiques du réseau et des électrons, représentées respectivement par  $\kappa_l$  et  $\kappa_e$ .  $ZT$  est un facteur de mérite sans dimension. Le produit de  $S^2$  et de  $\sigma$  est appelé facteur de puissance ( $PF$ ) [44]. Un bon matériau thermoélectrique nécessite un facteur de puissance plus élevé et une faible conductivité thermique.

Le problème d'interdépendance des propriétés physiques rend l'optimisation de  $ZT$  difficile. La conductivité électrique d'un matériau  $\sigma$  est corrélée à sa contribution électronique  $\kappa_e$  à la conductivité thermique  $\kappa$ . Il est nécessaire d'avoir une faible conductivité thermique et une grande conductivité électrique pour avoir un bon rendement thermoélectrique.

## 2.6.2 Ingénierie des bandes

L'optimisation de l'efficacité thermoélectrique est liée à l'ingénierie des bandes. Cela peut se produire en utilisant l'optimisation de la concentration des porteurs pour optimiser les propriétés thermoélectriques ou en combinant le matériau avec d'autres pour modifier la structure de la bande électronique.

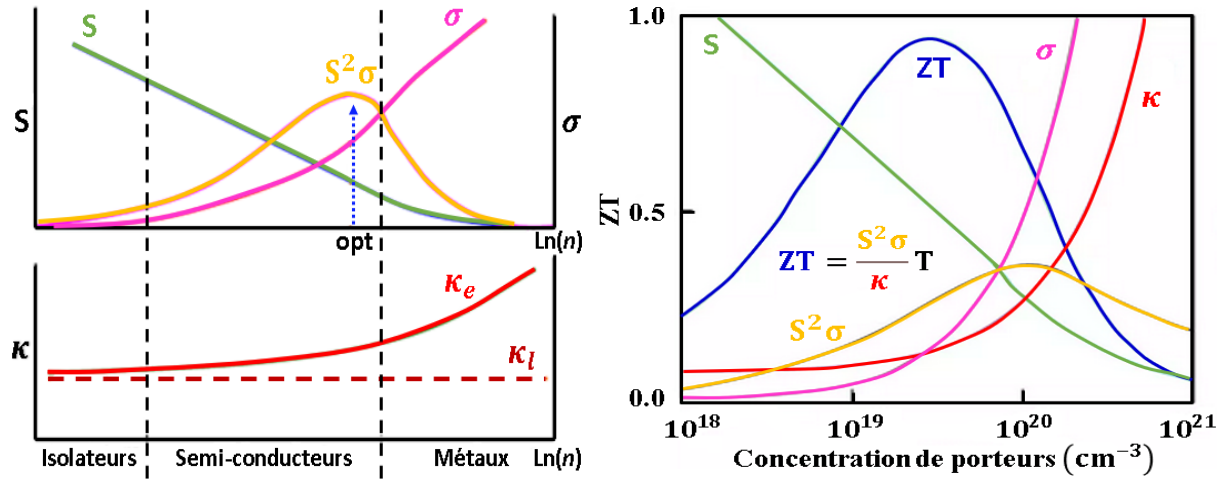
La figure de mérite d'un matériau est clairement liée à sa structure électronique, donc à sa nature (métal, semi-conducteur ou isolant). La concentration de porteurs des métaux est élevée ( $n \geq 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ), avec un  $\sigma \geq 10^6 \text{S/Cm}$  et un faible  $S \sim 5 \mu\text{V/K}$ . Les isolants ont un  $n$  et un  $\sigma$  faibles ( $\leq 10^{-12} \text{S/cm}$ ), mais un  $S$  élevé allant jusqu'à  $1 \text{mV/K}$ . Les semi-conducteurs avec un  $n$  de  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  à  $10^{21} \text{cm}^{-3}$ , un  $\sigma$  supérieur à  $10^6 \text{S/Cm}$  et un  $S$  de  $200 \mu\text{V/K}$  se trouvent dans ces deux cas extrêmes [52].

### 2.6.2.1 Concentration des porteurs de charge

Dans le processus de dopage extrinsèque, des électrons supplémentaires ou des trous supplémentaires sont ajoutés au matériau, créant ainsi un matériau de type  $n$  ou de type  $p$ . Le dopage des matériaux thermoélectriques peut entraîner des changements importants de leurs propriétés, il est donc essentiel pour optimiser  $ZT$ .

En supposant l'approximation des bandes paraboliques et une diffusion acoustique des phonons, la figure 2.7 représente l'évolution de la figure de mérite  $ZT$  et les différentes propriétés électriques et thermiques en fonction de la concentration de porteurs de charge [51, 52]. Lorsque la concentration en porteurs de charge est faible (cas d'un isolant), le coefficient de Seebeck est assez élevé, mais la conductivité électrique est considérablement réduite, ce qui entraîne une faible valeur de  $ZT$ . Pour un métal avec une concentration élevée de porteurs, la conductivité électrique est élevée, mais le coefficient de Seebeck est faible. Pour cette raison, dans le cas d'un semi-conducteur fortement dopé,  $ZT$  et  $S^2\sigma$  sont généralement optimisés dans la gamme de concentration  $10^{19} - 10^{20} \text{cm}^{-3}$ .

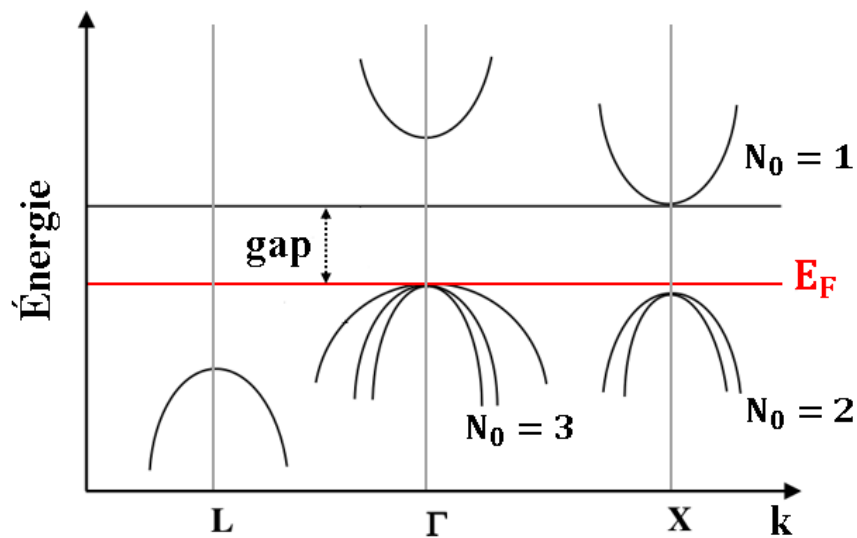
Ainsi, les semi-conducteurs fortement dopés sont les matériaux thermoélectriques appropriés avec une densité de porteur idéale de  $10^{19}$  à  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  [53], où la valeur  $ZT$  est la plus élevée. Cependant, cette simple optimisation sur  $n$  n'est pas suffisante pour obtenir des valeurs  $ZT$  importantes. Ainsi, pour maintenir un gradient de température, il est nécessaire de créer d'autres méthodes pour augmenter le coefficient de Seebeck tout en réduisant la résistivité électrique  $\rho$  et la conductivité thermique.



**Figure 2.7:** Variation des propriétés thermiques et électriques en fonction de la concentration en porteurs. (a) Variation de  $S$ ,  $\kappa$ ,  $\sigma$ , et  $S^2\sigma$  en fonction de la concentration en porteurs ( $n$ ) [51]. (b) Évolution de  $ZT$  avec la concentration en porteurs [52].

### 2.6.2.2 Masse effective de densité d'états

Dans certains matériaux thermoélectriques, la présence de plusieurs bandes d'énergie (phénomène multibandes) permet d'améliorer considérablement l'efficacité de conversion de la chaleur en électricité (représentée par le facteur de mérite  $ZT$ ). Cette amélioration est particulièrement notable lorsque les bandes d'énergie sont proches les unes des autres et qu'elles sont toutes occupées par des électrons. La figure 2.8 illustre ce phénomène multibandes, avec deux bandes de valence séparées par une faible différence d'énergie  $\Delta E$ .



**Figure 2.8:** Structure de bandes révélant un comportement multibandes pour le type  $p$ .

La masse effective de  $m^*$  dépend de la largeur de la bande d'énergie [28];  $m^*$  est plus faible lorsque les bandes d'énergie sont larges, ce qui entraîne une mobilité et une conductivité électrique plus élevées par rapport aux bandes d'énergie étroites. Les bandes lourdes ont une courbure plus faible que les bandes légères. Elle peut être représentée par l'inverse de la courbure de la bande d'énergie par rapport à l'espace  $k$  :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \times \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (2.15)$$

La masse effective de densité d'états  $m_d^*$  joue un rôle crucial dans l'optimisation des matériaux thermoélectriques. En effet, elle a un impact direct sur la valeur du coefficient Seebeck  $S$ , un élément déterminant du facteur de mérite  $ZT$ , qui évalue l'efficacité globale d'un matériau. L'expression mathématique suivante décrit cette relation :

$$m_d^* = N_v^{2/3} (m_x^* \times m_y^* \times m_z^*)^{1/3} \quad (2.16)$$

Où  $m_{x,y,z}^*$  sont les masses effectives dans différentes directions et  $N_v$  est la dégénérescence de vallée. Dans le cas d'un matériau anisotrope, la masse effective de la densité d'états peut généralement varier dans les trois directions et peut présenter des caractéristiques différentes selon son orientation. Cependant, la masse  $m_d^*$  d'un matériau isotrope ( $m_x = m_y = m_z = m^*$ ) est exprimée comme suit :

$$m_d^* = N_v^{2/3} m^* \quad (2.17)$$

### 2.6.2.3 Gap de bandes des matériaux TE et conduction bipolaire

En raison de l'excitation thermique, la majorité des matériaux  $TE$  sont des semi-conducteurs à gap étroit ( $< 0.5 \text{ eV}$ ) avec un effet bipolaire (une conduction mixte d'électrons et de trous). Dans les semi-conducteurs dopés, lorsque les états des porteurs minoritaires deviennent plus nombreux et que les valeurs de leurs conductivités deviennent similaires à celles des porteurs majoritaires, il y a des effets bipolaires. Dans ce cas, on peut écrire la conductivité électrique et le coefficient Seebeck [54] :

$$\sigma_{total} = \sigma_e + \sigma_h = e(n_e \mu_e + n_h \mu_h) \quad (2.18)$$

$$S_{total} = \frac{S_e \sigma_e + S_h \sigma_h}{\sigma_e + \sigma_h} \quad (2.19)$$

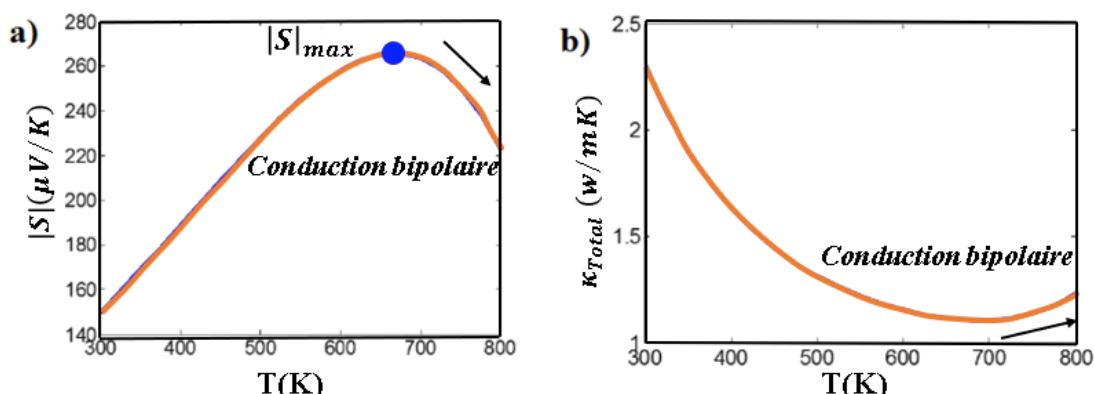
Les contributions des électrons et des trous sont indiquées par les indices  $e$  et  $h$ , respectivement. En raison des signes opposés des deux types de porteurs, le coefficient

de Seebeck,  $|S|$ , augmente jusqu'à son maximum puis diminue considérablement (Figure 2.9-a). La conduction mixte augmente la conductivité électrique tout en augmentant la conductivité thermique totale  $\kappa$  (Figure 2.9-b).

La possibilité de conduction par des porteurs minoritaires est due à la faible bande interdite (gap) de la plupart des semi-conducteurs utilisés dans les convertisseurs d'énergie thermoélectrique. Le gap d'énergie est étroitement lié au maximum du coefficient de Seebeck d'un semi-conducteur donné. Si sa valeur n'est pas connue, le coefficient de Seebeck peut être utilisé pour estimer le gap d'énergie. Le maximum du coefficient de Seebeck est relié par la bande interdite  $E_g$  de Goldsmid-Sharp [55] :

$$E_g = 2 e |S_{\max}| T_{\max} \quad (2.20)$$

Afin d'optimiser la valeur  $ZT$  dépendante de la température, il est essentiel de déduire la valeur du décalage et de localiser le début de la conduction bipolaire, car la valeur maximale de  $S$  conduit souvent à une valeur  $ZT$  importante.



**Figure 2.9:** Effet bipolaire dans PbTe dopé. Coefficient de Seebeck et conductivité thermique [56].

## 2.7 Matériaux thermoélectriques.

Au début du 20e siècle, on a découvert que certains matériaux pouvaient avoir des valeurs de coefficient Seebeck aussi élevées que des millivolts par Kelvin [57]. Malheureusement, ces matériaux présentent également de faibles valeurs pour le rapport entre la conductivité électrique et la conductivité thermique. La raison en est l'importante conductivité thermique due aux phonons. Il existe cependant d'autres semi-conducteurs dont le coefficient Seebeck est plus modeste et qui présentent des conductivités thermiques raisonnables. Si le matériau présente un excès d'électrons, le semi-conducteur est de type n et le coefficient Seebeck est négatif. Au contraire, lorsque le matériau manque d'électrons

(excès de trous), le semi-conducteur est de type p et  $S > 0$ . Les semi-conducteurs avec un grand nombre de porteurs sont plus souhaitables pour les applications thermoélectriques.

Le facteur de puissance ( $S^2\sigma$ ) peut être optimisé par le dopage, mais l'augmentation du nombre de porteurs présente l'inconvénient d'accroître la contribution électrique à la conductivité thermique. D'autre part, dans les semi-conducteurs à bande interdite étroite, plus de 50 % de la chaleur est transportée par les phonons, et la réduire est le véritable défi pour améliorer l'efficacité thermoélectrique [57]. Car pour les semi-conducteurs.

En substance, l'objectif est de trouver un semi-conducteur ayant un facteur de puissance élevé, mais une faible conductivité thermique du réseau par rapport à la conductivité thermique électronique. C'est ainsi qu'est né le concept de PGEC (Phonon-Glass and Electron-Crystals). Le paradigme PGEC a été proposé par Slack en 1995 et suggère que le meilleur thermoélectrique serait tel que les électrons soient faiblement dispersés, tandis que la chaleur transportée par les phonons devrait être fortement dispersée, comme dans les verres [58].

**Tableau 2.1:** Comparaison des propriétés thermoélectriques des trois groupes de matériaux mentionnés à 300 K. Tableau adapté de la référence [59].

Propriété	Métaux	Semiconducteurs	Isolateurs
$S$ ( $\mu V/K$ )	$\approx 5$	$\approx 200$	$\approx 1000$
$\sigma$ ( $\Omega^{-1}cm^{-1}$ )	$\approx 10^6$	$\approx 10^3$	$\approx 10^{-12}$
$ZT$	$\approx 9 \times 10^{-4}$	0.6	$\approx 2 \times 10^{-14}$

### Matériaux thermoélectriques utilisés dans les dispositifs actuels.

Les performances d'un matériau thermoélectrique sont déterminées par trois propriétés fondamentales (conductivité électrique, conductivité thermique et coefficient Seebeck), toutes dépendantes de la température. Par conséquent, le choix des matériaux varie en fonction de la gamme de température et du domaine d'application (Tableau 2.2).

**Tableau 2.2:** Matériaux thermoélectriques utilisés dans les dispositifs actuels à différentes gammes de températures.

Gamme de température $K$	Matériau	Figure de mérite $ZT$	Exemple d'application
150 - 200	Alliages bismuth-antimoine $Bi_{1-x}Sb_x$	0.6	Réfrigération thermoélectrique
250 - 500	Tellure de bismuth $Bi_2Te_3$	1	Réfrigération thermoélectrique
550 - 750	Tellure de plomb $PbTe$	1	Production d'électricité
800	Silicium germanium $Ge_xSi_{1-x}$	1	Production d'électricité (spatiale)

### Performances des matériaux thermoélectriques actuels.

Les matériaux thermoélectriques actuels ont un facteur de mérite ( $ZT$ ) d'environ 1, ce qui correspond à un rendement énergétique effectif de seulement 20% par rapport au rendement de Carnot. Cela se traduit par une efficacité énergétique ne dépassant pas les 10% [60].

Pour des applications à grande échelle, comme la réfrigération, il est nécessaire d'améliorer considérablement ces performances. Atteindre un  $ZT$  de 4 permettrait d'atteindre un rendement maximal théorique de 30%, rendant les matériaux thermoélectriques compétitifs avec les réfrigérateurs à compression et bien plus efficaces pour la récupération de chaleur fatale.

### Progrès récents des matériaux à fort facteur de mérite.

Des progrès récents ont permis d'augmenter significativement les performances des meilleurs matériaux [61]. Voici un aperçu des 7 catégories de matériaux prometteuses et des pistes de recherche associées pour améliorer leur  $ZT$  :

#### 1. Tellure de Bismuth ( $Bi_2Te_3$ ) :

- Développement de nouvelles méthodes de préparation pour explorer de nouvelles géométries, notamment les nanostructures.
- Un fil quantique de  $Bi_2Te_3$  de 5 Å pourrait théoriquement atteindre un  $ZT$  de 14 [62].
- Le  $ZT$  maximal atteint expérimentalement est de 2.5.

#### 2. Séléniure d'étain (SnSe) et structures équivalentes :

- Utilisation de nanostructures et de dopage au bismuth, silicium ou brome pour atteindre des  $ZT$  de 2.8 (dopage de type N) et 2.6 [63] (dopage de type P) [12].

#### 3. Séléniures de cuivre ( $Cu_2Se$ ) et structures équivalentes :

- Des ZT de 2.6 et 2.4 ont été obtenus pour des matériaux dopés à l'aluminium [64] ou au graphène [65].

#### 4. Composites organiques-inorganiques :

- Avantages : légers, peu toxiques et faciles à fabriquer.
- Inconvénients : faible conductivité thermique (*environ*  $0.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).
- ZT maximal encore loin de la cible de 3.

#### 5. Matériaux demi-Heusler :

- Alliages à base d'éléments métalliques avec une structure cristalline particulière.
- Conductivité électrique élevée.
- ZT maximal observé de 2.2 pour LaPtSb.

#### 6. Oxydes :

- Nanostructures d'oxydes, comme les pérovskites, prometteuses pour des applications à haute température.

#### 7. GeTe, PbTe et alliages :

- Matériaux à base de tellure de germanium, tellure de plomb ou tellure de strontium dopés avec précision (par ex. Na, Eu, Sn).
- ZT importants sur une large gamme de températures.
- ZT moyen de 1.67 obtenu sur la gamme 300K-900K avec un matériau de  $Pb_{0.98}Na_{0.02}Te_{8\%}SrTe$  [66].

La figure 2.10 présente une comparaison des ZT maximaux obtenus pour différents matériaux en fonction de la température de la source chaude.

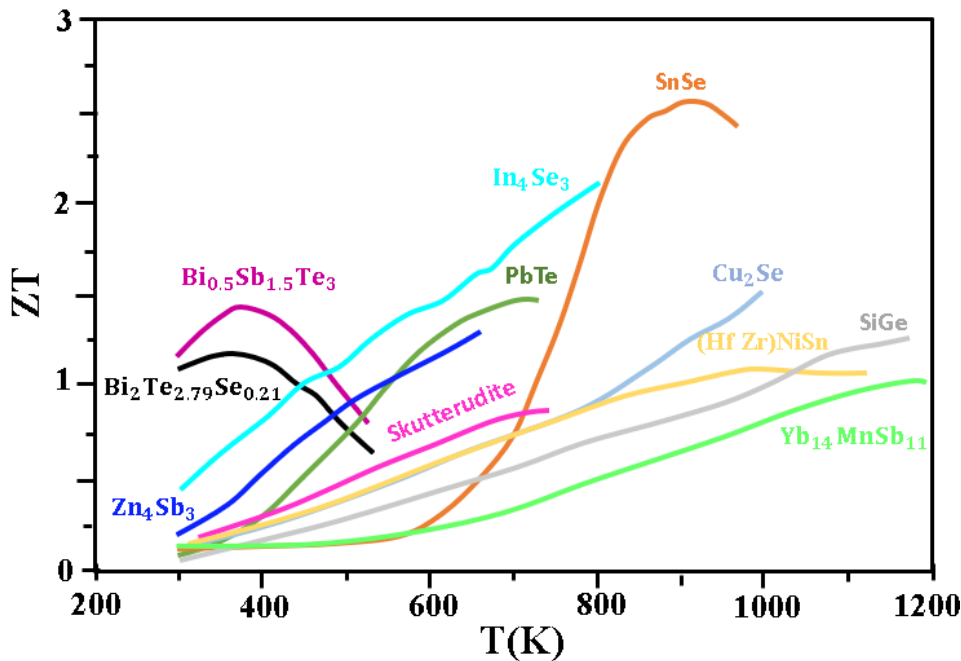


Figure 2.10: Synthèse des meilleurs facteurs de mérite [67].

Les nanostructures ouvrent la voie à des avancées majeures dans le domaine de la thermoélectricité. En effet, ces nouvelles structures de réseaux, alliages et dopage permettent de modifier les propriétés thermoélectriques des matériaux, notamment en réduisant leur conductivité thermique. Cette percée technologique ouvre la porte à de nouvelles solutions prometteuses, à la fois économiques et performantes. Des matériaux peu coûteux, fins et flexibles pourraient être utilisés pour la récupération de chaleur fatale via l'effet Seebeck ou pour la réfrigération grâce à l'effet Peltier.

Malgré ce potentiel considérable, il est important de souligner que les facteurs de mérite obtenus expérimentalement restent encore loin des valeurs théoriques. Des efforts de recherche continus sont nécessaires pour combler cet écart et exploiter pleinement le potentiel des nanostructures en thermoélectricité.

# Chapitre 3

## Matériaux bidimensionnels et matériaux d'intérêt

### 3.1 Introduction

La structure cristalline des matériaux lamellaires est composée de couches bidimensionnelles (2D) d'atomes, et leur structure est maintenue par de faibles forces de van der Waals (vdW) entre les couches le long de l'axe z et par de fortes liaisons covalentes ou ioniques à l'intérieur des couches le long des axes x et y. Les familles de nanomatériaux lamellaires sont présentées sur la figure 3.1.

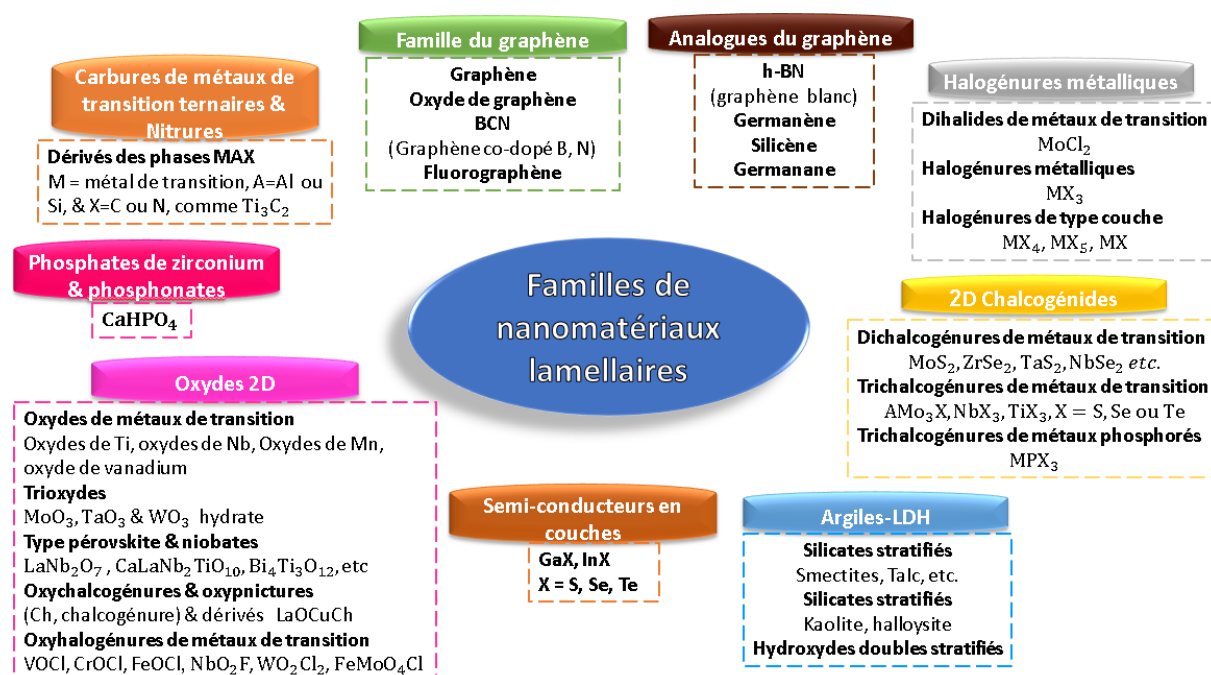


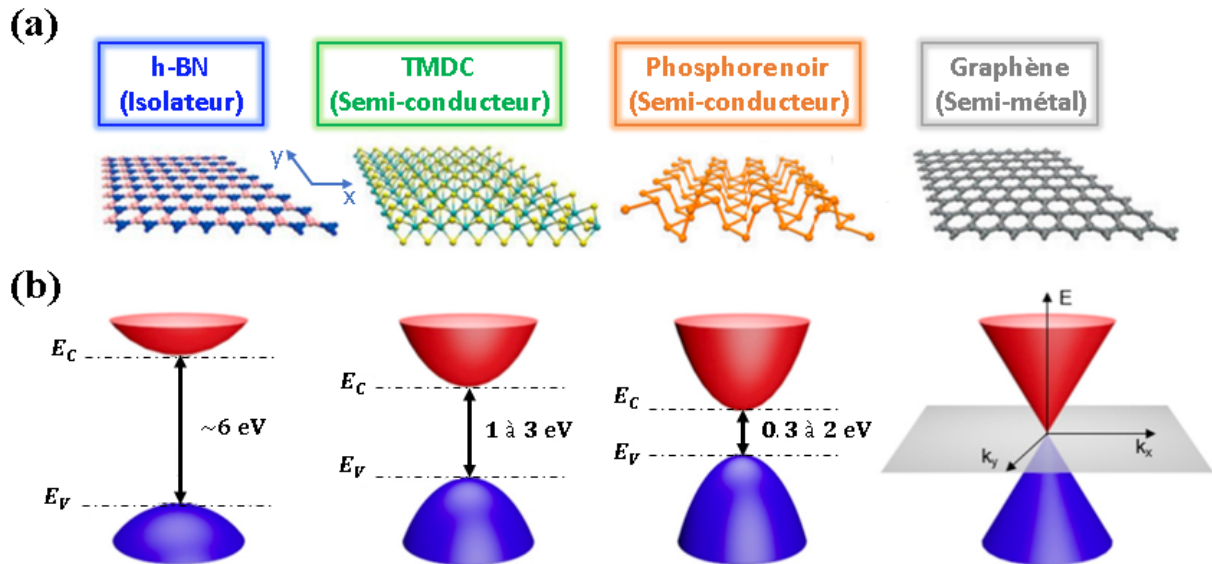
Figure 3.1: Familles de nanomatériaux lamellaires.

Le graphite est un exemple courant de ce type de matériau. Dans le graphite, des couches d'atomes de carbone à symétrie hexagonale sont maintenues ensemble par de faibles forces de van der Waals [68]. Ces faibles forces intercouches permettent apparemment de cliver facilement un cristal massif en couches pour obtenir un matériau 2D avec un nombre de couches variable jusqu'à une monocouche. De même, d'autres systèmes existent naturellement sous forme de couches (Figure 3.1).

L'exploration des matériaux bidimensionnels (2D) a connu un essor fulgurant ces dernières années, en raison de leurs propriétés physiques et électroniques exceptionnelles qui ouvrent la voie à un large éventail d'applications technologiques. Ce chapitre s'articule autour de deux axes principaux. Tout d'abord, nous nous concentrons sur les matériaux 2D d'un intérêt particulier pour les applications thermoélectriques. Ensuite, nous abordons les matériaux d'intérêt ( $MXY_3$ ). La structure cristalline et l'énergie de clivage seront décrites, en mettant l'accent sur leur importance pour la production de matériaux 2D de haute qualité.

## 3.2 Matériaux bidimensionnels (2D)

Les matériaux bidimensionnels (2D) se distinguent par une forte stabilité dans le plan, due à leurs liaisons covalentes ou ioniques, et une faible interaction entre les couches de type van der Waals, facilitant leur exfoliation pour obtenir des monocouches [69].



**Figure 3.2:** Cristalline atomique et structures électroniques des matériaux bidimensionnels. Divers matériaux 2D comme le nitrure de bore hexagonal (hBN), les dichalcogénures de métaux de transition (TMD), le phosphore noir (BP) et le graphène sont examinés, en mettant l'accent sur leurs structures de bandes électroniques. Extrait de [70].

Le graphène, isolé pour la première fois en 2004 [71], est le matériau 2D le plus fin connu. Sa structure électronique, étudiée depuis les années 40 [72], a révélé des propriétés exceptionnelles. L'isolement du graphène a impulsé l'étude d'autres matériaux 2D [70,73], qui présentent des propriétés uniques liées au confinement des porteurs de charge et aux effets de surface [74]. Ces matériaux, aux tailles de bandes interdites variées, couvrent un spectre allant de l'isolant au semi-métal, avec des applications électroniques et optiques du visible à l'infrarouge.

Le graphène affiche une conductivité électrique exceptionnelle, avec une mobilité de  $200\,000\text{ cm}^2/Vs$  à température ambiante, grâce à une faible interaction électron-phonon [75], mais son absence de bande interdite limite certaines applications. En revanche, des matériaux comme les TMDC (dichalcogénures de métaux de transition) ou le phosphore noir (BP) sont des semi-conducteurs, permettant la conception de dispositifs performants, tels que des transistors à effet de champ (FET), grâce à leur mobilité élevée et l'absence de liaisons pendantes [76]. Par exemple, le disulfure de molybdène ( $MoS_2$ ) atteint des mobilités de  $700\text{ cm}^2/Vs$  à température ambiante [77]. Parmi les isolants à large bande interdite, le nitrure de bore hexagonal (hBN) se distingue par sa stabilité mécanique et chimique et une large bande interdite UV, en faisant un substrat idéal pour les canaux 2D grâce à sa surface lisse et exempte de pièges à charge [78].

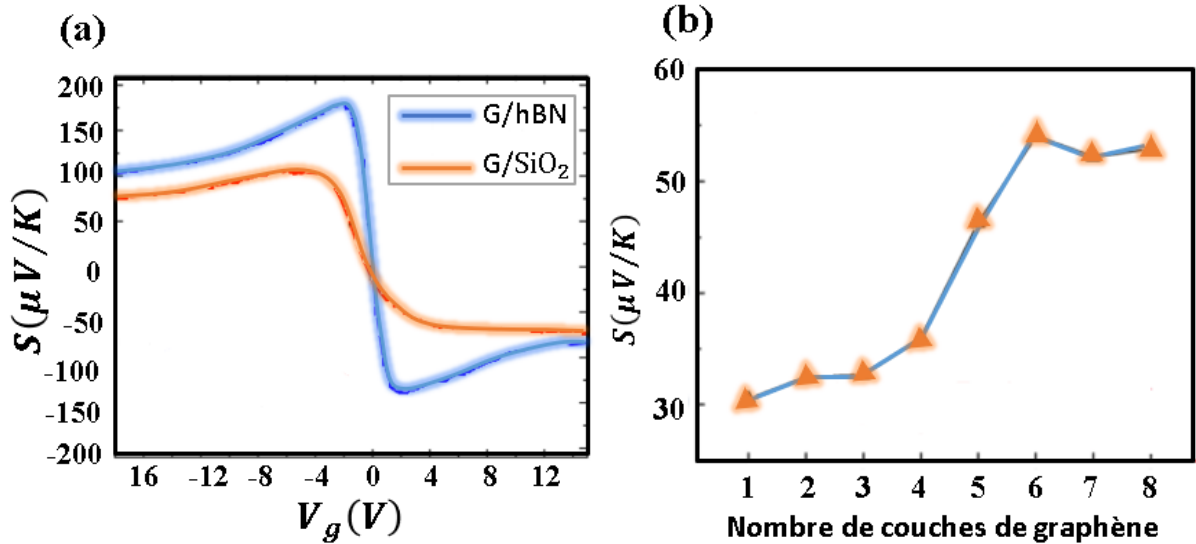
### 3.3 Transport thermoélectrique dans les matériaux 2D

La puissance thermoélectrique (TEP) étant extrêmement sensible à l'asymétrie électron-trou, elle a été combinée à des mesures électriques pour comprendre le transport des porteurs dans les matériaux 2D. Ainsi, les mesures thermoélectriques peuvent offrir des informations uniques et complémentaires aux mesures électriques.

#### 3.3.1 graphène

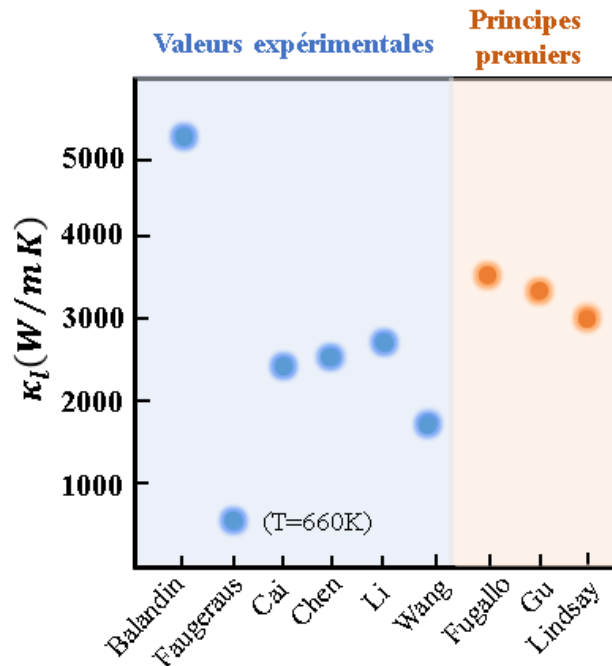
Le graphène, en tant que matériau 2D, a suscité un grand intérêt pour ses propriétés thermoélectriques. Cependant, malgré ses excellentes propriétés de transport, sa structure de bande sans gap et sa conductivité thermique élevée le rendent impropre aux applications thermoélectriques. Zuev et al. [79] ont mesuré le coefficient de Seebeck ( $S$ ) du graphène pour la première fois en 2009. Sur une couche de graphène exfoliée sur du  $SiO_2$ ,  $S$  atteint un maximum de  $\sim 80\ \mu V/K$  à température ambiante. L'utilisation d'un substrat en hBN à la place du  $SiO_2$  améliore considérablement les performances :  $S$  atteint  $182\ \mu V/K$  (Figure 3.2-a). Des études ont cherché à maximiser le facteur de puissance ( $PF = S^2\sigma$ ) en fonction du nombre de couches de graphène, car la conductivité électrique augmente

avec le nombre de couches. Li et al. [80] ont montré que le pouvoir thermoélectrique augmente avec l'épaisseur, atteignant un maximum à six couches (Figure 3.2-b). Ceci est  $\sim 80\%$  supérieur au monocouche et  $\sim 300\%$  supérieur au graphite, contrairement à la résistance électrique qui diminue monotoneusement.



**Figure 3.3:** Coefficient Seebeck dans les dispositifs graphène. Mesuré dans les dispositifs graphène/hBN et graphène/SiO<sub>2</sub> en fonction de la grille arrière à 290 K [81]. Dépendant de la couche dans le graphène [80].

Les propriétés de transport thermique des phonons dans le graphène ont fait l'objet d'études intensives. Les valeurs rapportées pour la conductivité thermique du réseau à température ambiante varient entre 2000 et 5500 W/mK (Figure 3.3). Balandin et al. [81] ont mesuré une conductivité thermique de 5300 W/mK à 300 K par la technique Raman optothermique. Des études ultérieures [82–85] ont obtenu des valeurs plus faibles.



**Figure 3.4:** Comparaison de la conductivité thermique du réseau obtenue à partir des expériences et des résultats théoriques publiés [86].

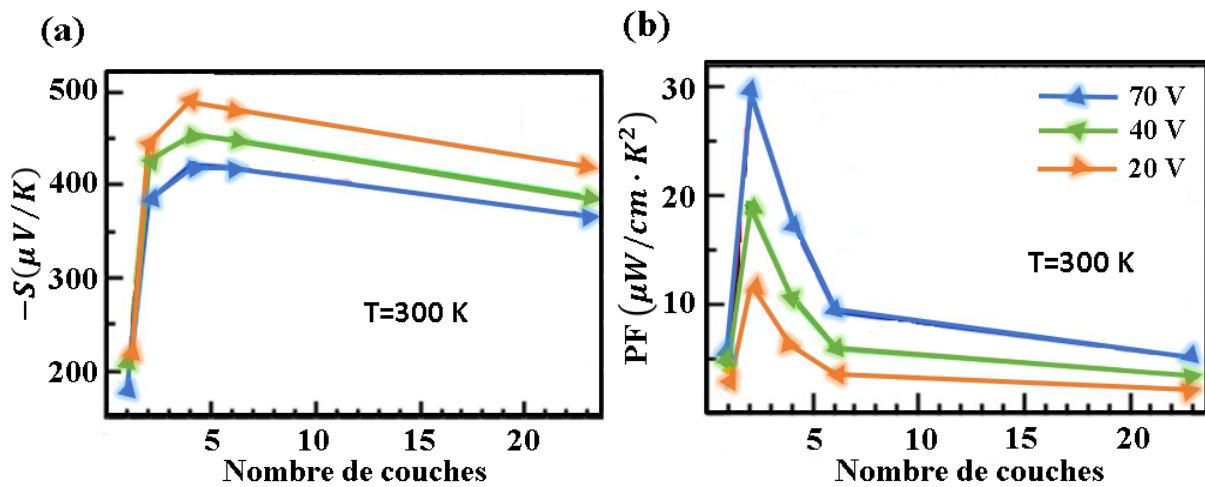
### 3.3.2 Semi-conducteurs bidimensionnels

Par rapport au graphène semi-métallique, les semi-conducteurs 2D devraient posséder de meilleures performances thermoélectriques, car le facteur de puissance thermoélectrique le plus élevé se trouve toujours dans la région semi-conductrice dégénérée [78]. Dans cette section, la littérature sur la thermoélectricité des TMDC et BP semi-conducteurs en 2D sera examinée.

#### 3.3.2.1 Disulfure de molybdène

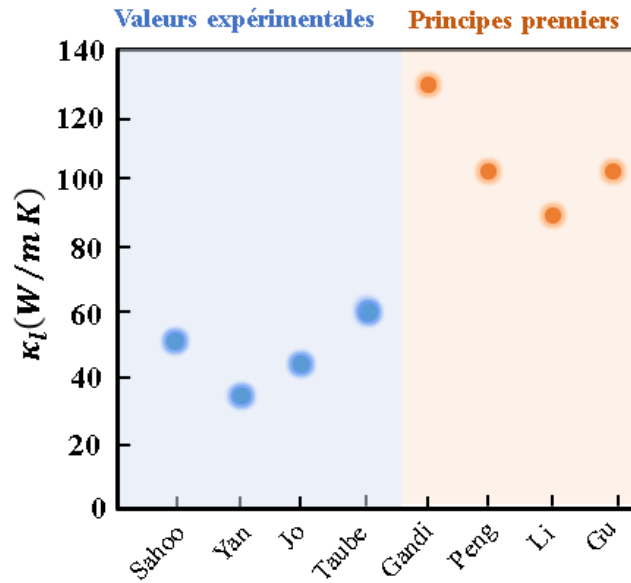
Le  $MoS_2$ , en tant que matériau semi-conducteur 2D prometteur, a fait l'objet de nombreuses études pour ses propriétés thermoélectriques. Ce résumé explore les recherches sur la conductance électrique, le coefficient Seebeck et le facteur de puissance thermoélectrique du  $MoS_2$  monocouche et bicouche. Des mesures ont montré que le coefficient Seebeck du  $MoS_2$  monocouche diminue avec la température et augmente avec la tension de grille. La puissance thermoélectrique maximale est obtenue à la tension de grille où la conductance électrique diminue brusquement, indiquant un lien entre les deux phénomènes. Hippalgaonkar et al. [87] ont rapporté un facteur de puissance thermoélectrique de 8.5 mWm K pour le  $MoS_2$  bicouche, dépassant largement celui du  $MoS_2$  monocouche. Cette amélioration est attribuée à la masse effective plus élevée et à la dégénérescence accrue des

vallées dans le  $MoS_2$  bicouche. Morteza et al. [88] ont étudié le transport électrique et thermoélectrique du  $MoS_2$  à différentes épaisseurs (Figure 3.5). La conductivité électrique augmente avec la réduction de l'épaisseur jusqu'au  $MoS_2$  bicouche, puis diminue dans le  $MoS_2$  monocouche. Le  $MoS_2$  bicouche présente le facteur de puissance le plus élevé en raison de sa conductivité élevée et de son faible coefficient Seebeck dépendant de l'épaisseur. La chute abrupte du coefficient Seebeck du  $MoS_2$  bicouche au  $MoS_2$  monocouche réduit le facteur de puissance dans les monocouches. Cette réduction est attribuée à une dépendance énergétique plus faible du libre parcours électrique moyen dans le  $MoS_2$  monocouche.



**Figure 3.5:** Coefficient Seebeck et facteur de puissance des flocons de  $MoS_2$  en fonction de l'épaisseur. (a) Variation du coefficient Seebeck ( $-S$ ) des flocons de  $MoS_2$  de différentes épaisseurs en fonction de la tension de seuil à température ambiante. (b) Facteur de puissance (PF) en fonction du nombre de couches, avec un maximum observé pour le  $MoS_2$  bicouche [88].

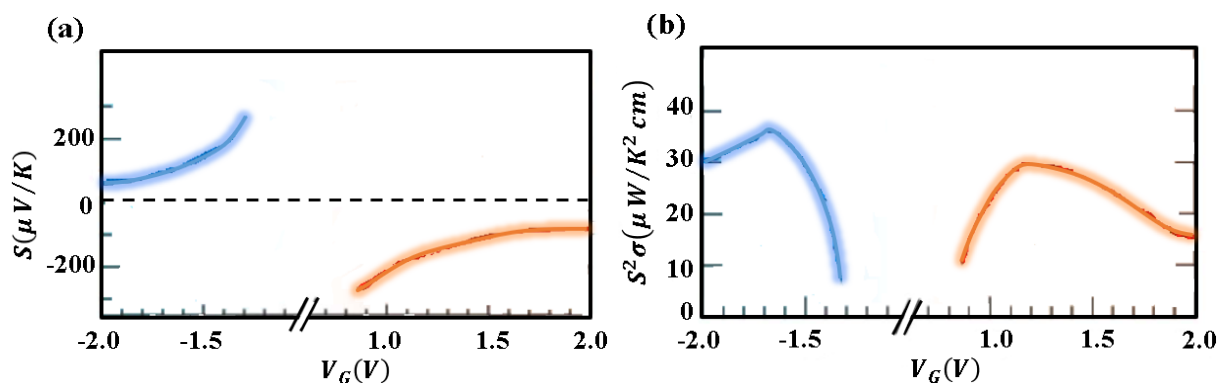
Des chercheurs ont exploré la conductivité thermique du réseau de  $MoS_2$  monocouche à l'aide de diverses techniques expérimentales et théoriques. Les valeurs prédites vont de 34.5 W/mK à 131 W/mK, comme indiqué à la figure 3.6. Les mesures expérimentales sur  $MoS_2$  avec des couches variables ont donné des valeurs comprises entre 34.5 W/mK et 52 W/mK [89–92]. Ces valeurs sont inférieures à celles prédites par les calculs basés sur les premiers principes [93–95].



**Figure 3.6:** Les valeurs prédites de la conductivité thermique du réseau pour le MoS<sub>2</sub> monocouche et multicouche. Les résultats incluent des estimations obtenues à l'aide de diverses approches expérimentales et théoriques, avec des valeurs tirées des références [89–95].

### 3.3.2.2 Diséléniure de tungstène

Les dichalcogénures de métaux transitionnels (TMDC) 2D, tels que  $WSe_2$ , sont des matériaux prometteurs pour les applications thermoélectriques en raison de leurs propriétés électroniques et de transport uniques. Se concentre sur les progrès récents dans la compréhension et l'optimisation des performances thermoélectriques des TMDC 2D. Yoshida et al. [96] ont démontré un contrôle efficace de la densité de porteurs dans le  $WSe_2$  multicouche par dopage ionique. Ils ont obtenu une plage d'accordabilité de 10 cm, permettant d'optimiser le pouvoir thermoélectrique dans les régimes de conduction de type n et p. Le dopage de type n s'est avéré plus efficace, indiquant une plus grande densité d'états dans la bande de conduction. Des facteurs de puissance de 32 et 37  $\mu W/K^2 cm$  ont été atteints pour la conduction de type n et p, respectivement (Figure 3.7). Ce travail met en évidence le potentiel du dopage ionique pour optimiser les performances thermoélectriques des TMDC 2D.

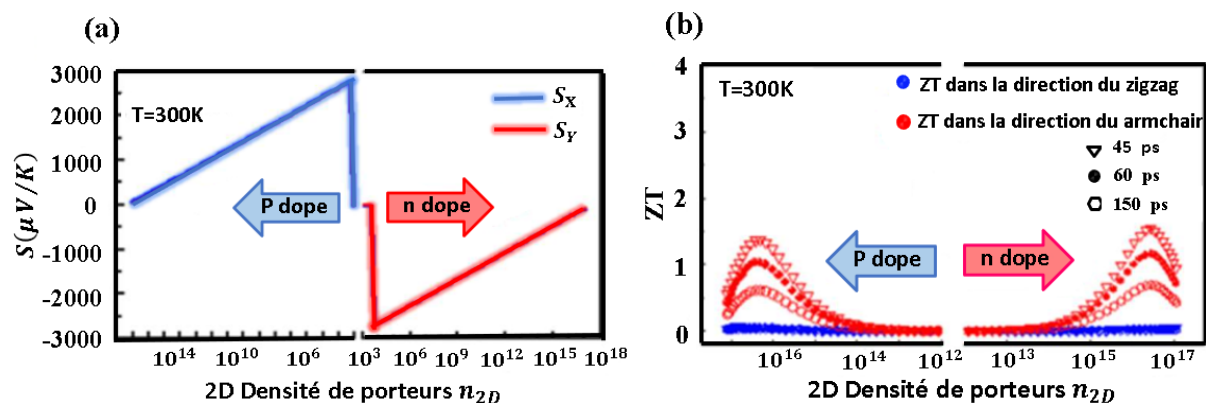


**Figure 3.7:** Dépendance de  $S$ , et PF à température ambiante du monocristal tri-couche de  $WSe_2$  [96]

Pu et al. [97] ont étudié les propriétés thermoélectriques des monocouches  $MoS_2$  et  $WSe_2$ . Une large plage de concentration de porteurs (jusqu'à  $5 \times 10^{13} cm^{-2}$ ) a été obtenue. Un facteur de puissance maximal de  $\sim 2 \mu W/K^2 cm$  a été atteint pour  $MoS_2$ , à une concentration de porteurs de  $\sim 1 \times 10^{13} cm^{-2}$ . Pour  $WSe_2$ , un transport ambipolaire a été observé, avec des facteurs de puissance maximaux de  $3 \mu W/K^2 cm$  et  $1 \mu W/K^2 cm$  pour les faces p et n, respectivement. Ces résultats indiquent une amélioration significative des performances thermoélectriques des monocouches TMDC par rapport à leurs homologues en vrac, attribuée à la densité d'états en escalier induite par le puits quantique dans les TMDC 2D. La conductivité thermique du  $WSe_2$  est variable. Des études montrent des valeurs autour de 1-4 W/mK pour des échantillons plus gros à température ambiante [98, 99]. Il est intéressant de noter que la théorie prédit une chute drastique (95%) pour des échantillons aussi petits que 10 nm [100]. Cette conductivité ultra-faible est liée aux propriétés matérielles du  $WSe_2$  [100].

### 3.3.2.3 Phosphore noir

Le phosphore noir en couches (BP) est un matériau prometteur pour les applications thermoélectriques en raison de sa bande interdite modulable, de sa mobilité des porteurs élevée et de ses propriétés anisotropes. Des calculs théoriques prédisent un facteur de mérite thermoélectrique ( $ZT$ ) élevé dans la direction armchair, avec une valeur estimée de  $\sim 0.5$  à température ambiante. Des études expérimentales ont confirmé le potentiel thermoélectrique élevé du BP, avec un coefficient Seebeck ( $S$ ) atteignant  $+510 \mu V/K$  dans la région appauvrie en trous à 210 K [101]. Cette valeur est supérieure aux prédictions théoriques et suggère que des valeurs encore plus élevées pourraient être obtenues dans des couches plus minces ou des monocouches.



**Figure 3.8:** Coefficient Seebeck et figure de mérite thermoélectrique en fonction des densités de porteurs. (a) Le coefficient Seebeck est analysé en fonction de différentes densités de porteurs. (b) La figure de mérite thermoélectrique ( $ZT$ ) est évaluée à diverses densités de porteurs à 300 K [102].

Les propriétés anisotropes du BP, avec des conductivités électriques et thermiques préférentielles dans des directions orthogonales, font de ce matériau un candidat idéal pour des applications thermoélectriques performantes [102]. Des études montrent que le BP possède une conductivité thermique anisotrope, ce qui signifie qu'il conduit la chaleur différemment selon les directions. Dans les couches plus épaisses (plus de 15 nm), la conductivité thermique est d'environ 20 W/mK dans la direction du fauteuil (AM) et de 40 W/mK dans la direction du zigzag (ZZ) [103]. Pour les couches plus minces, ces valeurs diminuent jusqu'à environ 10 W/mK (AM) et 20 W/mK (ZZ) [103]. Le rapport d'anisotropie reste autour de 2, quelle que soit l'épaisseur de la couche [104]. Cette anisotropie est attribuée à la dispersion des phonons et aux effets de diffusion de surface [103].

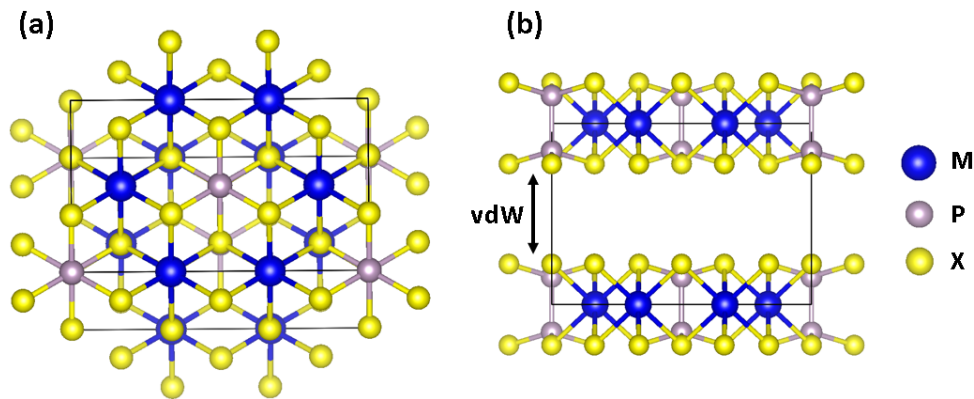
### 3.4 Matériaux d'intérêt

Une catégorie de matériaux 2D récemment identifiée a encore beaucoup à être explorée : la famille des semi-conducteurs  $\text{MAX}_3$ , où  $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$  ;  $A = \text{P, Si, Ge}$  ; et  $X = \text{S, Se, Te}$ . [105]. Bien qu'il existe d'autres composés qui se forment dans la structure  $\text{MAX}_3$  avec une variété de propriétés différentes, le champ de recherche de ce projet se limite aux composés  $\text{MAX}_3$  en raison de leurs propriétés intéressantes et de leur potentiel d'applications. Nos composés que nous aimerions étudier sont ceux de structure  $\text{MAX}_3$ , mais ce sont de nouveaux composés qui n'ont pas encore été étudiés.

Ils doivent être caractérisés de manière plus approfondie afin de mieux comprendre et prédire leurs performances pour les applications. Ce projet vise à étudier une gamme de matériaux de la famille  $\text{MAX}_3$ . Après s'être assuré qu'ils correspondent aux rapports de la littérature.

### 3.4.1 Structure Cristalline

Les chalcogénures de phosphore métallique ont été synthétisés pour la première fois par Klingen et al. en 1965 [106] et 1973 [107], et par Diehl en 1977 [108], tandis que les trichalcogénures de germanium et de silicium métalliques ont été découverts plus tard par Carteaux en 1995 [109] et Ouvrard en 1988 [110]. Les matériaux  $MAX_3$  présentent une architecture structurale intéressante, où les atomes de métal de transition sont disposés en un motif en nid d'abeille, et les atomes de P, Si ou Ge forment des dimères qui se connectent à travers le centre des hexagones de métal de transition, comme illustré dans la Figure 3.9. La formule chimique de ces matériaux est parfois référencée comme  $M_2A_2X_6$ , en raison de cette liaison dimérique.

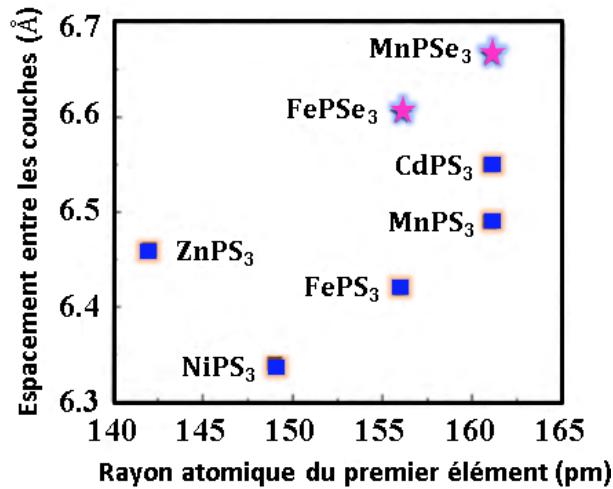


**Figure 3.9:** La structure cristalline du  $MPX_3$ . (a) Vue le long de l'axe  $c$  de la structure de  $MPX_3$ . (b) Vue parallèlement au plan  $ab$ , montrant l'espace de van der Waals entre les couches.

Les matériaux  $MPX_3$  cristallisent généralement dans deux groupes d'espace :  $C2/m$  (n° 12) pour les analogues du soufre et  $R\bar{3}$  (n° 148) pour les composés contenant du sélénium. Dans les deux cas, les ions  $M$  forment un réseau en nid d'abeille, et au centre de chaque hexagone se trouve un dimère P-P qui s'étend perpendiculairement au réseau. Les anions S ou Se terminent chaque couche de  $MPX_3$  des deux côtés, et il existe un gap de van der Waals entre les couches, ce qui conduit à de faibles énergies de clivage et à une exfoliation facile. Les couches individuelles des matériaux  $MPS_3$  et  $MPSe_3$  peuvent également être considérées comme un réseau en nid d'abeille d'ions  $M^{2+}$  coordonnés par des octaèdres déformés d'anions S/Se et des dimères P-P centrants les hexagones et formant un sous-réseau anionique  $[P_2S_6]^{4-}$  (Figure 3.9). Pour souligner l'importance des dimères P-P, la formule chimique des matériaux  $MPX_3$  est parfois écrite  $M_2P_2X_6$ . Ces motifs structurels conduisent à trois types différents de liaison chimique : ionique, covalente et van der Waals.

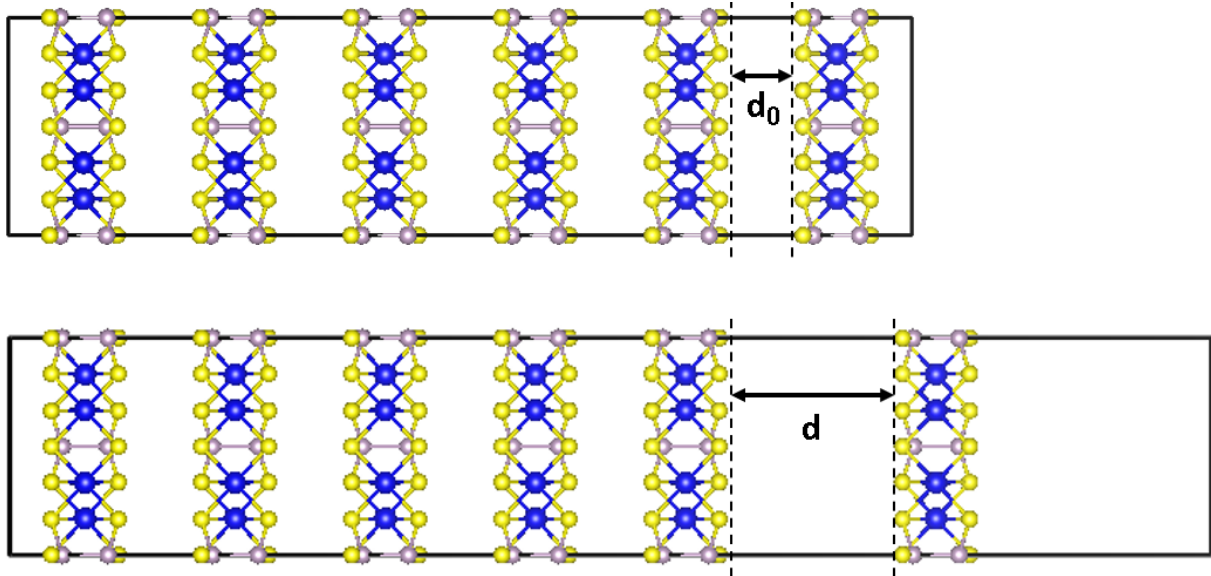
### 3.4.2 Exfoliation mécanique

Pour garantir une exfoliation réussie des cristaux de vdW en vrac, il faut tenir compte des énergies de clivage et de formation.



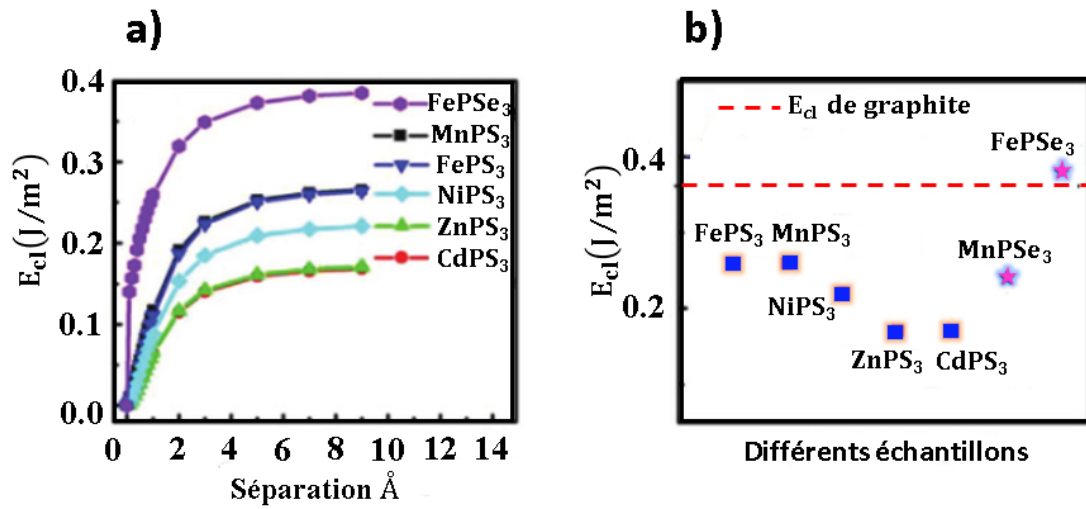
**Figure 3.10:** Les distances entre les couches de  $MPS_3$  et de  $MPSe_3$ . Les rayons atomiques des éléments sont tirés de la référence [111, 112], et concernent les éléments  $M = Fe, Mn, Ni, Zn$  et  $Cd$  pour  $MPS_3$ , ainsi que  $M = Fe$  et  $Mn$  pour  $MPSe_3$ .

Les structures cristallines indiquent l'existence d'un large espace de van der Waals entre les couches dans ces cristaux en vrac. Les distances intercouches sont définies comme la distance entre les centres de deux couches adjacentes, qui varie de 6.3 Å à 6.7 Å dans ces composés (figure 3.10). La tendance des distances intercouches des  $MAX_3$  est cohérente avec celle du rayon atomique ( $r$ ) des éléments qui les contiennent. Par exemple,  $d_{MnPS_3} > d_{FePS_3} > d_{NiPS_3}$  est en accord avec  $r_{Mn} > r_{Fe} > r_{Ni}$ , et  $d_{FePSe_3} > d_{FePS_3}$  est en accord avec  $r_{Se} > r_S$ . La distance entre les couches, qui est égale à l'épaisseur d'une couche plus un espace intercalaire de van der Waals important, correspond approximativement à l'épaisseur calculée d'une monocouche sur un substrat, qui est la somme de l'épaisseur d'une couche et d'un espace de van der Waals par rapport au substrat.



**Figure 3.11:** La distance intercouche d'origine ( $d_0$ ) et fracturée ( $d$ ). La valeur de la différence entre ces deux distances est définie comme la séparation.

L'énergie de clivage détermine la facilité avec laquelle les matériaux peuvent être exfoliés jusqu'à l'épaisseur de la couche atomique [113]. En déterminant la différence de distance entre les couches avant et après la fracture (exfoliation). La séparation dans le calcul a été définie comme la différence entre la distance entre les couches d'origine ( $d_0$ ) et la distance entre les couches fracturées ( $d$ ), comme le montre la figure 3.11. L'énergie totale a été calculée lorsque la distance intercouche changeait. En conséquence, l'énergie de clivage en fonction de la séparation a été représentée sur la figure 3.12-a. Dans une tendance générale, l'énergie de clivage augmente avec la séparation et converge finalement vers une énergie de cohésion de clivage idéale. L'énergie de clivage du graphite a été estimée à environ  $0.36 \text{ J/m}^2$ . [114] La faisabilité de l'exfoliation sur les cristaux de  $MPX_3$  dans les expériences a été évaluée par la comparaison de l'énergie de clivage avec celle du graphite. Les valeurs de l'énergie de clivage pour sept composés  $MPX_3$ , ainsi que pour le graphite, sont indiquées dans la figure 3.12-b. Seul le  $FePSe_3$  a une énergie de clivage légèrement supérieure à celle du graphite, tandis que les autres composés ont des énergies de clivage inférieures à celles du graphite. On peut donc conclure que les composés  $MPX_3$  conviennent à l'exfoliation mécanique.



**Figure 3.12:** Énergie de clivage des matériaux  $MPS_3$  et  $MPSe_3$ . (a) Énergie de clivage en fonction de la distance de séparation pour divers composés  $MPS_3$  [115]. (b) Comparaison entre l'énergie de clivage saturée du graphite, des composés  $MPS_3$  et  $MPSe_3$  [115].

Il convient de noter que l'énergie de clivage calculée théoriquement ne peut pas refléter totalement la complexité de la difficulté réelle de l'exfoliation micromécanique. Par exemple, la force d'adhésion de surface, qui détermine la possibilité de combinaison entre le substrat et l'échantillon stratifié, n'a pas été prise en compte dans ce calcul théorique.

# Chapitre 4

## Théorie de la fonctionnelle de la densité

### 4.1 Introduction

Depuis quelques années, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [116] s'est affirmée comme l'outil de prédilection pour l'étude de l'état quantique des atomes, des molécules et des solides. Grâce aux calculs *ab initio*, qui ne font appel à aucun paramètre expérimental, la DFT permet d'étudier les propriétés fondamentales d'un solide de manière entièrement non empirique. De ce fait, elle représente l'approche dominante dans la plupart des calculs de physique des matériaux (propriétés structurales, élastiques, électroniques ou dynamiques). Son succès s'explique par sa précision avérée et son temps de calcul relativement faible, comparable à la théorie de Hartree-Fock [117]. Ces deux caractéristiques font de la DFT un outil incontournable pour le physicien quantique d'aujourd'hui et de demain. En 1998, l'attribution du prix Nobel de chimie à Walter Kohn, l'un des fondateurs de la DFT, a consacré son importance dans le domaine [118]. Ce chapitre présente les concepts fondamentaux de cette théorie et met en lumière les caractéristiques qui ont conduit à son adoption massive.

### 4.2 Equation de Schrödinger

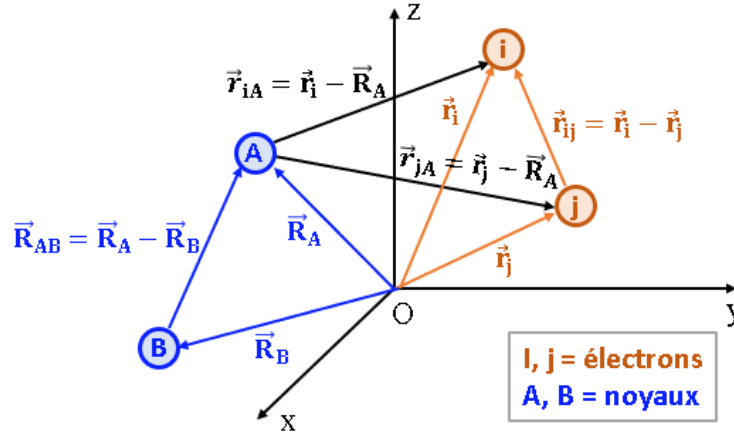
Depuis l'introduction de l'équation de Schrödinger dans les années 1920 [119], l'ambition ultime de la mécanique quantique a été de déterminer des solutions, au moins approximatives, à cette équation pour des systèmes composés de plus de deux particules en interaction. La réalisation de cet objectif fournirait un outil puissant pour appréhender et prédire les propriétés des matériaux sans dépendre de données expérimentales.

Prenons l'exemple d'un système matériel constitué de  $N$  électrons dont les positions sont représentées par les vecteurs  $\{\vec{r}_i\}$  et de  $M$  noyaux atomiques positionnés en  $\{\vec{R}_j\}$ .

En mécanique quantique non-relativiste, l'équation de Schrödinger à l'état stationnaire peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (4.1)$$

L'équation de Schrödinger décrit l'évolution d'un système quantique composé de  $N$  électrons et de  $M$  noyaux. L'énergie totale ( $E$ ) du système est déterminée par cette équation, où  $\hat{H}$  représente l'opérateur hermitien (observable) qui englobe l'ensemble des interactions et énergies du système. La fonction d'onde ( $\psi$ ), qui dépend des coordonnées des électrons et des noyaux, contient toutes les informations relatives au système.



**Figure 4.1:** Système de coordonnées pour particules. Un système de coordonnées utilise des indices, tels que  $i$  et  $j$ , pour représenter les électrons, et des lettres, comme  $A$  et  $B$ , pour représenter les noyaux.

En unités atomiques (où  $m_e = \hbar = e = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1$ ), l'opérateur de l'Hamiltonien pour un tel système est donné par l'équation suivante [120, 121] :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.2)$$

L'hamiltonien non relativiste, symbolisé par  $\hat{H}$ , peut être décomposé en plusieurs termes représentant les différentes contributions à l'énergie totale d'un système moléculaire. On retrouve ainsi l'énergie cinétique des électrons ( $E_e$ ), celle des noyaux ( $E_n$ ), l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux ( $V_{en}$ ), ainsi que les énergies potentielles de répulsion entre les électrons ( $V_{ee}$ ) et entre les noyaux ( $V_{nn}$ ).

En regroupant les termes de manière appropriée, l'équation 4.2 peut être réécrite de manière simplifiée., soulignant les interactions fondamentales au sein de la molécule.

Cette simplification favorise une meilleure compréhension des contributions individuelles à l'énergie totale et facilite l'analyse des propriétés physiques et chimiques du système.

$$H = E_e + E_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \text{Avec } E_e &= - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2, & \nabla &: \text{opérateur Laplacien,} \\ E_n &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2, & M_A &: \text{masse du noyau } A, \\ V_{en} &= - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}, & r_{iA} &: \text{distances entre le noyau } A \text{ et l'électron } i, \\ V_{ee} &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, & r_{ij} &: \text{distances entre deux électrons } i \text{ et } j, \\ V_{nn} &= \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, & R_{AB} &: \text{distances entre deux noyaux } A \text{ et } B, \end{aligned}$$

$Z_A, Z_B$  : charges des noyaux  $A$  et  $B$ .

Les couples d'indices  $(A, B)$  et  $(i, j)$  correspondent respectivement aux noyaux et aux électrons. Bien que l'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}$  soit déterminé, sa résolution reste extrêmement complexe. La raison réside dans la multitude de variables qui influencent la fonction d'onde  $\psi$ . En effet, pour un système composé de  $N$  électrons et  $M$  noyaux, le nombre total de degrés de liberté est donné par  $(4N + 3M)$ . Ces degrés de liberté comprennent  $3N$  coordonnées spatiales  $\{r_i\}$  et  $N$  coordonnées de spin  $\{\sigma_i\}$  pour les électrons, ainsi que  $3M$  coordonnées spatiales  $\{R_A\}$  pour les noyaux. Face à cette complexité, l'approximation devient indispensable. L'approximation de Born-Oppenheimer s'impose comme la solution la plus usitée en physique de l'état solide [122], atomique et moléculaire. Cette approche, que nous explorerons en détail dans la section suivante, permet de simplifier considérablement l'équation 4.2 et d'en faciliter la résolution efficace.

## 4.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

En 1964, Hohenberg et Kohn [123] ont introduit une nouvelle approche pour la chimie quantique basée sur la densité électronique. Ils ont établi deux théorèmes fondamentaux, qui forment les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### 4.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

**Théorème 1** : *L'énergie totale du système à son état fondamental ( $E$ ) dépend uniquement de la densité des particules  $\rho(r)$  et du potentiel externe  $V_{ext}(r)$ .*

Selon le premier théorème, il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel ex-

terne  $V_{ext}$ , la fonction d'onde et la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(r)$  pour un gaz d'électrons dans un potentiel externe  $V_{ext}$ . En d'autres termes, la densité de particules est uniquement définie par le potentiel externe (à une constante près).

**Théorème 2 :** *La fonctionnelle de l'énergie totale d'un système à plusieurs particules atteint son minimum pour l'état fondamental et la densité de particules de l'état fondamental.*

L'énergie totale du système est la plus basse possible uniquement lorsque la distribution des particules (représentée par la densité  $\rho(r)$ ) correspond exactement à la distribution des particules dans l'état fondamental  $\rho_0(r)$ . Dans cet état, l'énergie du système atteint sa valeur minimale  $E_0$ , qui est une fonction de la densité de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ .

$$E_0 = E[\rho_0(r)] \leq E[\rho(r)] \quad (4.4)$$

Avec

$$\left[ \frac{\partial F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (4.5)$$

La fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  est un outil universel qui permet de déterminer l'énergie totale d'un système et ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, sa forme exacte reste inconnue à ce jour.

### 4.3.2 Équations de Kohn et Sham

Un an après la publication des théorèmes de Hohenberg-Kohn, Kohn et Sham ont proposé une méthode pour déterminer la fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  [124]. L'idée principale de leur approche est de passer d'un problème de  $N$  électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système auxiliaire fictif de  $N$  électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel extérieur effectif  $V_{eff}$  donné par la relation suivante :

$$V_{eff}(r) = V_{ext} + V_{Hartree} + V_{xc} \quad (4.6)$$

Où le potentiel de Hartree ( $V_{Hartree}$ ) et le potentiel d'échange-corrélation ( $V_{xc}$ ) sont définis par les équations suivantes :

$$V_{Hartree}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r)}{|r - r'|} dr' \quad (4.7)$$

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (4.8)$$

Où l'électron situé en  $r$  fait donc apparaître un terme et celui situé en  $r'$ , la densité électronique  $\rho(r)$  est définie comme la somme des carrés des orbitales occupées  $\psi_{ks}^i$  :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_{ks}^i(r)|^2 \quad (4.9)$$

Enfin, l'équation de Schrödinger est réduite à l'équation de Kohn-Sham :

$$H_{ks}\psi_{ks}^i(r) = \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\psi_{ks}^i(r) = \epsilon_i\psi_{ks}^i(r) \quad (4.10)$$

Ou plus précisément :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r)}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}\right)\psi_{ks}^i(r) = \epsilon_i\psi_{ks}^i(r) \quad (4.11)$$

Les valeurs  $\epsilon_i$  et  $\psi_{ks}^i(r)$  représentent respectivement l'énergie d'une orbitale Kohn-Sham et la fonction d'onde correspondante d'une particule. À ce stade, il est impossible de résoudre l'équation de Kohn et Sham, car la fonctionnelle et la corrélation restent inconnues et ne présentent pas de formulation explicite. Il faut donc faire des approximations pour déterminer le terme d'échange et de corrélation.

### 4.3.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière itérative et auto-cohérente, via un cycle d'itérations auto-cohérentes [125]. Cette approche est indispensable, car, au départ, le potentiel à intégrer dans ces équations dépend de la densité électronique, qui est inconnue et ne peut être déterminée qu'après avoir résolu les équations. Le processus se poursuit jusqu'à ce que les valeurs de la densité, du potentiel et des orbitales d'onde convergent et ne présentent plus de variations significatives. Le schéma du cycle d'itérations auto-cohérentes est illustré dans la figure 4.2.

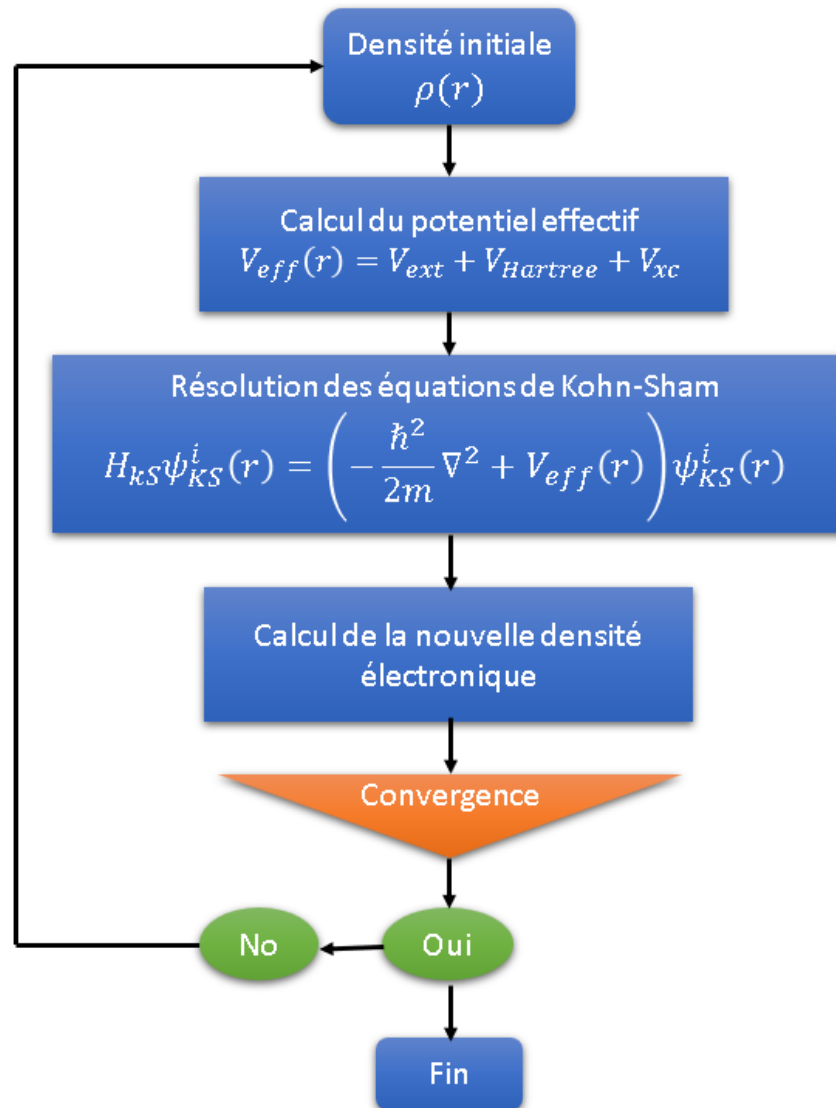


Figure 4.2: Organigramme utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

#### 4.3.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation

En raison de la complexité inhérente au terme d'échange-corrélation dans l'approche de Kohn-Sham (KS), la résolution des équations de KS s'avère problématique. De surcroît, l'absence d'une expression exacte pour la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{XC}$  a conduit au développement de multiples formulations au fil du temps. Parmi les pionnières, l'approximation de la densité locale (LDA) se distingue comme la première fonctionnelle propre à la théorie DFT [126, 127].

#### 4.3.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA; *Local Density Approximation*) [126, 127] repose sur l'hypothèse d'une variation lente de la densité électronique dans l'espace. En conséquence, les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ .

La fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est alors remplacée par celle d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$  :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (4.12)$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$  définie par l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (4.13)$$

L'approximation  $E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{-3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}}$  utilise la fonctionnelle d'échange de Dirac [128] pour décrire l'énergie d'échange des systèmes électroniques. Cependant, pour le terme de corrélation  $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , il n'existe pas de formule analytique exacte. Diverses approximations ont été proposées depuis les années 1970, dont celles de Barth et Hedin (1972) [129], Vosko et al (1980) [130], et Perdew et Zunger (1981) [131]. Il est important de noter que l'approximation LDA sous-estime les gaps des semiconducteurs et des isolants. De plus, elle ne parvient pas à décrire correctement les propriétés des systèmes fortement corrélés, notamment les composés de métaux de transition de type isolant de Mott-Hubbard [132].

#### 4.3.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA; *Generalized Gradient Approximations*) [133] prend en compte les variations locales de la densité électronique  $\rho(r)$  dans le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation. Cela se fait en introduisant le gradient de la densité électronique  $\nabla\rho(r)$  dans l'expression de l'énergie [133] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)|\nabla\rho(r)] d^3r \quad (4.14)$$

Où Le terme  $E_{xc}^{GGA}$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle et de densité inhomogène. Parmi les fonctionnelles de corrélation GGA les plus populaires, on trouve celle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [134]. La fonctionnelle GGA apporte une amélioration considérable par rapport

à l'approximation LDA. Cependant, cette amélioration n'est pas globale et dépend de la propriété calculée et du système étudié.

#### 4.3.4.3 Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides [135] constituent une classe intéressante d'approximations pour l'énergie d'échange-corrélation. Elles combinent l'échange Hartree-Fock (HF) avec *GGA*. La forme générale d'une fonctionnelle hybride est la suivante :

$$E_{xc}^{hyb} = \alpha(E_x^{HF} - E_x^{GGA}) + E_{xc}^{GGA} \quad (4.15)$$

Où  $E_x^{HF}$  représente l'énergie d'échange de Hartree-Fock. Le coefficient  $\alpha$  détermine la quantité d'échange exact « mélangé » dans la fonctionnelle. Ce coefficient ne peut pas être déduit à partir des principes fondamentaux et est donc ajusté de manière semi-empirique.

La méthode de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (*HSE*) [135] utilise un potentiel de Coulomb blindé et une fonction d'erreur pour modifier la fonctionnelle d'échange-corrélation. Cela permet d'estimer une partie de l'énergie d'échange et d'améliorer l'efficacité des calculs, surtout pour les systèmes métalliques.

$$E_{xc}^{HSE} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}(\omega) \quad (4.16)$$

Où  $a$  et  $\omega$  sont le mélange et le paramètre ajustable qui peuvent contrôler la gamme courte de l'interaction, respectivement. Les valeurs normalisées  $a = 0.25$  et  $\omega = 0.20$  définissent la méthode *HSE06*, connue pour fournir des résultats prédictifs raisonnables pour de nombreux systèmes. En fixant  $\omega$  à 0 dans la fonctionnelle *HSE*, on obtient la fonctionnelle hybride *PBE0*. Cette dernière utilise l'échange exact de Hartree-Fock à gamme courte et l'échange *PBE* à gamme longue, combinés avec la fonctionnelle de corrélation *PBE*. Les termes  $E_x^{PBE,SR}(\omega)$ ,  $E_x^{PBE,LR}(\omega)$ , et  $E_c^{PBE}(\omega)$  représentent respectivement les composantes de gamme courte et de gamme longue de l'échange Hartree-Fock, de l'échange *PBE*, et de la corrélation *PBE* dans la fonctionnelle *HSE* [133].

#### 4.3.5 Fonctionnel de van der Waals (vdW)

La méthode sur laquelle nous nous concentrons dans cette thèse est la méthode vdW-DF. Cette méthode a une interaction d'échange-corrélation de la forme :

$$E_{xc} = E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + E_c^{nl} \quad (4.17)$$

Elles combinent un terme d'échange GGA, le premier terme, avec le terme de corrélation LDA, le deuxième terme, et un terme de corrélation non local, le dernier terme. Dans cette thèse, nous étudions une variante de la méthode vdW-DF, qui est optB88-vdW [136].

Si l'on entre dans les détails de la méthode, la forme mathématique de la fonction de corrélation non locale de vdW-DF peut généralement s'écrire comme suit,

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' n(r)n(r')\varphi(r, r') \quad (4.18)$$

où  $\varphi$  est le noyau de corrélation.  $\Phi$  pour les méthodes vdW-DF est assez complexe [137, 138]. Il convient de noter que la nature non locale de cette fonction entre dans cette expression par le biais des deux vecteurs radiaux,  $r$  et  $r'$ , qui expriment la distance entre deux points différents de la densité électronique.

La fonction d'échange pour cette méthode, en revanche, est semilocale et beaucoup moins complexe sur le plan mathématique que le noyau de corrélation. La fonction d'échange est en fait exactement de la même forme que la fonction d'échange PBE, avec des facteurs d'amélioration différents. La valeur exacte du facteur d'amélioration pour optB88 est donnée ci-dessous dans l'équation 4.19, respectivement :

$$F_X^{B88}(s) = 1 + \frac{\mu s^2}{[1 + \beta s \operatorname{arcsinh}(cs)]^{\frac{4}{5}}}, \mu = 0.1234, \beta = 0.1576, c = 7.7956 \quad (4.19)$$

## 4.4 Ondes planes et pseudopotentiels

Lors de la résolution des équations de Kohn-Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les fonctions d'onde des électrons du cœur, fortement localisées [139], présentent une variation rapide au voisinage du noyau. Cette variation rapide complique la représentation numérique de ces fonctions. Pour contourner ce problème, les physiciens utilisent des pseudo-potentiels. Un pseudo-potentiel remplace le potentiel réel dans la région du noyau par un potentiel plus simple qui décrit les électrons du cœur et leurs interactions avec les électrons de valence et les noyaux. Il existe trois classes de pseudo-potentiels : les pseudo-potentiels empiriques, ceux à norme conservée et enfin les ultras doux. Contrairement aux pseudo-potentiels empiriques, les pseudo-potentiels à norme conservée et ultradoux assurent une meilleure transférabilité grâce à l'absence des paramètres ajustables.

### 4.4.1 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Le potentiel externe  $V_s$  dans un réseau cristallin possède une propriété fondamentale de périodicité. Cela signifie que pour un déplacement d'un vecteur de translation  $R$  du réseau direct, le potentiel reste inchangé [140] :

$$V_s(r) = V_s(r + R) \quad (4.20)$$

Le théorème de Bloch stipule que les fonctions d'onde électroniques  $\varphi_{i,k}(r)$  à chaque point  $k$  peuvent être exprimées comme une combinaison linéaire d'ondes planes discrètes :

$$\varphi_{i,k}(r) = u_{i,k}(r)e^{ikr} \quad (4.21)$$

Où La fonction  $u_{i,k}(r)$  a la propriété de périodicité du réseau cristallin pour chaque point  $k$  de la première zone de Brillouin (ZB). Les fonctions  $u_{i,k}(r)$  peuvent être exprimées en utilisant une série de Fourier :

$$u_{i,k}(r) = \sum_G c_{i,k,G} e^{iG.r} \quad (4.22)$$

Avec  $G$  un vecteur de translation du réseau réciproque, on peut établir que  $G.R = 2\pi p$ , où  $p$  est un nombre fini. En combinant les Équations 4.21 et 4.22, on peut donc écrire les orbitales de Kohn-Sham comme suit :

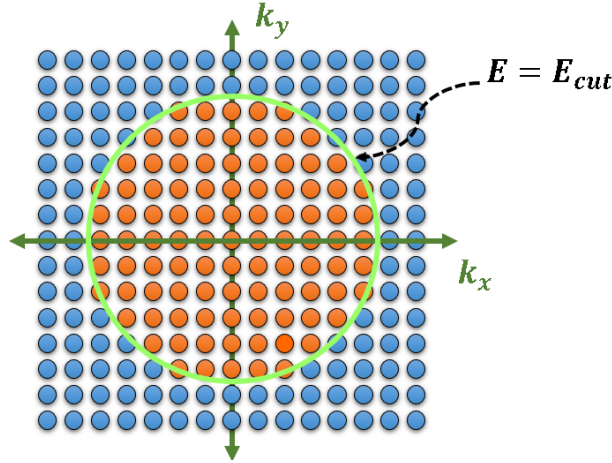
$$\varphi_{i,k}(r) = \sum_G c_{i,k,G} e^{i(G+k).r} \quad (4.23)$$

L'ensemble des points  $k$  dans la première zone de Brillouin est discret et fini. Cependant, l'équation (4.23) implique une base d'ondes planes infinie pour chaque point  $k$ , ce qui rend le calcul des orbitales impossible. Pour contourner ce problème, on introduit un seuil d'énergie de coupure (Energy Cut-off)  $E_{cut}$  [141]. Ce seuil représente l'énergie cinétique maximale de coupure. Par conséquent, les électrons dont l'énergie cinétique est supérieure à l'énergie de coupure sont négligés.

Une énergie de coupure  $E_{cut}$  est généralement associée au module de coupure, défini par :

$$\frac{1}{2}|k + G|^2 \leq E_{cut} \quad (4.24)$$

Ainsi, l'ensemble de base d'ondes planes peut être tronqué pour n'inclure que des ondes planes dont les énergies cinétiques sont inférieures à  $E_{cut}$ , comme illustré à la figure 4.3 où le rayon de la sphère est proportionnel à la racine carrée de l'énergie de coupure.



**Figure 4.3:** Troncature du développement de l'onde plane dans l'espace réciproque [142].

La sélection de l'énergie de coupure doit être basée sur des tests de convergence pour éviter toute erreur dans l'estimation de l'énergie totale causée par le choix de la base d'ondes planes. En tenant compte de la restriction de la base d'ondes planes utilisée, l'équation 4.23 se réécrit comme suit [143] :

$$\varphi_{i,k}(r) = \sum_{G < G_c} c_{i,k,G} e^{i(G+k).r} \quad (4.25)$$

En substituant l'équation 4.25 dans l'équation 4.20, puis en l'intégrant dans l'espace direct pour chaque orbitale  $i$  et chaque point  $k$ , les équations de Kohn-Sham se réécrivent sous la forme suivante :

$$\sum_{|G| < |G_c|} \left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_s(G - G') \right] C_{i,k,G'} = \epsilon_{i,k} C_{i,k,G} \quad (4.26)$$

La densité électronique du système peut alors être calculée à partir de la somme des carrés des orbitales de Kohn-Sham occupées :

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{k \in 1ZB} |\varphi_{i,k}(r)|^2 \quad (4.27)$$

On définit les orbitales de Kohn-Sham en chaque point  $k$  de la grille de Monkhorst-Pack [144].

Même si le théorème de Bloch offre la possibilité de créer des orbitales mono-électroniques sur une base d'ondes planes, un grand nombre d'entre elles sont indispensables pour décrire les électrons proches du cuivre ionique. Nous allons présenter dans la suite du manuscrit la notion de pseudo-potential qui permet de restreindre le nombre d'électrons à traiter pour chaque espèce atomique.

### 4.4.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin

La première zone de Brillouin peut être représentée par une série de points  $k = (k_x, k_y, k_z)$  dans l'espace réciproque, ce qui signifie que l'énergie électronique du système sera générée par la contribution des états occupés pour tous ces points. Pour des raisons numériques, il est préférable d'utiliser un maillage de la zone de Brillouin, ce qui implique de calculer la densité électronique sur un nombre fini et minimal de points  $k$ . De cette manière, on sélectionne un nombre de points  $N_i$  dans chaque direction de l'espace réciproque et on produit  $N_1 \times N_2 \times N_3$  points  $k$ . Il s'agit de déterminer l'énergie d'un cristal de  $N_1 \times N_2 \times N_3$  points. Afin de déterminer l'énergie calculée, il est recommandé d'échantillonner la zone de Brillouin de manière la plus fine possible.

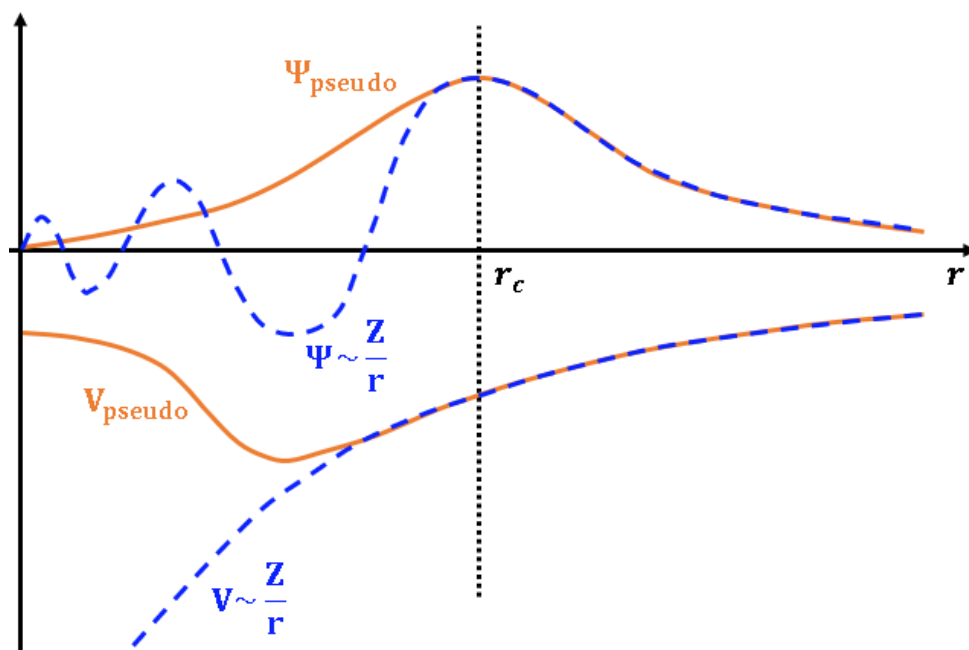
Le choix du maillage en points  $k$  est crucial pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin. En effet, la taille du réseau réciproque est inversement proportionnelle à celle du réseau direct. Cela signifie que si l'on réduit le système à sa maille élémentaire, le nombre de points  $k$  nécessaires pour une intégration précise de la zone de Brillouin augmente. Plusieurs méthodes d'échantillonnage existent, dont celles de Chadi et Kohen [145] et de Monkhost et Pack [144]. La méthode de Monkhost et Pack est la plus utilisée et a été adoptée pour les calculs présentés dans ce document.

### 4.4.3 Approximation des Pseudo-Potentiels

L'approximation des pseudo-potentiels permet de rendre l'expression du potentiel ionique  $V_{ext}(r)$  plus simple. À proximité du noyau, les variations des fonctions d'onde sont rapides, avec des orbitales de cœur très réduites.

Seules les fonctions d'onde de valence sont traitées en général, tandis que les états de cœur peuvent être décrits au premier ordre comme des charges fixes étroitement liées au noyau.

Cette méthode est appelée l'approximation du cœur gelé (ou *frozen core approximation en anglais*) [146, 147]. La méthode du pseudo-potentiel repose sur l'idée de substituer un pseudo potentiel au vrai potentiel ionique qui est écranté par les électrons situés au voisinage du noyau par un pseudo potentiel. La région de cœur, avec plus ou moins d'électrons, est déterminée par un rayon de coupure lors de la construction du pseudo-potentiel. Au-delà de cette région de cœur, le pseudo-potentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence, comme illustré dans la figure ci-dessous.



**Figure 4.4:** Comparaison des fonctions d'onde et des potentiels en physique atomique. Une fonction d'onde réelle dans le potentiel de Coulomb du noyau (en bleu) est comparée à une pseudo-fonction d'onde dans le pseudopotentiel (en rouge). Les deux fonctions d'onde, ainsi que leurs potentiels respectifs, convergent au-delà d'un certain rayon de coupure correspondant au rayon du noyau  $r_c$  [148].

#### 4.4.4 Code VASP

VASP, ou (Vienna Ab initio Simulation Package), est un outil puissant pour simuler les propriétés électroniques des matériaux condensés. Il s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et exploite des conditions 3D-périodiques pour offrir des simulations précises et fiables. Le logiciel utilise une base d'ondes planes pour représenter les fonctions d'onde et des pseudopotentiels de type PAW (Plane Augmented Waves) pour modéliser les électrons de cœur. Cette approche permet d'étudier une large gamme de propriétés physiques, telles que les propriétés structurales, les structures de bandes, les densités d'états et les propriétés optiques... etc.

Le VASP ne se limite pas aux propriétés électroniques. Il peut également être utilisé pour calculer les propriétés mécaniques des solides, telles que les tenseurs des constantes élastiques, le coefficient de Poisson et les modules d'élasticité... etc. Pour ce faire, on utilise une approche par supercellule, où le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est idéale pour les solides et les surfaces, car elle permet de simuler des systèmes infinis et élimine les effets de bords.

Le calcul est réalisé de façon itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas  $n - 1$  font office de données d'entrée au pas  $n$  (Figure 4.5). Un point

de départ est défini par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité  $\rho_0$ . Grâce à la construction et à la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham, il est possible de créer un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations génèrent une densité  $\rho_1$ . La combinaison de ces deux densités est ensuite réalisée et la résultante  $\rho_2$  est soumise aux tests de convergence. S'il n'y a pas de différence inférieure au critère de convergence, l'état fondamental est considéré comme atteint.

Par conséquent, si le test est négatif,  $\rho_2$  est réintroduite dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. On répète cette procédure jusqu'à ce que le mélange des densités satisfasse les tests de convergence. Ce mélange de densités favorise une convergence plus rapide en réduisant les variations d'un cycle à l'autre, ce qui évite, semble-t-il, de grandes fluctuations dans l'énergie totale du système.

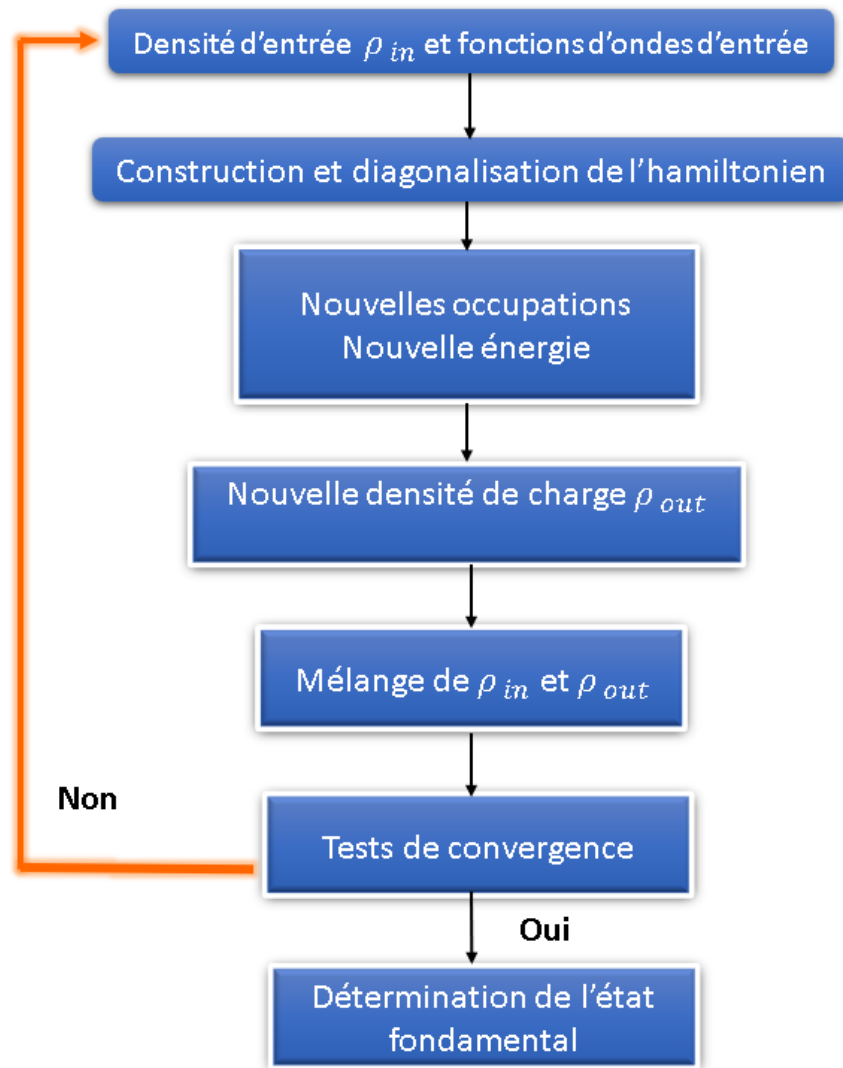


Figure 4.5: Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

# Chapitre 5

## Résultats et discussions

### 5.1 Introduction

Au cours de la dernière décennie, les matériaux thermoélectriques ont suscité un intérêt croissant en raison de leur potentiel à convertir la chaleur en électricité de manière durable [149]. Cette technologie pourrait révolutionner la façon dont nous produisons et consommons l'énergie. L'efficacité de la conversion thermoélectrique dépend d'un paramètre clé appelé facteur de mérite  $ZT$ . Ce facteur sans dimension est fonction du coefficient de Seebeck, de la conductivité électrique, de la conductivité thermique et de la température de fonctionnement du matériau. Un  $ZT$  élevé indique un matériau thermoélectrique performant, capable de convertir efficacement la chaleur en électricité.

Dans ce chapitre, nous discuterons des propriétés structurales, mécaniques, dynamiques, électroniques, de transport et thermoélectriques des composés lamellaires  $\text{CdSbX}_3$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ), ainsi que des propriétés structurales, mécaniques, dynamiques, électroniques et de transport des composés monocouches  $\text{CdSbX}_3$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ). Nous utilisons une méthode de premier principe basée sur la DFT et sur la méthode PAW implémentée dans le code de calcul VASP [150] combinée à la théorie de transport semi-classique de Boltzmann implémentée dans le code de calcul BoltzTraP2 [18].

### 5.2 Détails de calculs

Les calculs basés sur les premiers principes sont effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) via le code Vienna ab initio simulation package (VASP) [17]. Les interactions d'échange et de corrélation entre les électrons sont exprimées par l'approximation du gradient généralisé (GGA) formulée et paramétrée par

la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [133]. Les interactions électron-noyau sont décrites à l'aide de la méthode des ondes augmentées par projection (PAW) [151,152]. L'énergie de coupure d'énergie cinétique est fixée à 520 eV pour développer les fonctions d'onde des électrons dans un ensemble de base d'ondes planes fixes et une grille de points  $k$  de Monkhorst-Pack  $12 \times 12 \times 10$  pour les matériaux en vrac et une grille  $12 \times 12 \times 1$  pour les matériaux monocouches sont utilisées. La géométrie du réseau et les positions atomiques sont complètement relaxées jusqu'à ce que l'énergie et les forces convergent vers moins de  $10^{-6}$  eV et  $0.01$  eV/Å, respectivement. Dans les pseudopotentiels PAW basés sur l'échange-corrélation GGA-PBE, les configurations de valence des atomes constitutifs ont été choisies comme Cd ( $5s^2 4d^{10}$ ), Sb ( $5s^2 5p^3$ ), S ( $3s^2 3p^4$ ) et Se ( $4s^2 4p^4$ ). Afin de prendre en compte la faible interaction de van der Waals (vdW), on utilise une fonctionnelle de densité non locale modifiée de van der Waals (vdW-DF) [137] basée sur l'optimisation de la fonctionnelle d'échange Beck88 [153] (optB88-vdW-DF) [136,154].

Pour calculer les propriétés de transport et thermoélectriques, selon l'approximation de la bande rigide avec un temps de relaxation constant, nous avons utilisé la théorie du transport de Boltzmann semi-classique telle que codée dans le package BoltzTraP2 [18]. De plus, nous avons utilisé une grille de points  $k$  de  $11 \times 8 \times 11$  pour le calcul des propriétés thermiques telles que le coefficient Seebeck  $S$ , la conductivité électrique  $\sigma$  et la conductivité thermique électronique  $\kappa_e$ . Quant à la conductivité thermique du réseau  $\kappa_l$ , nous utilisons l'équation de Slack [19,20].

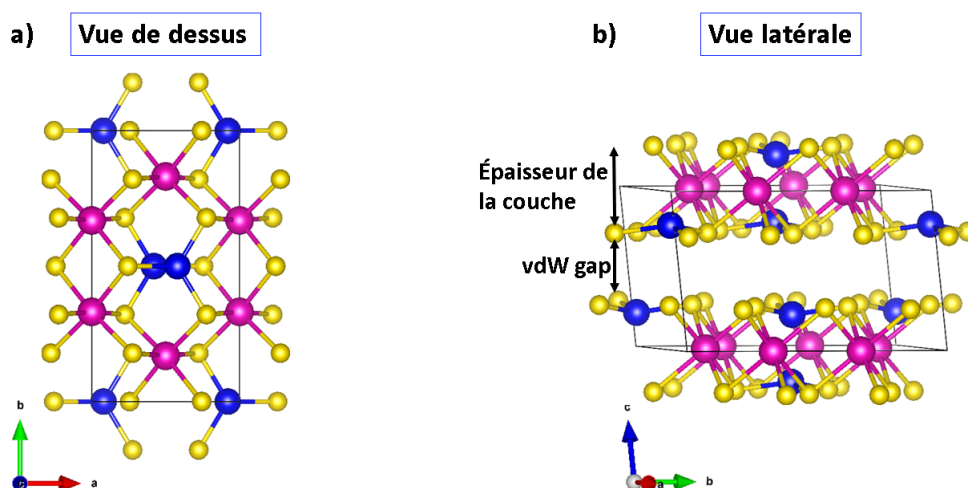
La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT), telle qu'implémentée dans le code QUANTUM-ESPRESSO (QE), est utilisée pour calculer les branches de dispersion des phonons afin de valider la stabilité des matériaux étudiés [155,156]. Pour atteindre cet objectif, les calculs basés sur les premiers principes ont été effectués comme suit : Premièrement, les structures complètement relaxées des deux composés sont extraites de l'étape de relaxation VASP. Deuxièmement, les forces sont recalculées avec une bonne convergence en utilisant le pseudopotentiel (optimized NormConserving Vanderbilt) ONCV par SG15 [157–159] dans le package QE. Dans ces calculs, la zone de Brillouin (BZ) est échantillonnée sur des grilles de points  $k$  de  $7 \times 5 \times 7$  et de points  $q$  de  $4 \times 4 \times 4$  pour la densité de charge auto-cohérente et les calculs de phonons, respectivement.

## 5.3 Matériaux lamellaires $\text{CdSbX}_3$ ( $\text{X}=\text{S}$ et $\text{Se}$ )

### 5.3.1 Propriétés structurales

#### 5.3.1.1 Structure cristalline optimisée

Les composés  $\text{CdSbX}_3$  ( $\text{X} = \text{S}$  et  $\text{Se}$ ) sont des matériaux lamellaires en nid d'abeille dont la structure peut être construite à partir d'un empilement compact d'anions de soufre (sélénium) selon un empilement "ABC", de type  $\text{CdCl}_2$ , avec les octaèdres d'anions intracouches vides remplis par des dimères d'antimoine. La figure 5.1 montre à la fois les vues de dessus et latérale de la structure entièrement optimisée de  $\text{CdSbS}_3$  ou  $\text{CdSbSe}_3$  et le groupe d'espace correspondant est  $C2/m(C_{2h}^3)$ , qui appartient à la structure monoclinique. Une configuration à coordination octaédrique peut apparaître dans laquelle les  $2/3$  sont remplis par des cations divalents Cd et le  $1/3$  restant est occupé par des dimères Sb-Sb.



**Figure 5.1:** Structure cristalline des composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ . Vues de dessus et latérale des structures cristallines en vrac. Les atomes de Cd, Sb et S (ou Se) sont représentés respectivement en magenta, bleu et jaune. La cellule solide noire indique la cellule primitive monoclinique.

De plus, les dimères Sb-Sb sont liés à six atomes X pour former une unité de type éthane  $(\text{Sb}_2\text{X}_6)^{4-}$ , où chaque atome Sb est coordonné de manière tétraédrique avec trois atomes X. L'empaquetage en nid d'abeille des ions de métaux de transition est distribué autour des bipyramides  $(\text{Sb}_2\text{X}_6)^{4-}$ . Les cations métalliques  $\text{Cd}^{2+}$  stabilisent les couches de réseau  $[\text{Sb}_2\text{X}_6]^{4-}$  faiblement liées entre elles par des interactions de van der Waals (vdW). Cela signifie que la disposition de ces sandwiches X-Sb-X fournit un espace dans lequel deux couches adjacentes sont faiblement liées l'une à l'autre via les forces de van der Waals. On note que les phases  $\text{CdSbX}_3$  sont considérées comme des cristaux lamellaires de  $\text{CdX}_2$  avec un tiers des sites Cd substitués par des paires Sb-Sb, c'est-à-dire  $\text{Cd}_{2/3}(\text{Sb}_2)_{1/3}\text{S}_2$ .

Les propriétés structurales de l'état fondamental de chaque matériau en vrac dans la phase monoclinique (la plus stable) ont été obtenues en minimisant l'énergie totale par rapport au volume des cellules unitaires autour du volume d'équilibre  $V_0$ . Les résultats trouvés sont ensuite ajustés à une équation d'état semi-empirique. Dans le présent travail, nous avons adopté l'équation de Birch Murnaghan [160] qui est donnée par l'expression suivante :

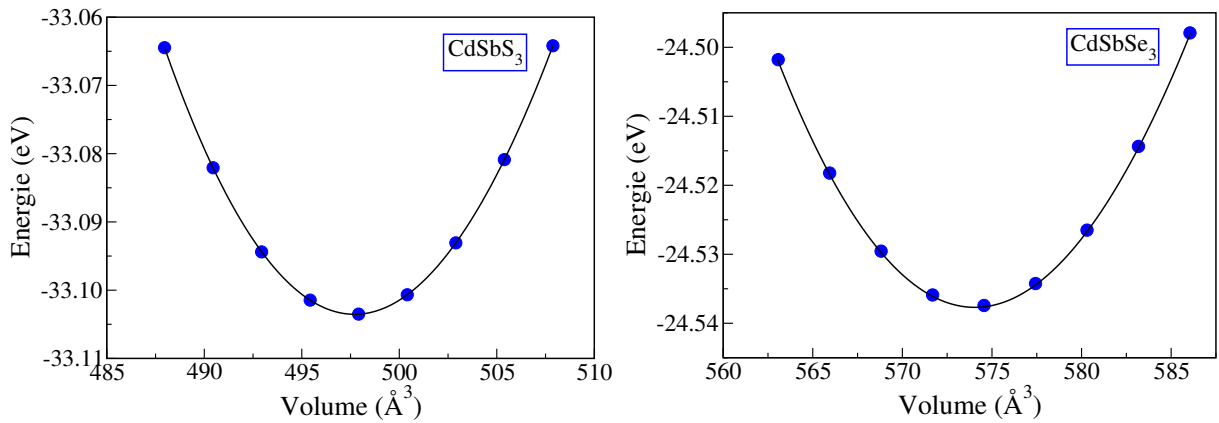
$$E(V) = E(V_0) - \frac{BV_0}{B' - 1} + \frac{BV}{B'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad (5.1)$$

Où  $V$ ,  $V_0$ ,  $B$  et  $B'$  sont respectivement le volume de la cellule unitaire, le volume de la cellule unitaire à l'équilibre, le module de compressibilité et la première dérivée. Le volume  $V$  est lié à la pression par l'équation 5.2, tandis que  $B'$  est déterminé à partir de l'équation 5.3 :

$$V(P) = V_0 \left[ 1 + \frac{B'P}{B} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (5.2)$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (5.3)$$

La figure 5.2 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille conventionnelle des composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$  respectivement.



**Figure 5.2:** Évolution de l'énergie totale en fonction du volume. Étude pour le composé  $\text{CdSbX}_3$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ).

Le tableau 5.1 présente un résumé des valeurs calculées pour le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée, l'épaisseur de couche. Le tableau inclut également l'énergie de formation et la bande interdite pour les matériaux  $\text{CdSbX}_3$  ( $X = \text{S}$  et  $\text{Se}$ ). Une comparaison est faite entre les valeurs théoriques obtenues et celles présentes dans

la littérature. Les paramètres structuraux calculés sont en accord avec d'autres travaux théoriques [161–163].

**Tableau 5.1:** Propriétés structurales, mécaniques et électroniques des composés CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub>. Constantes de réseau  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å), angle  $\beta$  (°), module de compressibilité  $B$  (GPa), dérivée  $B'$ , épaisseurs de couche  $D$  (Å), énergie de formation  $E_f$  (eV/atome), et bande interdite  $E_g$  (eV) calculées par la méthode optB88-vdW et comparées aux résultats expérimentaux disponibles pour CdPS<sub>3</sub> et CdPSe<sub>3</sub>.

Matériels	Paramètres de maille				B	B'	D	$E_f$	$E_g$
	$a$	$b$	$c$	$\beta$					
CdSbS <sub>3</sub>	6.608	11.440	7.907	123.61	31.55	4.9	3.981	-1.461	0.763
CdSbSe <sub>3</sub>	6.873	11.904	8.370	122.98	26.26	4.8	4.401	-1.402	0.368
CdPS <sub>3</sub>	6.218 <sup>1</sup>	10.763 <sup>1</sup>	6.867 <sup>1</sup>	107.58 <sup>1</sup>	35.41 <sup>3</sup>	4.8 <sup>3</sup>	3.38 <sup>2</sup>	-	3.38 <sup>4</sup>
CdPSe <sub>3</sub>	6.510 <sup>2</sup>	11.272 <sup>2</sup>	-	-	36.00 <sup>3</sup>	5.0 <sup>3</sup>	3.25 <sup>2</sup>	-	2.29 <sup>5</sup>

<sup>1</sup>Ref. [161], <sup>2</sup>Ref. [162], <sup>3</sup>Ref. [163], <sup>4</sup>Ref. [164], <sup>5</sup>Ref. [165],

En ce qui concerne les changements structuraux induits par la substitution de S par Se, on observe que les paramètres de réseau se dilatent d'environ  $\sim 4\%$  (Tableau 5.1) en raison du rayon atomique plus important des atomes Se par rapport à S. Cela affecte les distances Cd-Cd en raison de la liaison chimique plus longue entre les atomes métalliques et de sélénium (Cd-Se) par rapport à celle entre les atomes métalliques et de soufre (Cd-S) d'environ  $\sim 5.5\%$ . L'espacement intercouche, qui est la somme de l'épaisseur d'une couche et d'un grand gap de Van der Waals entre deux couches, de CdSbS<sub>3</sub> (CdSbSe<sub>3</sub>) 6.95 Å (7.39 Å) est beaucoup plus important que celui des dichalcogénures de métaux de transition MX<sub>2</sub> avec des distances intercouches allant de 5.60 Å à 6.50 Å (5.69 Å pour TiS<sub>2</sub>, 5.73 Å pour VS<sub>2</sub>, 5.89 Å pour SnS<sub>2</sub>, 6.15 Å pour MoS<sub>2</sub>, 6.18 Å pour WS<sub>2</sub>, 6.46 Å pour MoSe<sub>2</sub>, 6.51 Å pour WSe<sub>2</sub> et 6.01 Å pour TaS<sub>2</sub>) [166]. On note que l'augmentation de l'espacement intercouche suggère que la liaison intercouche est négligeable, ce qui conduit à un découplage facile des monocouches adjacentes, ainsi qu'à une augmentation de la conductivité électrique du matériau. De plus, comme le montre le tableau 5.2, la distance Sb-Sb passe de 2.81 Å dans CdSbS<sub>3</sub> à 2.84 Å dans CdSbSe<sub>3</sub>, une bonne corrélation étant observée entre la longueur de liaison Sb-Sb et la taille du cation avec le changement de la taille de la plaque. En ce qui concerne la modification structurale du  $(Sb_2X_6)^{4-}$ , la pyramide plate constituée d'ions S<sup>2-</sup> reste invariable, mais la distance Sb-Sb est quelque peu allongée pour accueillir les différents cations métalliques.

**Tableau 5.2:** Longueurs de liaison et angles pour CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub>. Les distances de liaison (Å) et les angles de liaison (°) ont été calculés par la méthode optB88-vdW, avec des comparaisons aux données disponibles pour MAX<sub>3</sub> (M = Cd, Zn ; A = Sb, P ; X = S, Se). Les notations comme (x2) indiquent des distances identiques pour deux atomes dans des positions différentes.

Longueurs de liaison	CdSbS <sub>3</sub>	CdSbSe <sub>3</sub>	CdPS <sub>3</sub> <sup>1</sup>	CdPSe <sub>3</sub> <sup>3</sup>	ZnPS <sub>3</sub> <sup>1 2</sup>	ZnPSe <sub>3</sub> <sup>4</sup>
M-X1(x2)	2.726	2.875	2.708	-	2.541 <sup>2</sup> 2.567 <sup>1</sup>	2.680
M-X2(x2)	2.769	2.884	2.710	-	2.565 <sup>2</sup> 2.567 <sup>1</sup>	2.680
M-X3(x2)	2.836	2.925	2.740	-	2.579 <sup>2</sup> 2.574 <sup>1</sup>	2.687
<M-X>	2.777	2.895	2.719	2.84	2.561 <sup>2</sup> 2.569 <sup>1</sup>	-
<A-X>	2.392	2.536	2.030	-	2.030 <sup>1</sup>	2.189
<A-A>	2.815	2.844	2.223	-	2.216 <sup>2</sup> 2.186 <sup>1</sup>	2.20
∠ XAA	99.66°	100.89°	-	-	106.5° <sup>2</sup>	-

<sup>1</sup>Ref. [161], <sup>2</sup>Ref. [167], <sup>3</sup>Ref. [168], <sup>4</sup>Ref. [169],

Afin d'être synthétisés et utilisés de manière pratique, les matériaux doivent être stables. Pour cela, nous avons calculé les énergies de formation selon l'équation (5.4). Nous avons constaté que les deux composés CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub> possèdent des énergies de formation négatives de -1.461 eV et -1.402 eV, respectivement, ce qui signifie que ces deux composés sont stables sur le plan énergétique et peuvent donc se former spontanément. La stabilité énergétique peut être confirmée par le calcul de l'énergie de formation. La définition de celle-ci est la suivante :

$$E_f = \frac{(E_{total} - E_{Cd} - E_{Sb} - 3E_X)}{5} \quad (5.4)$$

où  $E_{total}$  représente l'énergie totale d'une maille primitive relaxée du composé CdSbS<sub>3</sub> (ou CdSbSe<sub>3</sub>), et  $E_{Cd}$ ,  $E_{Sb}$  et  $E_X$  représentent les énergies du Cd, du Sb et du X dans leur phase cristalline la plus stable. Les phases stables du Cadmium, de l'Antimoine, du Soufre (ou Sélénium) utilisées dans l'équation (5.4) sont respectivement hexagonale, trigonal et orthorhombique (monoclinique).

### 5.3.2 Propriétés mécaniques

Pour étudier la stabilité mécanique ou élastique de CdSbX<sub>3</sub> (X = S et Se) dans le groupe d'espace C2/m, nous avons calculé les constantes élastiques  $C_{ij}$  comme indiqué dans le tableau 5.3. Il existe 13 constantes élastiques indépendantes.

**Tableau 5.3:** Les constantes élastiques calculées. Les constantes élastiques  $C_{ij}$  de CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub> ont été déterminées à l'aide de la méthode optB88-vdW.

$C_{ij}$	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>23</sub>	C <sub>25</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>35</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>46</sub>	C <sub>55</sub>	C <sub>66</sub>
S	76.8	28.1	20.4	1.2	71.7	18.4	-3.9	32.3	1.5	8.6	-5.2	14.0	23.0
Se	63.4	23.0	12.6	2.2	62.0	12.7	-2.2	30.3	0.1	3.4	-6.8	8.12	13.9

Grâce à une sélection appropriée des axes de coordonnées, elles peuvent être réduites à 12, ce qui se traduit par 12 relations nécessaires pour satisfaire les critères de stabilité de Born [170–172], qui sont données comme suit :

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, \quad (5.5)$$

$$[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0, \quad (5.6)$$

$$(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0, (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0, \quad (5.7)$$

$$(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0, \quad (5.8)$$

$$[C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33}] > 0, \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} & \{2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] \\ & - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) + C_{55}g]\} > 0, \quad (5.10) \end{aligned}$$

$$g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23}.$$

Pour les structures stables, les constantes élastiques doivent satisfaire les critères de stabilité mécanique. Ces critères sont regroupés en quatre conditions générales de stabilité élastique nécessaires et suffisantes dans la ref [170]. Les résultats du calcul des constantes élastiques ont été post-traités par la boîte à outils Vaspkit [173] pour vérifier les conditions de stabilité mécanique [170]. En général, on constate que toutes les constantes élastiques calculées pour les deux matériaux satisfont aux critères de stabilité [172], ce qui implique que les deux matériaux sont mécaniquement stables.

Comme on le sait, les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  et  $C_{33}$  caractérisent les résistances à la compression linéaire dans les directions a [100], b [010] et c [001], respectivement, tandis que les constantes élastiques  $C_{44}$ ,  $C_{55}$  et  $C_{66}$  sont associées au comportement au cisaillement le long des directions verticales aux directions a, b et c sous la contrainte uniaxiale, respectivement. Les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{22}$  des composés  $\text{CdSbS}_3$  (ou  $\text{CdSbSe}_3$ ), correspondant aux déformations dans le plan, sont significativement plus grandes que la constante élastique  $C_{33}$ , déformation interplanare, ce qui indique que les

**Tableau 5.4:** Le module d'élasticité isostatique (B) et de Young (E) des composés CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub>.

	module d'élasticité isostatique B (GPa)			module de Young E (GPa)		
	Voigt	Reuss	Hill	Voigt	Reuss	Hill
CdSbS <sub>3</sub>	35.01	28.564	31.789	43.31	33.816	38.565
CdSbSe <sub>3</sub>	28.09	23.853	25.970	32.14	1.267	17.611

**Tableau 5.5:** Le module de cisaillement (G) et les coefficients de Poisson ( $\nu$ ) des composés CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub>.

	module de cisaillement G (GPa)			coefficients de Poisson $\nu$ (GPa)		
	Voigt	Reuss	Hill	Voigt	Reuss	Hill
CdSbS <sub>3</sub>	16.740	12.979	14.858	0.290	0.303	0.298
CdSbSe <sub>3</sub>	12.270	0.425	6.349	0.310	0.491	0.387

deux composés sont plus mous le long de la direction [001] que les autres directions, ce qui signifie également que la force de liaison le long de la direction [100] est plus forte que celle de la direction [001]. De plus, la constante élastique  $C_{44}$  est plus petite que les constantes élastiques  $C_{55}$  et  $C_{66}$ , indiquant que les deux composés sont plus faciles à cisailier le long de la direction verticale à la direction c que les autres directions. Pour cela, nous espérons obtenir des matériaux 2D en coupant les composés CdSbS<sub>3</sub> (ou CdSbSe<sub>3</sub>) à partir de la surface (001).

L'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH) a été appliquée aux constantes élastiques calculées pour déterminer le module d'élasticité isostatique B, le module de Young E, le module de cisaillement G et le coefficient de Poisson  $\nu$ , qui sont des paramètres essentiels pour décrire les comportements mécaniques des matériaux. Ces propriétés sont résumées dans les tableaux 5.4, 5.5. Le tableau 5.6 regroupe les valeurs des rapports de Pugh (B/G), la vitesse d'onde moyenne et la température de Debye. De plus, les tenseurs élastiques peuvent également fournir des informations sur la nature de la liaison des solides. Le coefficient de Poisson  $\nu$  et le rapport de Pugh G/B sont des critères pertinents pour classer les matériaux comme ductiles ou fragiles. On constate que les valeurs de G/B sont de 0.408 et 0.244, et les coefficients de Poisson sont de 0.298 et 0.387 pour CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub>, respectivement [174,175]. En fait, chaque critère a une valeur critique à laquelle le rapport  $\nu$  ou G/B du matériau est comparé. La valeur critique pour  $\nu$  est de 0.26, tandis que le rapport G/B a une valeur critique courante de 0.57. Les matériaux dont le rapport  $\nu$  (G/B) est supérieur (inférieur) à 0.26 (0.57) sont ductiles. Par conséquent, les deux matériaux sont ductiles selon les deux critères. De plus, CdSbS<sub>3</sub> est plus ionique avec la valeur  $\nu = 0.244$  qui est très proche du coefficient de Poisson parfait,  $\nu = 0.25$ , pour les liaisons ioniques. CdSbSe<sub>3</sub> a une valeur de  $\nu$  plus élevée (0.387), ce qui correspond à des liaisons plus non directionnelles, correspondant au modèle des forces centrales [176].

**Tableau 5.6:** Rapport de Pugh, vitesse d'onde moyenne et température de Debye calculés pour les composés CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub>.

	Rapport de Pugh (B/G)	Vitesse d'onde moyenne (m/s)	Température de Debye (K)
CdSbS <sub>3</sub>	2.140	2050.403	209.1
CdSbSe <sub>3</sub>	4.090	1220.070	118.6

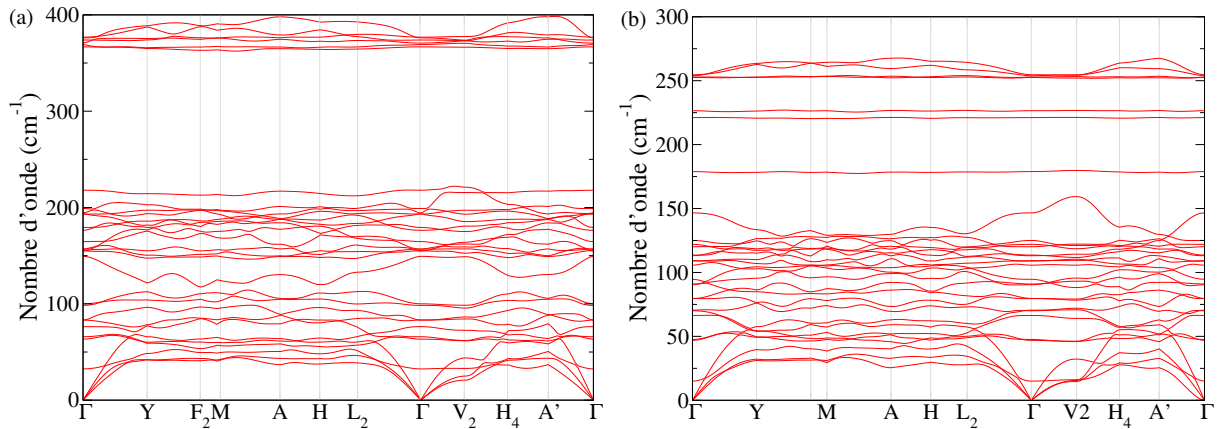
### 5.3.3 Propriétés thermodynamiques et dynamiques

La stabilité thermodynamique est prédite par le calcul de l'énergie de cohésion donnée par la relation (5.11) ci-dessous. La valeur négative obtenue de l'énergie de cohésion des matériaux CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub> (-3.035 eV et -2.782 eV) nous permet de confirmer que ces composés sont thermodynamiquement stables et leur synthèse expérimentale est également possible.

$$E_{Cohesion} = E_{CdSbX_3}^{Total} - (E_{Cd} + E_{Sb} + 3E_X) \quad (5.11)$$

Où  $E_{CdSbX_3}^{Total}$  est l'énergie de l'état fondamental du composé CdSbX<sub>3</sub> et  $E_{Cd}$ ,  $E_{Sb}$  et  $E_X$  sont l'énergie d'équilibre des atomes individuels Cd, Sb, S et Se, respectivement.

Pour évaluer la stabilité dynamique, nous avons effectué un calcul de dispersions des phonons. Comme mentionné dans les détails de calculs, la méthode DFPT a été utilisée pour calculer les structures de bandes de phonons. La figure 5.3(a,b) montre la dispersion des phonons dans les semi-conducteurs CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub> en fonction du vecteur d'onde le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin monoclinique [177, 178]. Aucune branche négative (fréquences de phonons négatives) n'est observée pour les deux matériaux, ce qui constitue un autre critère de la stabilité structurale des matériaux étudiés. D'autre part, les caractéristiques frappantes des courbes de dispersion des phonons de CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub> indiquent un couplage important entre les modes de phonons acoustiques et optiques, en particulier pour CdSbSe<sub>3</sub>, ce qui suggère une influence significative sur ses propriétés de transport thermique [179, 180].

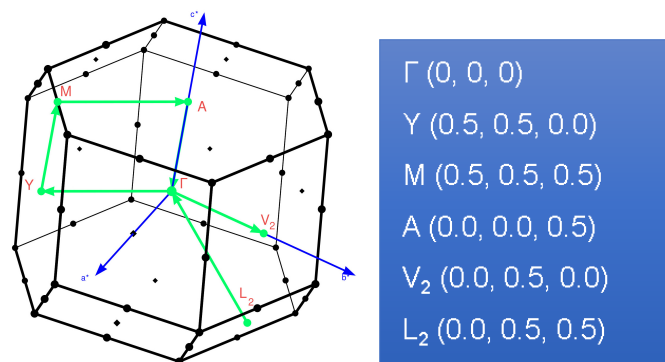


**Figure 5.3:** Dispersions phononiques pour  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$  en structure monoclinique.

## 5.3.4 Propriétés électroniques

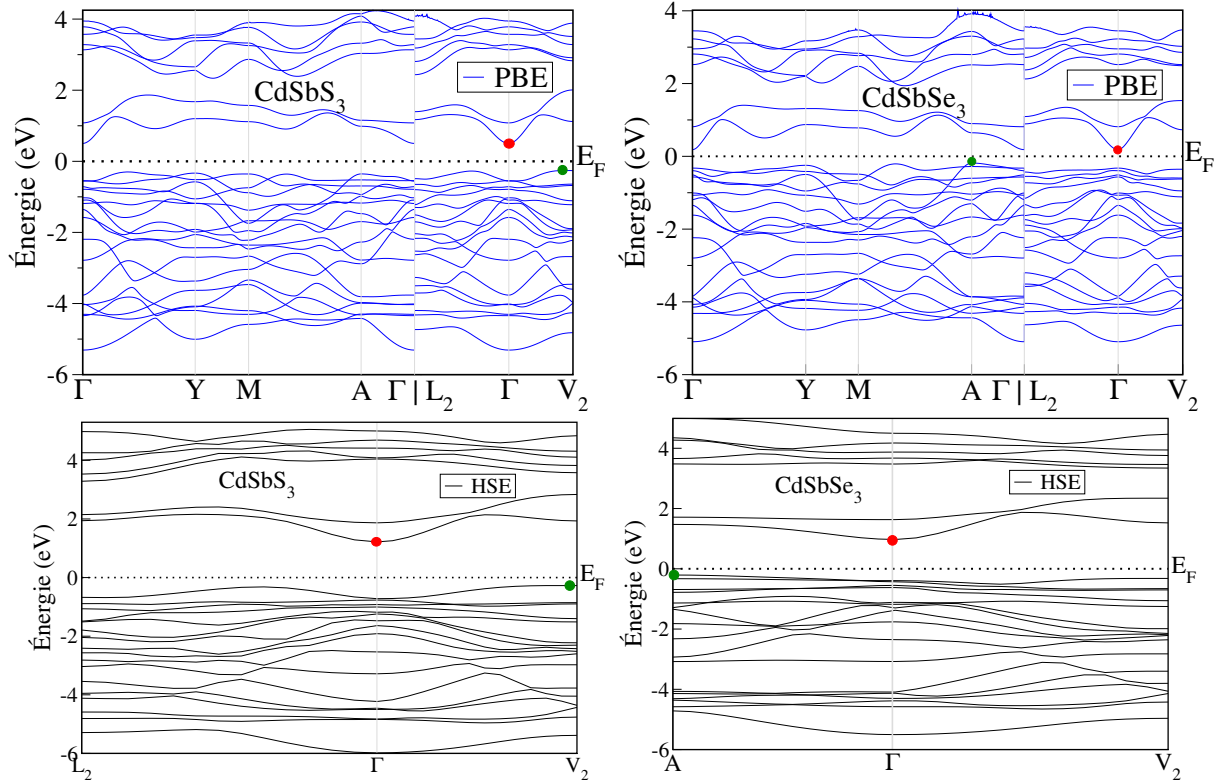
### 5.3.4.1 Structures de bandes

Les structures de bandes électroniques des composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$  calculées à l'aide de l'approximation optB88-vdW-DF, le long des différentes directions de haute symétrie k-points de la première zone de Brillouin, comme illustré dans la figure 5.4. Comme nous le constatons, les deux matériaux sont des semi-conducteurs à gap indirect. Alors que le CBM des deux matériaux est situé au point  $\Gamma$ , le VBM de  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$  se trouve près de  $V_2$  et en  $A_2$ , respectivement. Les gaps de bande indirects de ces composés sont de 0.763 eV pour  $\text{CdSbS}_3$  et de 0.368 eV pour  $\text{CdSbSe}_3$ , respectivement. Comparé au gap de bande du sulfure, celui du sélénure est plus petit en raison de l'électronégativité relative des atomes S et Se. Ainsi, la valeur du gap de bande est étroitement liée au cation métallique présent dans ces composés. Pour une structure électronique plus précise, nous effectuons également le calcul HSE06 [135], qui fournit des gaps de bande plus importants de 1.49 et 1.18 eV pour  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ , respectivement.



**Figure 5.4:** la zone de Brillouin et les points de haute symétrie pour une structure monoclinique.

Comme on peut le voir sur la figure 5.5, la dispersion de bande près de la surface de Fermi pour les électrons et les trous est très différente ; les états les plus élevés de la bande de valence sur les deux sont presque plats. Au contraire, la dispersion des états électroniques au bas de la bande de conduction est bien prononcée, surtout au voisinage du centre de la zone de Brillouin. Cela peut être compris en termes de mobilité élevée des électrons et des trous.



**Figure 5.5:** Structures de bandes électroniques de CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub>, basées sur les fonctionnelles PBE (lignes bleues) et HSE06 (lignes noires).

### 5.3.4.2 Densités d'états

La densité d'états totale et partielle (PDOS) permet de connaître la contribution des différents états aux bandes de conduction et de valence. La figure 5.6 montre la densité d'états totale et partielle des composés CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub>, incluant les orbitales s, p et d des atomes Cd, Sb et S (Se). L'énergie de Fermi ( $E_F$ ), indiquée par des lignes pointillées, est prise comme énergie de référence. On peut voir que le maximum de la bande de valence (VBM) est principalement dominé par les états p (S ou Se). Les états d sont complètement occupés et présentent des pics nets d'états localisés en dessous du sommet de la bande de valence, autour de -7.5 eV, provenant des atomes de Cd. Une structure prononcée autour de -12 eV est attribuée aux états s du S. De plus, la bande de conduction

est constituée de deux sous-bandes séparées d'environ 0.5 eV. La partie supérieure de la bande de conduction est formée des états antialiants s et p de tous les atomes. Alors que le bas de la bande de conduction est constitué d'un léger mélange d'états s de Sb et d'états p de S (Se).

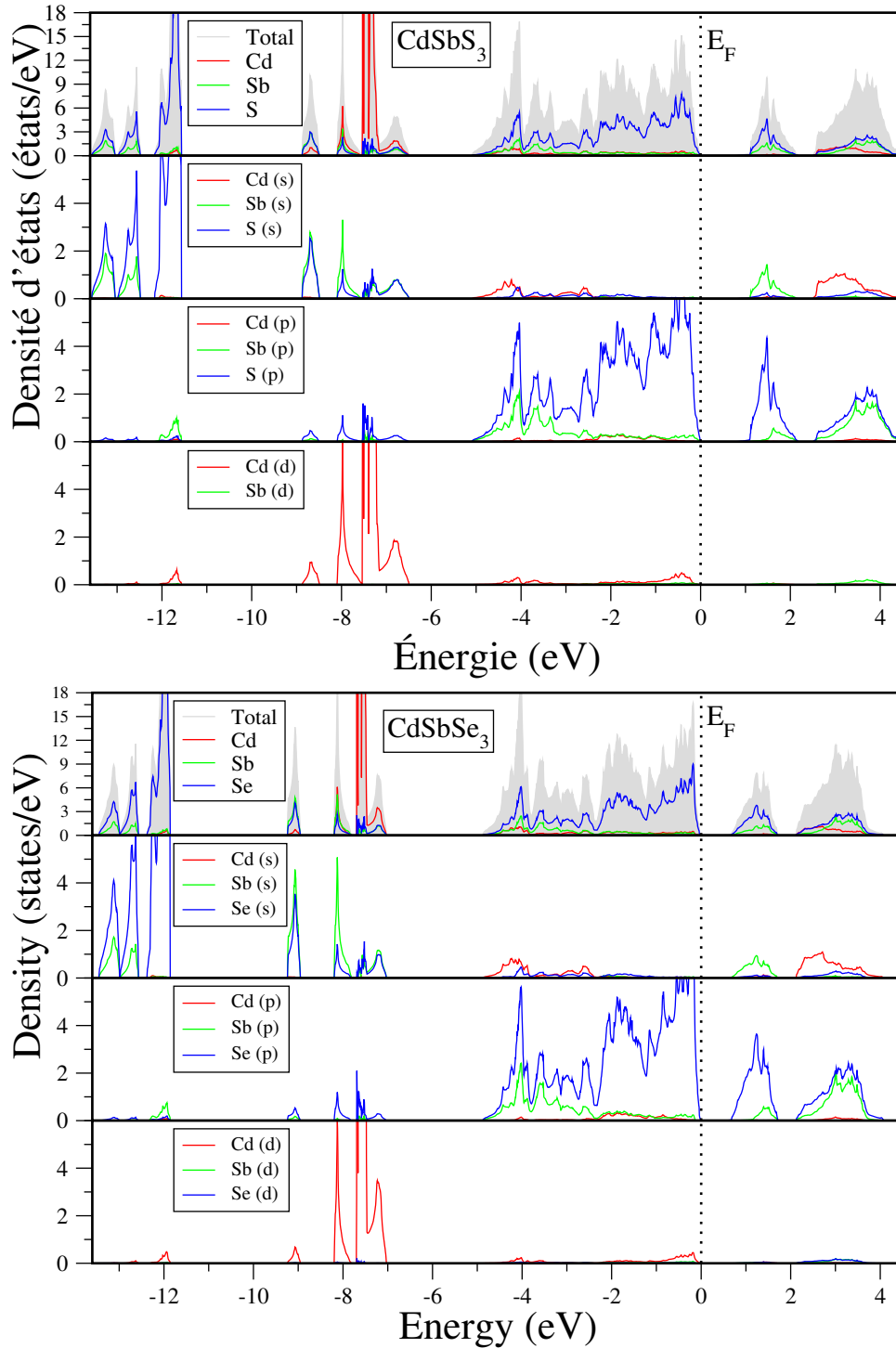


Figure 5.6: la densité d'états totale et partielle de  $CdSbS_3$  et  $CdSbSe_3$ .

### 5.3.5 Propriétés de transport électroniques

Une des propriétés les plus importantes du transport est la mobilité des porteurs, c'est-à-dire des trous et des électrons. En se basant sur la théorie du potentiel de déformation (DP) proposée par Bardeen et Shockley [181], l'approximation de la masse effective permet de décrire la mobilité des porteurs ( $\mu$ ) pour les matériaux 3D comme suit [182] :

$$\mu^{3D} = \frac{\sqrt{8\pi}e\hbar^4 C^{3D}}{3(k_B T)^{3/2} m^{*5/2} E_1^2} \quad (5.12)$$

Où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $C^{3D}$  est la constante élastique 3D représente la dérivée seconde de l'énergie totale  $E_1$  par rapport à la contrainte uniaxiale appliquée,  $\delta$ , définie comme :

$$C^{3D} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \delta^2} \quad (5.13)$$

avec  $\delta$  étant la déformation du réseau par la contrainte uniaxiale donnée par  $\Delta\ell/\ell_0$ , où  $\ell_0$  est la constante de réseau d'équilibre et  $V_0$  étant le volume cellulaire d'équilibre. La constante élastique  $C^{3D}$  calculée pour les axes (a, b et c) du composé CdSbS<sub>3</sub> est de (75.97, 75.97 et  $45.39 \times 10^{19}$  J/m<sup>3</sup>) respectivement ; dans le cas du composé CdSbSe<sub>3</sub> elle est de ( 63.11, 63.11 et  $38.67 \times 10^{19}$  J/m<sup>3</sup>). Comme le montre la figure 5.7.  $m^*$  est la masse effective dans la direction de transport, qui est calculée par :

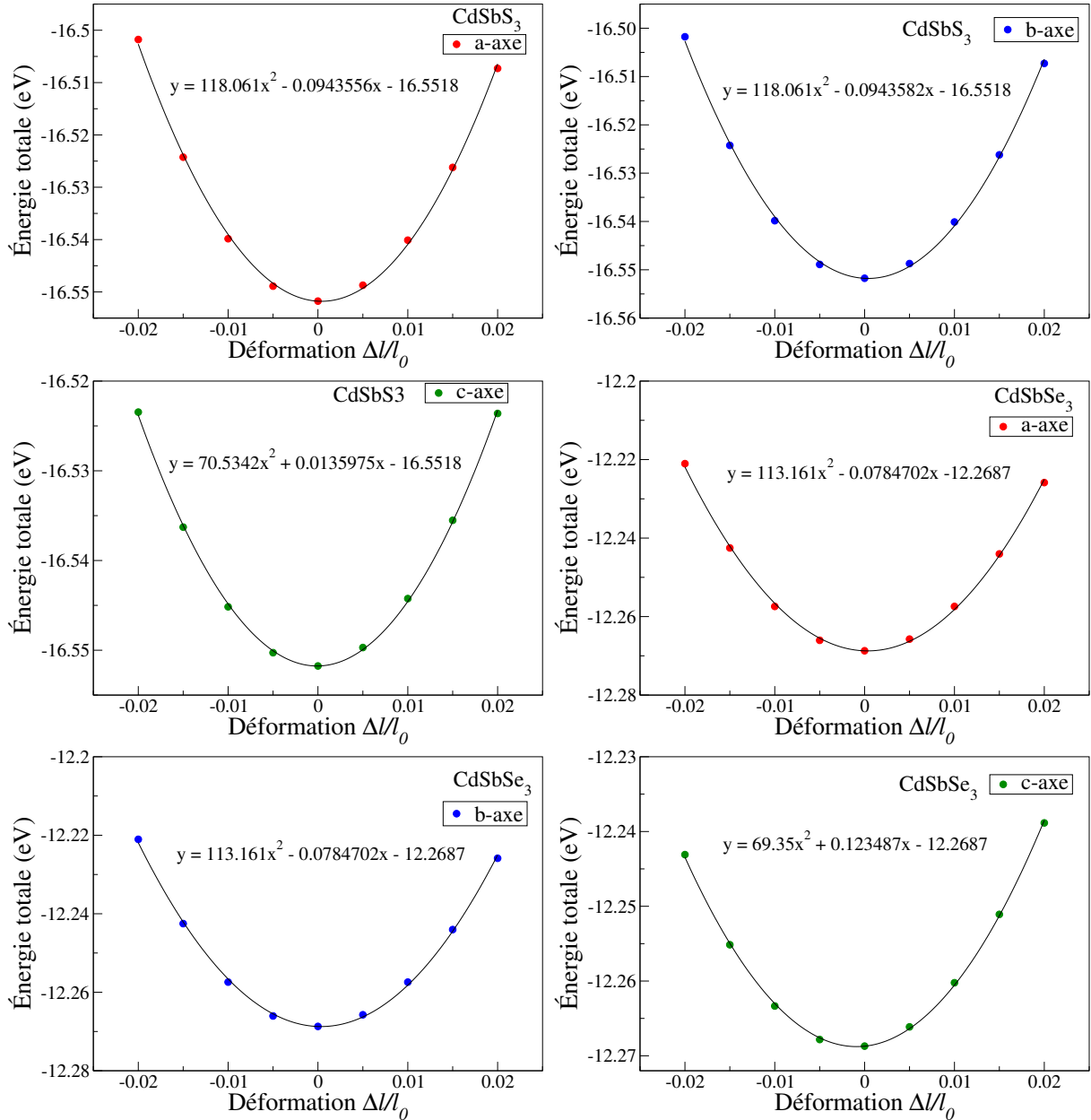
$$m^* = \hbar^2 \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right]^{-1} \quad (5.14)$$

où  $E(k)$  est la relation de dispersion d'énergie des électrons telle que décrite dans les calculs de structure de bande. Le calcul du potentiel de déformation  $E_1$  pour les trous et les électrons est basé respectivement sur le changement d'énergie au bord,  $E_i$ , du maximum de la bande de valence (VBM) et du minimum de la bande de conduction (CBM) causé par la déformation (compression ou dilatation) uniaxiale,  $(\Delta\ell/\ell_0)$ , définie par :

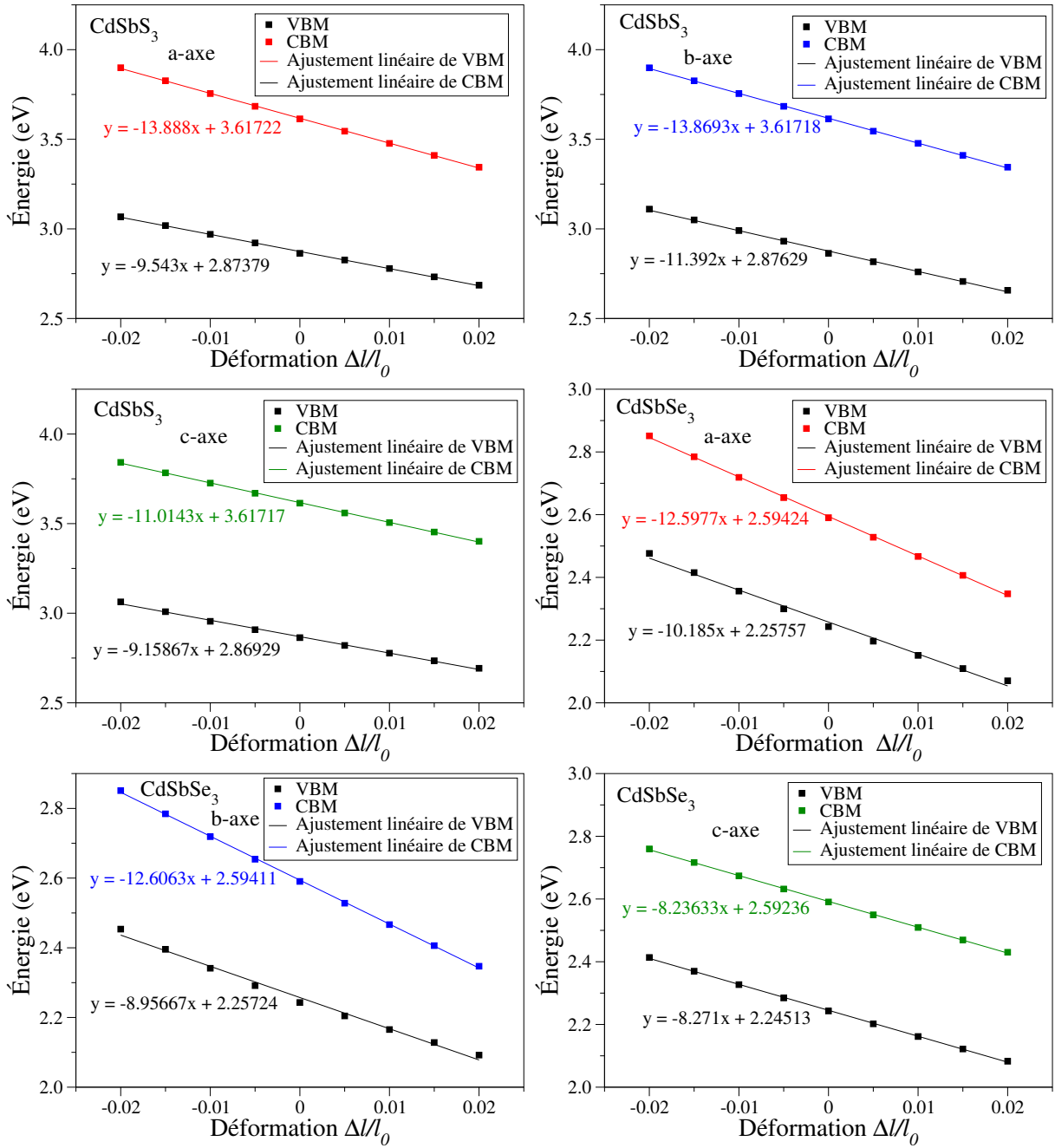
$$E_1 = \frac{\partial E_i}{\partial (\frac{\Delta\ell}{\ell_0})} \quad (5.15)$$

Où  $l_0$  est le paramètre de réseau à l'équilibre et  $\delta l = l - l_0$  représente la distorsion du réseau. Les valeurs des énergies des bords de bandes CBM et VBM en fonction de la déformation uniaxiale allant de -2 % à 2 % (calculées avec un pas de 0.5%) sont présentées sur la figure 5.8. L'énergie  $E_i$  de VBM et de CBM varie linéairement avec la déformation uniaxiale appliquée. La pente de ces courbes représente  $E_1$ . Pour l'alliage CdSbS<sub>3</sub>, le potentiel de déformation calculé  $E_1$  pour les électrons et les trous est égal à 13.88 eV et

9.54 eV pour l'axe a, 13.86 eV et 11.39 eV pour l'axe b, 11.01 eV et 9.15 eV pour l'axe c, respectivement. Dans le cas du matériau CdSbSe<sub>3</sub> ils sont de 12.59 eV et 10.18 eV pour l'axe a, 12.60 eV et 8.95 eV pour l'axe b, 8.23 eV et 8.27 eV pour l'axe c, pour les électrons et les trous respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec les calculs théoriques (8.79 et 8.83 eV) [183].



**Figure 5.7:** L'énergie totale en fonction de la déformation uniaxiale. Les composés CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub> sont étudiés sous l'effet d'une déformation uniaxiale caractérisée par le rapport ( $\Delta l/l_0$ ).



**Figure 5.8:** Le bord d'énergie de bandes en fonction de la déformation uniaxiale des composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ .

D'autre part, la mobilité des porteurs  $\mu$  peut s'écrire comme :

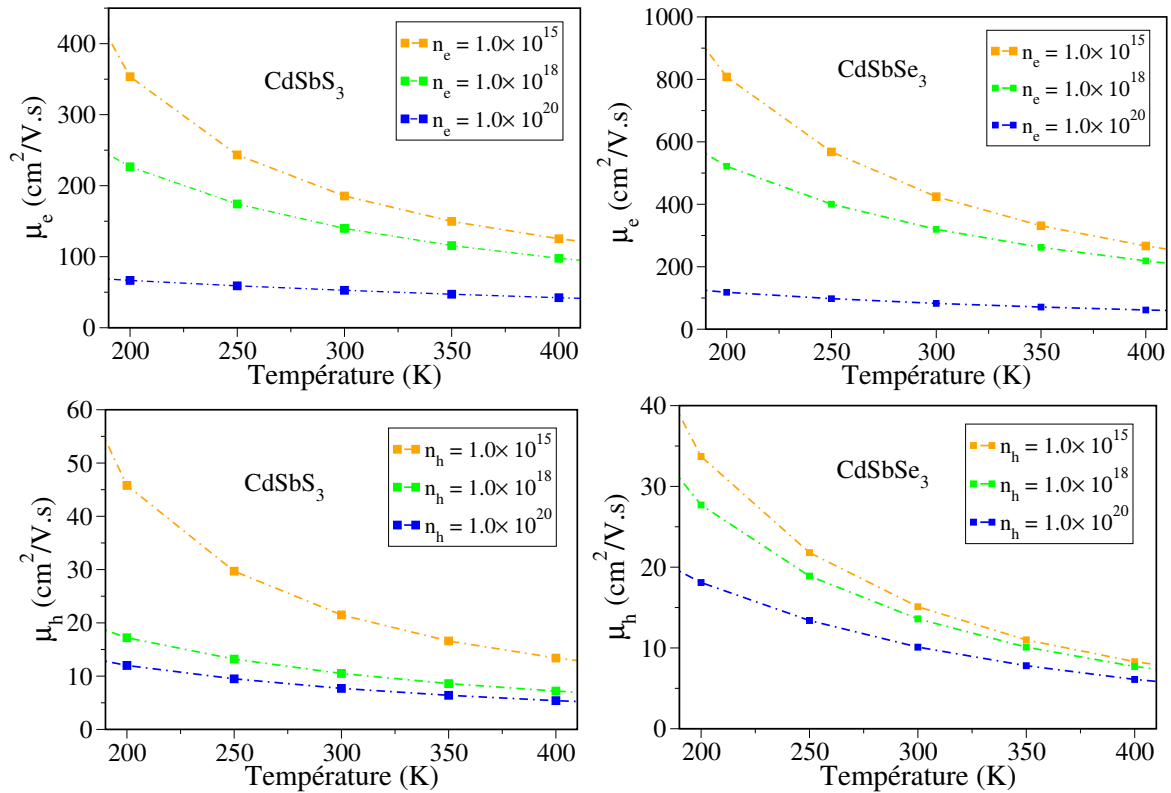
$$\mu^{3D} = \frac{e\tau}{m^*} \quad (5.16)$$

Où  $\tau$  est le temps de relaxation et  $m^*$  est la masse effective des électrons ou des trous. Pour les composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ , la masse effective calculée  $m^*$  pour les élec-

trons est égale à 0.159 eV et 0.088 eV pour l'axe b, 0.335 eV et 0.249 eV pour l'axe c, respectivement.

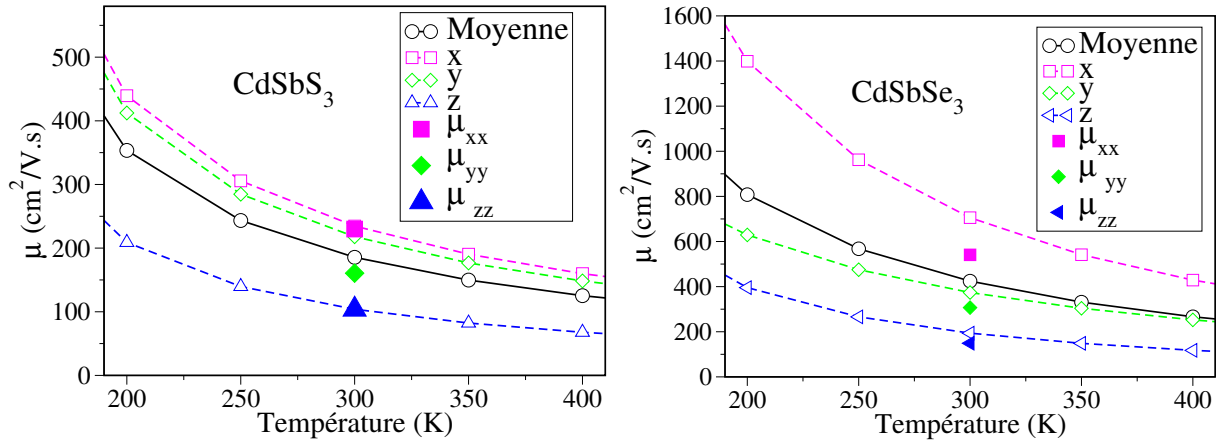
Pour comprendre la nature du transport dans  $\text{CdSbX}_3$  ( $X = \text{S}$  ou  $\text{Se}$ ), nous avons effectué des calculs de transport de charge, en utilisant la théorie de transport de Boltzmann [184], afin d'estimer la mobilité des porteurs et leur dépendance en température. Tout d'abord, la mobilité sur la plage de température de 190 K à 410 K pour différentes concentrations de dopage en électrons et en trous (de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) est calculée (voir figure. 5.9).

Nous avons constaté que la mobilité diminue de façon monotone avec l'augmentation de la concentration, et l'évolution en fonction de la température suit une loi de puissance  $\mu \sim T^{-\gamma}$ , où l'exposant  $\gamma$  dépend du mécanisme de diffusion dominant [185]. De plus, on observe une diminution de moitié de la mobilité lorsque la température augmente de 190 K à 300 K. Cette baisse de mobilité est une conséquence de la diffusion accrue des phonons à des températures plus élevées en raison d'une population de phonons plus importante. De plus, lorsque la concentration en électrons et en trous atteint  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , la mobilité passe d'un régime dominé par la diffusion des phonons optiques à un régime dominé par la diffusion des phonons acoustiques avec un exposant caractéristique de  $\gamma = 2$ .



**Figure 5.9:** Variation de la mobilité moyenne des électrons ( $\mu_e$ ) et des trous ( $\mu_h$ ) dans les matériaux  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$  en fonction de la température, pour différentes concentrations.

Les mobilités moyennes sont raisonnablement élevées pour les électrons et les trous pour  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ , avec des concentrations de porteurs,  $n_e = 1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . À cette concentration, nous calculons la mobilité directionnelle comme illustré sur la figure 5.10. Nous avons constaté qu'il existe une anisotropie considérable. Dans les directions du plan, la mobilité des électrons est supérieure à celle de la mobilité hors plan (direction z) dans les deux composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ . De plus, la mobilité des électrons est plus élevée que celle des trous dans les deux composés, où nous avons observé des mobilités moyennes impressionnantes et élevées à température ambiante ( $T = 300 \text{ K}$ ) de  $185.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour  $\text{CdSbS}_3$  et  $424.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour  $\text{CdSbSe}_3$ . Comme le montre le tableau 5.7, la mobilité des porteurs pour les deux composés est donc comparable, voire supérieure, à celle d'autres semi-conducteurs 2D. Par exemple, les mobilités des porteurs de divers semi-conducteurs 2D sont les suivantes :  $\text{PdSe}_2$  ( $216 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [186],  $\text{MoS}_2$  multicouche sur PMMA ( $470 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [187], 1L- $\text{MoS}_2$  ( $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [188],  $\text{BC}_2\text{N}$  ( $180 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ),  $\text{BN}$  ( $487 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [189], nanoplaquette de  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  ( $273 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [190], 1L- $\text{CdPSe}_2$  ( $390 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [191], 1L- $\text{ZnPSe}_2$  ( $439 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [183].



**Figure 5.10:** Mobilité directionnelle calculée des électrons pour les composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$  à une concentration de dopage électronique  $n_e = 1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Les éléments diagonaux de la mobilité tensorielle,  $\mu_{xx}$ ,  $\mu_{yy}$  et  $\mu_{zz}$ , sont calculés dans le cadre d'une approche DFT+DFPT entièrement ab initio. Les éléments matriciels dynamiques sont interpolés à partir des fonctions de Wannier, en utilisant le package Perturbo [192], à la même concentration de dopage électronique de  $n_e = 1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

**Tableau 5.7:** Mobilité calculée des électrons ( $\mu_e$ ) et des trous ( $\mu_h$ ) dans CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub> à 300 K sous une concentration d'électrons et de trous de  $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  respectivement.

		CdSbS <sub>3</sub>	CdSbSe <sub>3</sub>
$\mu_e$	x	234.64	705.64
	y	217.91	373.88
	z	103.87	193.75
	<b>avg</b>	<b>185.5</b>	<b>424.40</b>
$\mu_h$	x	17.84	25.96
	y	4.40	13.50
	z	42.37	5.89
	<b>avg</b>	<b>21.5</b>	<b>15.10</b>

### 5.3.6 Propriétés thermoélectriques

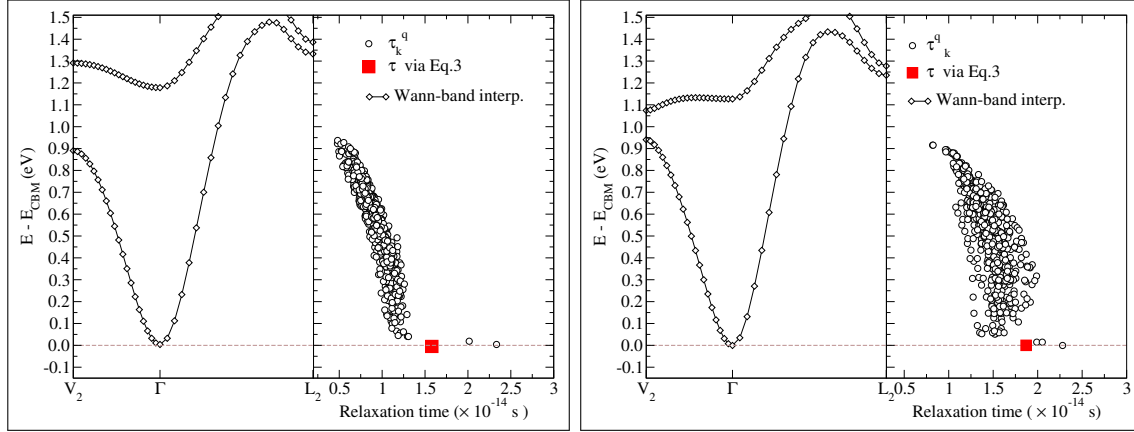
Les propriétés thermoélectriques des alliages CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub> ont été étudiées en fonction de la température, atteignant 1600 K pour CdSbS<sub>3</sub> et 1200 K pour CdSbSe<sub>3</sub>. Les coefficients de Seebeck ( $S$ ), les conductivités électriques ( $\sigma$ ) et thermiques électroniques ( $\kappa_e$ ), ainsi que les facteurs de mérite ( $ZT$ ) ont été déterminés à l'aide du code BoltzTraP [18], basé sur la théorie de transport de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation constant.

L'amélioration du facteur de mérite, défini par l'équation  $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_l + \kappa_e}$ , est d'une grande importance technologique. En effet,  $ZT$  est proportionnel au pouvoir thermoélectrique d'un matériau, c'est-à-dire à sa capacité à convertir la chaleur en électricité. La valeur de  $ZT$  dépend de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) et de la conductivité thermique électronique ( $\kappa_e$ ), qui sont généralement anticorrélées. La conception de matériaux présentant un  $ZT$  élevé s'avère complexe et requiert une approche minutieuse.

#### 5.3.6.1 Coefficient de Seebeck

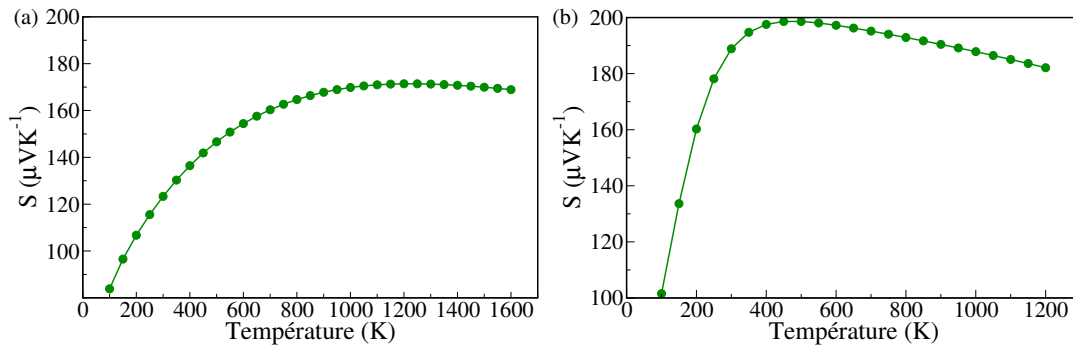
Le calcul a été réalisé par la théorie semi-classique de Boltzmann. Dans cette approximation, le coefficient Seebeck,  $S$ , peut être calculé indépendamment du temps de relaxation,  $\tau$ , alors que la conductivité électrique  $\sigma$  et la conductivité thermique électronique,  $\kappa_e$ , sous la forme du rapport  $\sigma/\tau$  et  $\kappa_e/\tau$ , où  $\tau$  est le temps de relaxation utilisé dans ces calculs est  $\tau = 1.58 \times 10^{-14} \text{ s}$  ( $1.87 \times 10^{-14} \text{ s}$ ), calculé à partir de la mobilité des porteurs à l'aide de l'équation 5.16. La figure 5.11 présente le panneau de gauche, représentant la bande de conduction minimale (CBM), obtenue à partir de la fonction de Wannier localisée maximale de l'électron, et tracée selon les lignes de haute symétrie  $V_2\Gamma L_2$ . Le panneau de droite, c'est le temps de relaxation  $\tau_k^q$  calculé à partir des éléments de matrice électron-phonon interpolés en utilisant l'approche phonon-Wannier, voir [184],

(cercles ouverts) et  $\tau$  calculé à partir de l'équation 5.16 (carré fermé) pour  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ .



**Figure 5.11:** Le panneau de gauche présente le minimum de la bande de conduction (CBM) et le panneau de droite montre les temps de relaxation spécifiques pour les composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ .

Le coefficient de Seebeck  $S$  (appelé aussi pouvoir thermoélectrique) des composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$  non dopés est représenté par la figure 5.12(a,b) pour des températures variant de 100 à 1600 K et de 100 à 1200 K, respectivement. Les deux ont des coefficients Seebeck positifs, ce qui implique que ces composés sont des semi-conducteurs de type p où les trous sont les porteurs majoritaires. De plus, les valeurs du coefficient Seebeck augmentent avec la température jusqu'à une valeur maximale de  $171 \mu\text{VK}^{-1}$  et  $198 \mu\text{VK}^{-1}$  à la température de 1250 K et 500 K, respectivement. Cette augmentation est due à une faible concentration de porteurs de charge et à haute température. Elle diminue en raison de l'augmentation des électrons excités thermiquement. De plus, nous constatons que le remplacement de l'atome S par Se affecte la densité d'états autour de l'énergie de Fermi, ce qui se traduit par une différence d'énergie réduite au niveau du bord de la bande de valence, contribuant à des coefficients Seebeck améliorés.

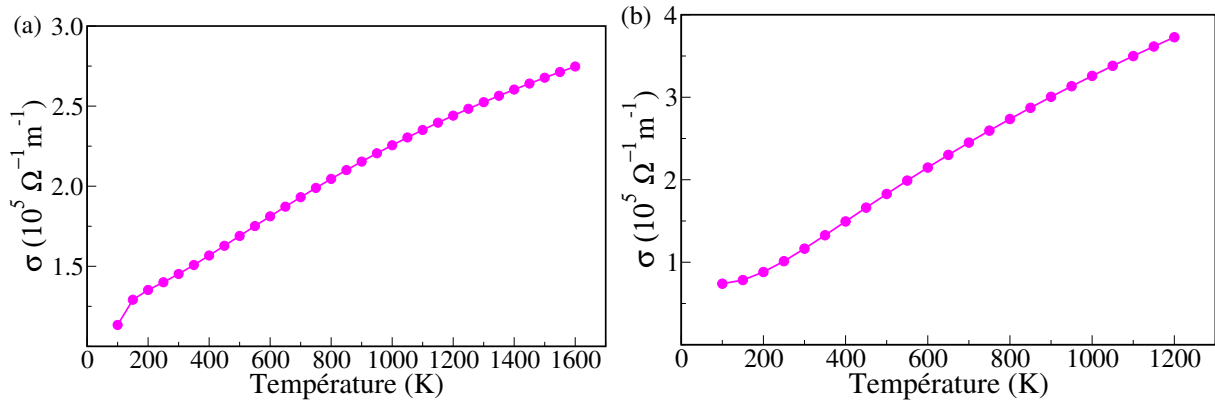


**Figure 5.12:** Variation du coefficient de Seebeck des composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$  en fonction de la température.

En outre, il est observé que la substitution de l'atome S par Se modifie la densité d'états autour de l'énergie de Fermi, entraînant une diminution de l'écart d'énergie au niveau du bord de la bande de valence, ce qui améliore les coefficients Seebeck.

### 5.3.6.2 Conductivité électrique

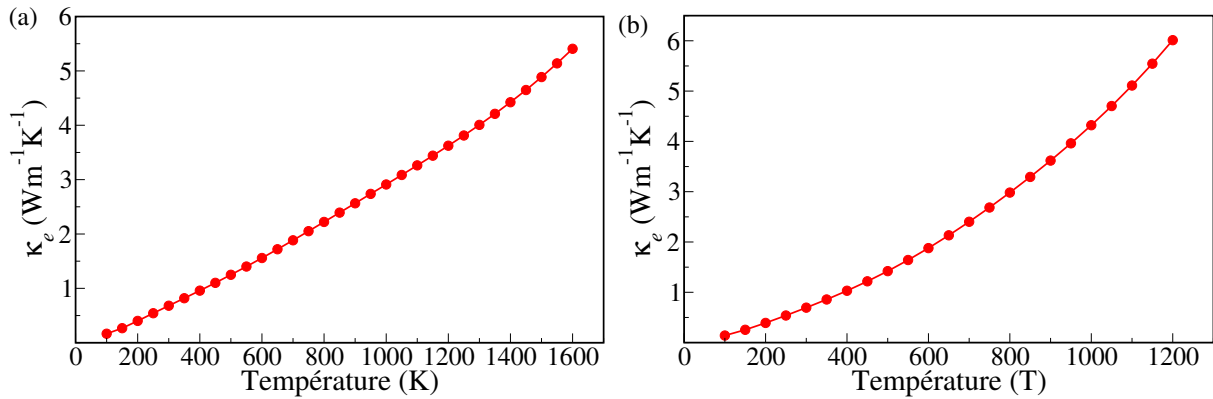
Les figures 5.13(a,b) illustrent l'évolution de la conductivité électrique ( $\sigma$ ). On observe une augmentation significative de  $\sigma$  avec la température dans les intervalles 100-1200 K et 100-1600 K pour les composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ . Cette variation est principalement liée à une localisation accrue de la bande de valence autour du niveau de Fermi (voir figure 5.5). Un comportement de type semi-conducteur de  $\sigma(T)$  a été constaté pour l'ensemble de la plage de températures étudiée dans les deux matériaux. Les dépendances de  $\sigma$  en fonction de la température sont bien décrites par des fonctions linéaires du type  $\sigma(T) = \sigma_0 + (\partial\sigma/\partial T)T$ . Cela conduit à des performances thermoélectriques améliorées des deux matériaux aux températures respectives de 1400 et 850.



**Figure 5.13:** Conductivité électrique en fonction de la température des composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ .

### 5.3.6.3 Conductivité thermique électronique

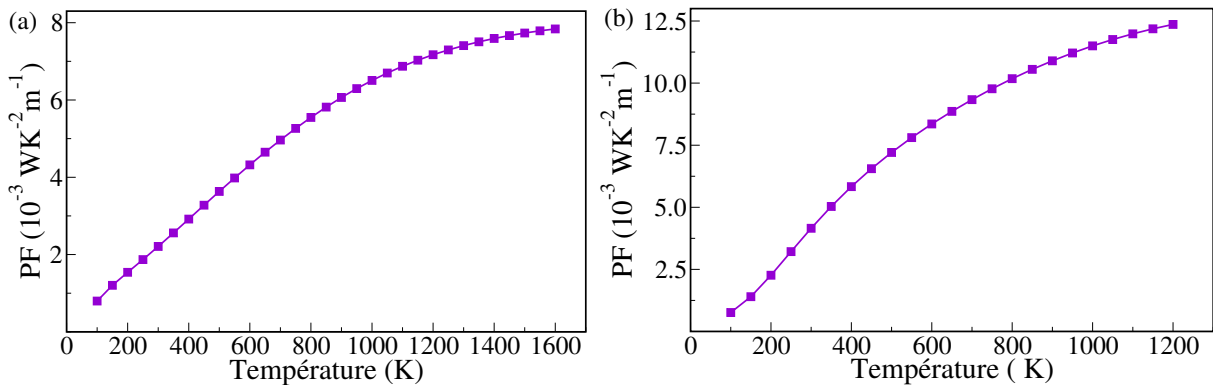
La conductivité thermique ( $\kappa$ ) est définie comme la somme des contributions électroniques ( $\kappa_e$ ) et de réseaux ( $\kappa_l$ ). On rappelle que le code BoltzTraP ne calcule que la contribution électronique. La dépendance de la conductivité thermique électronique à la température pour les matériaux étudiés est illustrée sur la figure 5.14(a,b) à 1200 K, la conductivité  $\kappa_e$  est égale à ( $3.7 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et ( $6 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour les composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$  respectivement. Elle augmente linéairement avec la température en raison de l'augmentation du nombre de porteurs de charge.



**Figure 5.14:** Variation de la conductivité thermique électronique en fonction de la température pour les composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ .

### 5.3.6.4 Facteur de puissance

La figure 5.15(a,b) représente la variation du facteur de puissance ( $S^2\sigma$ ) en fonction de la température pour  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ . L'augmentation simultanée de  $\sigma$  et de  $S$  conduit à l'amélioration du facteur de puissance. Le facteur de puissance est supérieur à  $3.5 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  pour  $\text{CdSbS}_3$  et  $2 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  pour  $\text{CdSbSe}_3$  à 300 K, et il atteint  $6 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  pour  $\text{CdSbS}_3$  et  $3 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  pour  $\text{CdSbSe}_3$  à 400 K. Comparé à d'autres thermoélectriques de pointe, les facteurs de puissance obtenus dans les deux composés sont bien supérieurs à ceux trouvés dans d'autres thermoélectriques à conductivité thermique globale intrinsèquement faible, il atteint  $\sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  à 300 K. Cette caractéristique tire parti des coefficients de Seebeck optimisés et de l'amélioration de la conductivité électrique. Un facteur de puissance élevé est une mesure supplémentaire de l'efficacité des matériaux thermoélectriques.



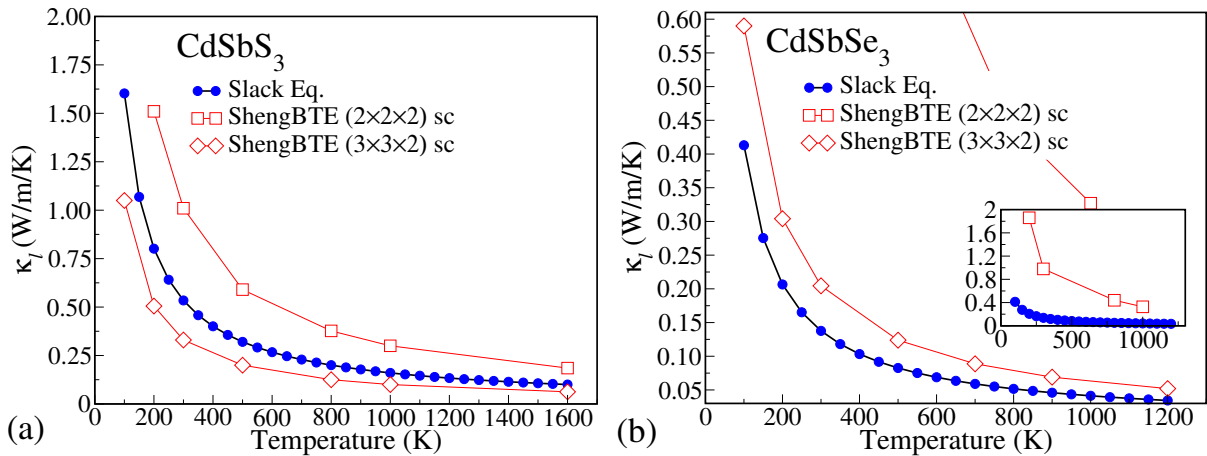
**Figure 5.15:** Variation du facteur de puissance en fonction de la température pour les composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ .

### 5.3.6.5 Conductivité thermique du réseau

Pour déterminer la conductivité thermique totale, on commence par calculer la conductivité thermique du réseau ( $\kappa_l$ ) en utilisant l'équation de Slack [20,193], exprimée comme suit :

$$\kappa_l = \frac{AM_a\delta.n^{1/3}\theta_D^3}{\gamma^2 T} \quad (5.17)$$

Où,  $\gamma$  est le paramètre de Grüneisen acoustique (sans dimension),  $A$  est donné par la relation suivante :  $A = (2.4310^{-8})/(1 - (0.514 \gamma) + (0.228/\gamma^2))$  (en  $W.mol.g^{-1}.m^{-2}.K^{-3}$ ),  $M_a$  est la masse atomique moyenne (en  $g.mol^{-1}$ ),  $\delta^3$  est le volume par atome (en  $m^3$ ),  $n$  est le nombre d'atomes dans la maille primitive,  $\theta_D$  est la température de Debye acoustique (en K) et  $T$  est la température absolue (en K) [193]. La figure 5.16(a,b) montre la relation entre la conductivité thermique du réseau et la température.



**Figure 5.16:** La conductivité thermique du réseau en fonction de la température pour les composés  $CdSbS_3$  et  $CdSbSe_3$ . Des calculs ont été réalisés à partir des équations de Slack et de ShengBTE pour des supercellules de dimensions  $2 \times 2 \times 2$  et  $3 \times 3 \times 2$ .

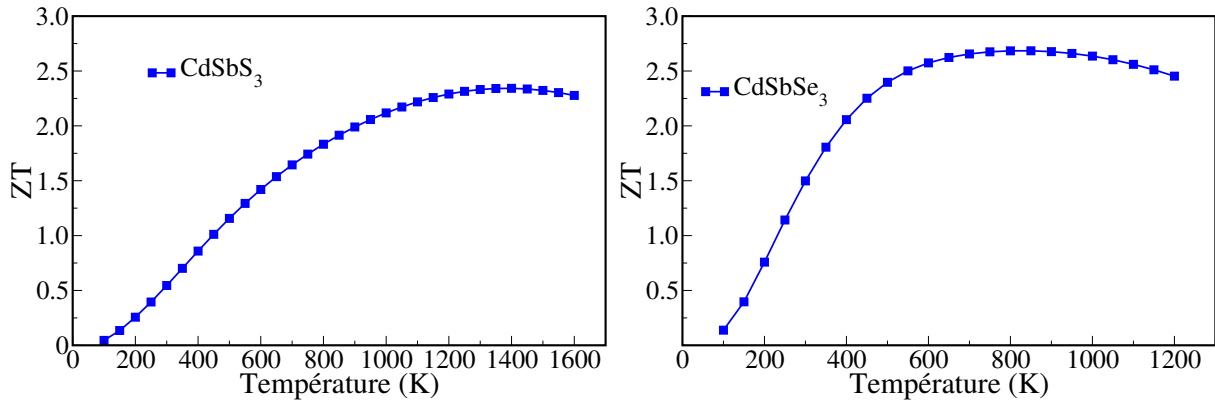
Plus intéressant, la conductivité thermique du réseau du composé  $CdSbS_3$  ( $CdSbSe_3$ ) est très faible, seulement  $0.53$  ( $0.13$ )  $Wm^{-1}K^{-1}$  à  $300$  K, où la valeur de  $0.137$   $Wm^{-1}K^{-1}$  pour  $CdSbSe_3$  est la plus faible de tous les autres matériaux 2D rapportés jusqu'à présent, à l'exception de  $1L-ZnPSe_3$  qui atteint  $0.129$   $Wm^{-1}K^{-1}$ , soit environ  $0.13$   $Wm^{-1}K^{-1}$  [183]. La courbe de conductivité thermique du réseau du  $CdSbSe_3$  reste inférieure à celle du  $CdSbS_3$  sur toute la gamme de températures étudiée.

D'après l'équation 5.17, la valeur de la conductivité thermique du réseau est reflétée par la valeur de la température de Debye ( $\theta_D$ ). La valeur de la température de Debye de  $CdSbSe_3$  est de  $118.6$  K, soit environ la moitié de celle de  $CdSbS_3$  ( $209.1$  K) (illustré à le tableau 5.6). De plus, la conductivité thermique du réseau diminue progressivement avec l'augmentation

de la température et est presque inversement proportionnelle à la température, c'est-à-dire  $\kappa_l \sim T^{-1}$ . Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation de la diffusion intrinsèque phonon-phonon avec l'augmentation de  $T$  et révèle que la diffusion d'Umklapp domine le processus de transport de phonons. De plus, la conductivité thermique du réseau à température ambiante est réduite d'environ 70 % lorsque l'on passe de  $\text{CdSbS}_3$  à  $\text{CdSbSe}_3$ . La conductivité thermique du réseau,  $\kappa_l$ , de  $\text{CdSbS}_3$  atteint  $0.11 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  à 1400 K et atteint  $0.048 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  à 850 K par rapport à  $\text{CdSbSe}_3$ . En comparaison avec les  $1.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de type p [194],  $1.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  de  $\text{PbTe}$  [195],  $2.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  de  $\text{MoSe}_2$  de type bloc [196],  $1\text{-}4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  de  $\text{WSe}_2$  et  $\text{SnSe}$  ( $0.62 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) [20], la conductivité thermique du réseau de  $\text{CdSbS}_3$  ( $\text{CdSbSe}_3$ ) est bien inférieure à celle des matériaux thermoélectriques bien connus.

### 5.3.6.6 Figure de mérite ZT

Nous pouvons finalement évaluer la performance thermoélectrique des matériaux  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$  en calculant le facteur de mérite  $ZT$ . grâce aux valeurs optimales du facteur de puissance ( $S^2\sigma$ ) et à la faible conductivité thermique ( $\kappa_l$ ), ces matériaux présentent de meilleures performances thermoélectriques. Comme le montre la figure 5.17.



**Figure 5.17:** Évolution de la figure de mérite en fonction de la température pour les composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ .

La valeur de  $ZT$  obtenue pour l'alliage  $\text{CdSbSe}_3$  est plus grande que celle de  $\text{CdSbS}_3$ . Le  $ZT$  de  $\text{CdSbS}_3$  à 1400 K atteint une valeur maximale de 2.34. De plus, le  $ZT$  de  $\text{CdSbSe}_3$ , au-dessus de 300 K, est supérieur à l'unité et atteint une valeur maximale exceptionnelle de 2.68 à 850 K, ce qui est significativement plus élevé que celui des matériaux thermoélectriques de pointe et comparable aux matériaux thermoélectriques à l'échelle nanométrique récemment rapportés et prometteurs (0.025, 0.45 et 0.63 pour les nanofeuillets de  $\text{SnSe}$ , le  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  monocouche et les nanofilms de tellure) [197–199], différents types de nanostructures tels que les nanofils de  $\text{Si}$  ( $\approx 1$ ) [200], les superlattices  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (2.4) [201], le

SnSe en vrac ( $2.6 \pm 0.3$ ) [12] et le SnSe allié au Ge à l'échelle microscopique ( $\approx 2.1$ ) [202]. Ces résultats indiquent que les composés CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub> constituent un bon choix pour les matériaux thermoélectriques. Nos résultats sont cohérents avec des découvertes antérieures selon lesquelles l'augmentation de la bande interdite déplace le pic ZT vers une température plus élevée [203–205].

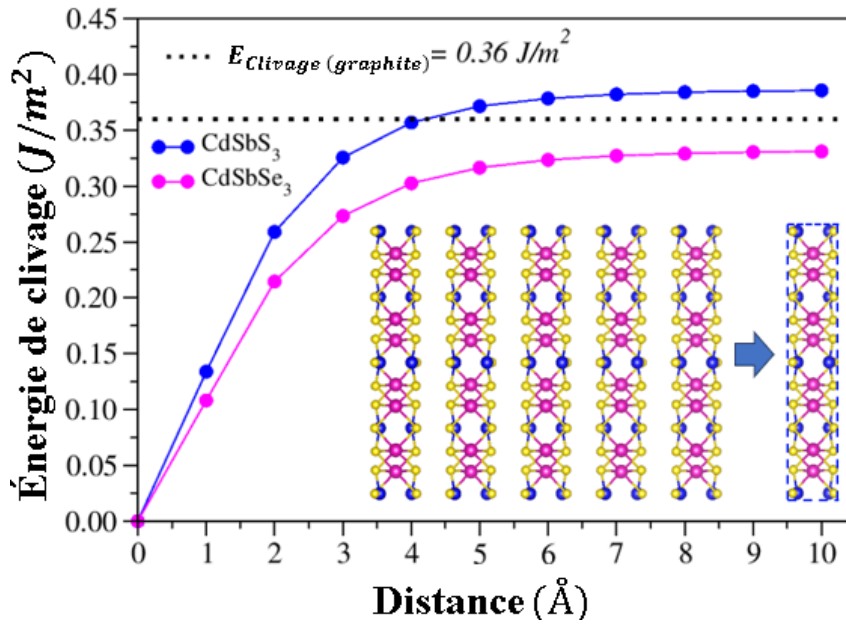
## 5.4 Matériaux monocouches CdSbX<sub>3</sub> (X=S et Se)

### 5.4.1 Énergie de clivage

Afin de déterminer la possibilité de produire du 1Couche-CdSbS<sub>3</sub> (1L-CdSbS<sub>3</sub>) (ou du 1Couche-CdSbSe<sub>3</sub> (1L-CdSbSe<sub>3</sub>)) à partir de son cristal en vrac en utilisant la méthode d'exfoliation mécanique, nous calculons l'énergie de clivage ( $E_{clivage}$ ).  $E_{clivage}$  pour CdSbSe<sub>3</sub> (ou CdSbS<sub>3</sub>) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$E_{clivage} = E_{1L} + E_{5L} - E_{6L} \quad (5.18)$$

où  $E_{1L}$ ,  $E_{5L}$  et  $E_{6L}$  représentent les énergies totales du 1L-CdSbS<sub>3</sub> (ou 1L-CdSbSe<sub>3</sub>), du système à cinq couches (5L) après exfoliation et du système à six couches (6L) avant exfoliation, respectivement. Il est à noter que la plaque 6L est considérée comme un modèle pour le matériau en vrac. En fonction de la distance de séparation, les énergies de clivage résultantes de CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub> sont représentées sur la figure 5.18. Les énergies de clivage augmentent progressivement avec l'augmentation de la distance de séparation jusqu'à atteindre une saturation d'environ  $0.38 \text{ Jm}^{-2}$  et  $0.33 \text{ Jm}^{-2}$  pour les feuilles de CdSbS<sub>3</sub> et CdSbSe<sub>3</sub>, respectivement. Il est intéressant de noter que la valeur  $E_{clivage}$  de CdSbS<sub>3</sub> est très proche de la valeur  $E_{clivage}$  du graphite déterminée expérimentalement, qui est de  $0.36 \text{ Jm}^{-2}$  [206], et que la valeur  $E_{clivage}$  de CdSbSe<sub>3</sub> est inférieure à la valeur  $E_{clivage}$  du graphite déterminée expérimentalement. Cela pourrait indiquer qu'il est possible d'obtenir expérimentalement du CdSbS<sub>3</sub> (ou du CdSbSe<sub>3</sub>) à partir de leur matériau en vrac. De plus, cela suggère que ces matériaux ont une interaction vdW relativement faible.

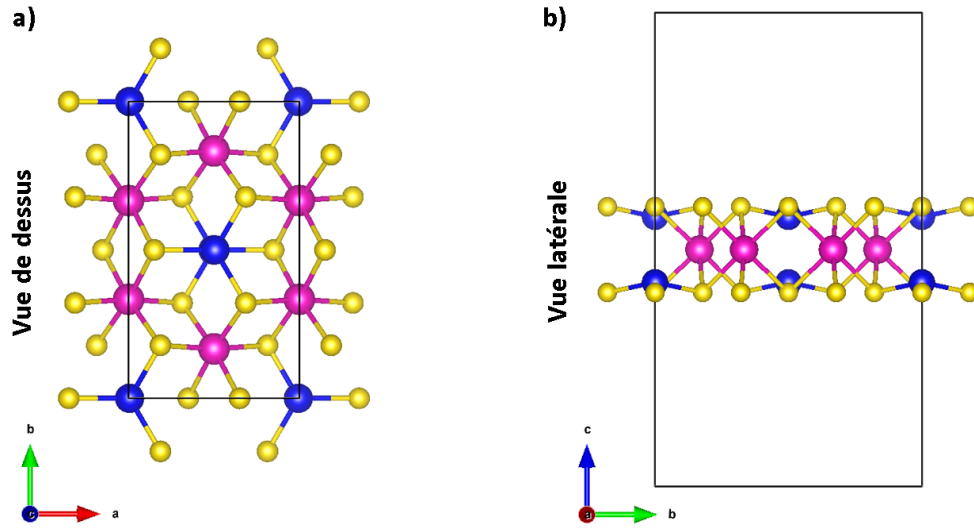


**Figure 5.18:** Variation de l'énergie de clivage en fonction de la distance de séparation entre une quintuple couche et une monocouche. L'exfoliation considérée est illustrée schématiquement dans l'encadré. La valeur expérimentale de l'énergie de clivage du graphène est également indiquée.

## 5.4.2 Propriétés structurales

### 5.4.2.1 Structure cristalline optimisée

Le CdSbS<sub>3</sub> et le CdSbSe<sub>3</sub> sont tous deux des cristaux massifs à structure feuilletée empilée. Comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre, le CdSbS<sub>3</sub> et le CdSbSe<sub>3</sub> sont monocliniques avec le groupe d'espace C2/m. Cependant, lorsque le nombre de couches se réduit à une, c'est-à-dire 1L-CdSbS<sub>3</sub> et 1L-CdSbSe<sub>3</sub>, les deux ont la même maille conventionnelle. Les vues de dessus et latérale de la structure entièrement optimisée du 1L-CdSbS<sub>3</sub> ou du 1L-CdSbSe<sub>3</sub> sont présentées sur la figure 5.19. Dans chaque couche, il y a deux sous-couches d'atomes de chalcogène. Entre celles-ci se trouvent des atomes de Cd à coordination octaédrique et des paires d'atomes de Sb. Les constantes de réseau du 1L-CdSbS<sub>3</sub> et du 1L-CdSbSe<sub>3</sub> sont déterminées comme étant  $a = 6.552$  et  $6.844$  Å, respectivement.



**Figure 5.19:** Vues de dessus et latérale de 1L-CdSbS<sub>3</sub> ou 1L-CdSbSe<sub>3</sub>. Les sphères magenta, bleu et jaune représentent respectivement les atomes de Cd, Sb et S (ou Se). La ligne noire continue délimite la maille primitive hexagonale.

### 5.4.3 Propriétés mécaniques

La connaissance des propriétés élastiques des matériaux 2D est essentielle pour comprendre leur stabilité mécanique. Dans le cas d'une monocouche 2D à réseau hexagonal, il existe deux constantes élastiques du second ordre indépendantes et non nulles,  $c_{11}$  et  $c_{12}$ . Par conséquent, les constantes élastiques du 1L-CdSbS<sub>3</sub> (1L-CdSbSe<sub>3</sub>) sont calculées comme étant  $c_{11} = 49 \text{ N m}^{-1}$  et  $c_{12} = 17 \text{ N m}^{-1}$  ( $c_{11} = 44 \text{ N m}^{-1}$  et  $c_{12} = 14 \text{ N m}^{-1}$ ). Les conditions de stabilité mécanique correspondantes pour 1L-CdSbS<sub>3</sub> et 1L-CdSbSe<sub>3</sub> sont

$$C_{11} > 0, \quad (5.19)$$

$$C_{11} - C_{12} > 0. \quad (5.20)$$

indiquant que 1L-CdSbS<sub>3</sub> et 1L-CdSbSe<sub>3</sub> sont mécaniquement stables. Pour une discussion plus approfondie des propriétés mécaniques de ces matériaux, nous évaluons le module de Young dans le plan et le coefficient de Poisson, respectivement.

$$Y_s = (C_{11}^2 - C_{12}^2) / C_{11} \quad (5.21)$$

$$\nu = C_{12} / C_{11} \quad (5.22)$$

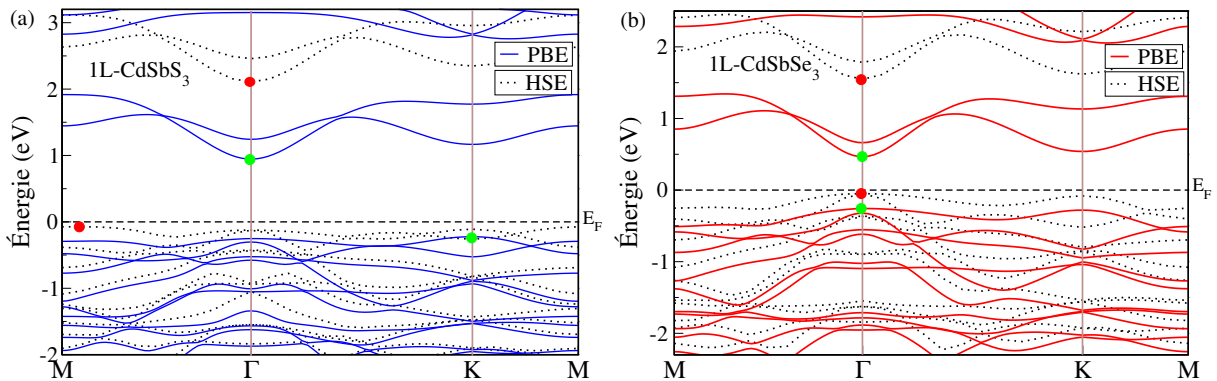
Pour 1L-CdSbS<sub>3</sub> (1L-CdSbSe<sub>3</sub>), nous avons obtenu  $Y_s = 44 \text{ N m}^{-1}$  et  $\nu = 0.341$  ( $Y_s = 39 \text{ N m}^{-1}$  et  $\nu = 0.336$ ).

## 5.4.4 Propriétés électroniques

### 5.4.4.1 Structures de bandes

La figure 5.20(a,b) présente les structures de bandes électroniques de 1L-CdSbS<sub>3</sub> et 1L-CdSbSe<sub>3</sub>. Dans l'ensemble, les structures électroniques sont similaires l'une à l'autre. Le 1L-CdSbS<sub>3</sub> est un semi-conducteur à gap indirect, plaçant le maximum de la bande de valence (VBM) au point K et le minimum de la bande de conduction (CBM) au point  $\Gamma$ . Le 1L-CdSbSe<sub>3</sub> est un semi-conducteur à gap direct, plaçant à la fois le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) au point  $\Gamma$ . Les gaps de bande indirects et directs du 1L-CdSbS<sub>3</sub> et du 1L-CdSbSe<sub>3</sub> calculés à l'aide de la fonctionnelle PBE [133] sont respectivement de 1.1691 et 0.7227 eV. Pour une structure électronique plus précise, nous effectuons également le calcul HSE06 [135], qui fournit des gaps de bande plus importants de 2.18 et 1.595 eV pour 1L-CdSbS<sub>3</sub> et 1L-CdSbSe<sub>3</sub>, respectivement.

Les structures électroniques calculées par les fonctionnelles PBE et HSE06 montrent des tendances différentes en termes de gap de bande pour le 1L-CdSbS<sub>3</sub>, mais des tendances similaires pour le 1L-CdSbSe<sub>3</sub>. Plus précisément, les calculs PBE indiquent que le 1L-CdSbS<sub>3</sub> est un semi-conducteur à gap indirect du point K vers le point  $\Gamma$ , tandis que les calculs HSE06 montrent qu'il s'agit d'un semi-conducteur à gap indirect près du point M vers le point  $\Gamma$ . En revanche, les calculs PBE et HSE06 suggèrent tous deux que le 1L-CdSbSe<sub>3</sub> est un semi-conducteur à gap direct au point  $\Gamma$ .



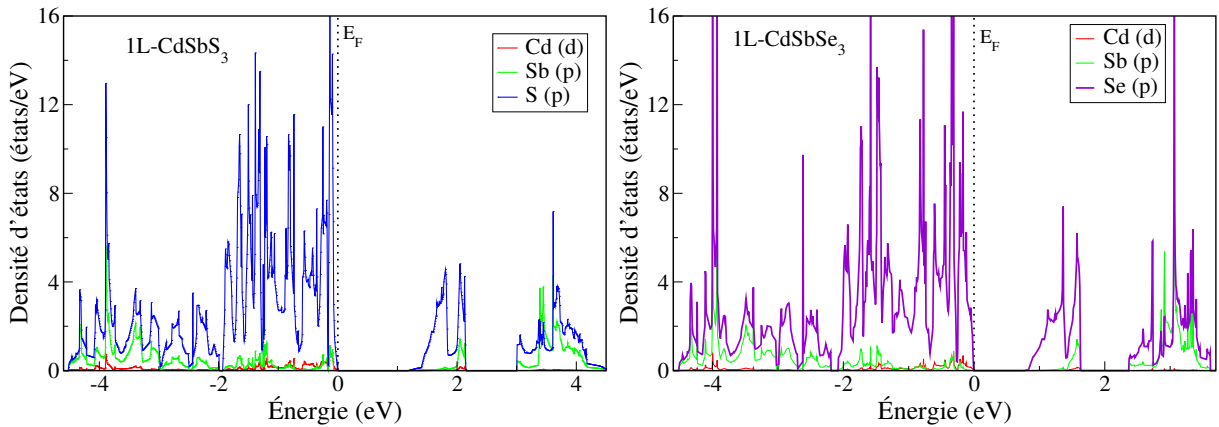
**Figure 5.20:** Structures de bandes électroniques de 1L-CdSbS<sub>3</sub> et 1L-CdSbSe<sub>3</sub>. Les calculs des structures de bandes sont réalisés en utilisant les fonctionnels PBE (lignes bleues ou rouges) et HSE06 (lignes pointillées noires).

Structures de bandes électroniques de 1L-CdSbS<sub>3</sub> et 1L-CdSbSe<sub>3</sub> basées sur PBE

(lignes bleues ou rouges) et HSE06 (lignes pointillées noires).

#### 5.4.4.2 Densités d'états

La densité d'états partielle (PDOS) permet de connaître la contribution des différents états aux bandes de valence et de conduction. La figure 5.21 (a,b) montre la densité d'états partielle des composés 1L-CdSbS<sub>3</sub> et 1L-CdSbSe<sub>3</sub>, incluant les orbitales d, p et p des atomes Cd, Sb et S (Se), respectivement. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ), indiquée par des lignes pointillées, est prise comme énergie de référence. On peut voir que le maximum de bande de valence (VBM) est principalement dominé par les états p de l'atome S (Se). Les états p sont entièrement occupés et présentent des pics nets d'états localisés, avec un mélange d'états p pour l'atome Sb et un léger mélange d'états d pour l'atome Cd. Alors que le minimum de bande de conduction (CBM) est principalement dominé par les états p (S ou Se).



**Figure 5.21:** La densité d'états partielle de 1L-CdSbS<sub>3</sub> et 1L-CdSbSe<sub>3</sub>.

#### 5.4.5 Propriétés de transport électroniques

Dans ce calcul, la mobilité des porteurs est obtenue à l'aide de la théorie du potentiel de déformation (DP) proposée par Bardeen et Shockley [181]. Pour les matériaux 2D, l'expression analytique de la mobilité des porteurs limitée par les phonons acoustiques  $\mu_{2D}$  est donnée par :

$$\mu_{2D} = \frac{2e\hbar^3 C_{2D}}{3E_1^2 k_B T |m^*|^2} \quad (5.23)$$

Où  $m^*$  est la masse effective du porteur, elle est calculée par l'équation 5.14. Dans le cas 2D, le module d'étirement  $C_{2D}$  est défini par :

$$C_{2D} = (\partial^2 E / \partial \delta^2) / S_0 \quad (5.24)$$

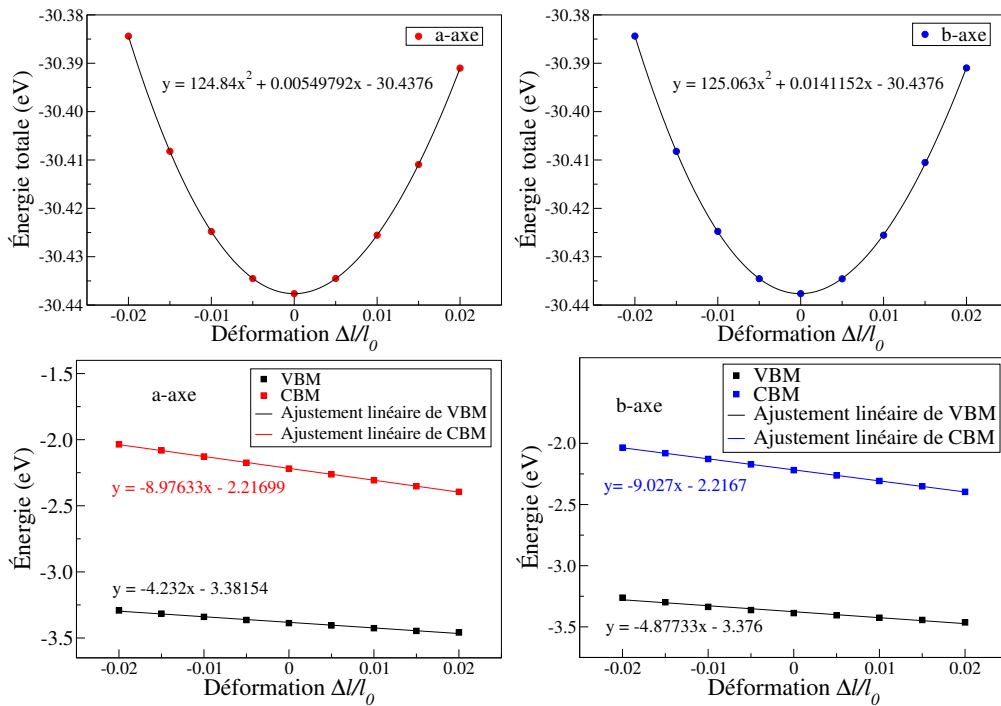
Où  $E$  et  $S_0$  sont respectivement l'énergie totale et la surface de la supercellule.  $\delta$  est donné par  $\Delta l / \Delta l_0$ , où  $l_0$  est la constante de réseau d'équilibre et  $\Delta l$  est la déformation du réseau par la contrainte uniaxiale. De plus,  $E_1$ , qui est défini par l'équation 5.15.

La constante DP indiquant un décalage du bord de la bande de valence ou de conduction induit par la contrainte uniaxiale. Cette méthode a été appliquée avec succès pour prédire la mobilité de matériaux 2D tels que le graphène [207], le MoS<sub>2</sub> 1L [208] et le phosphorène [209].

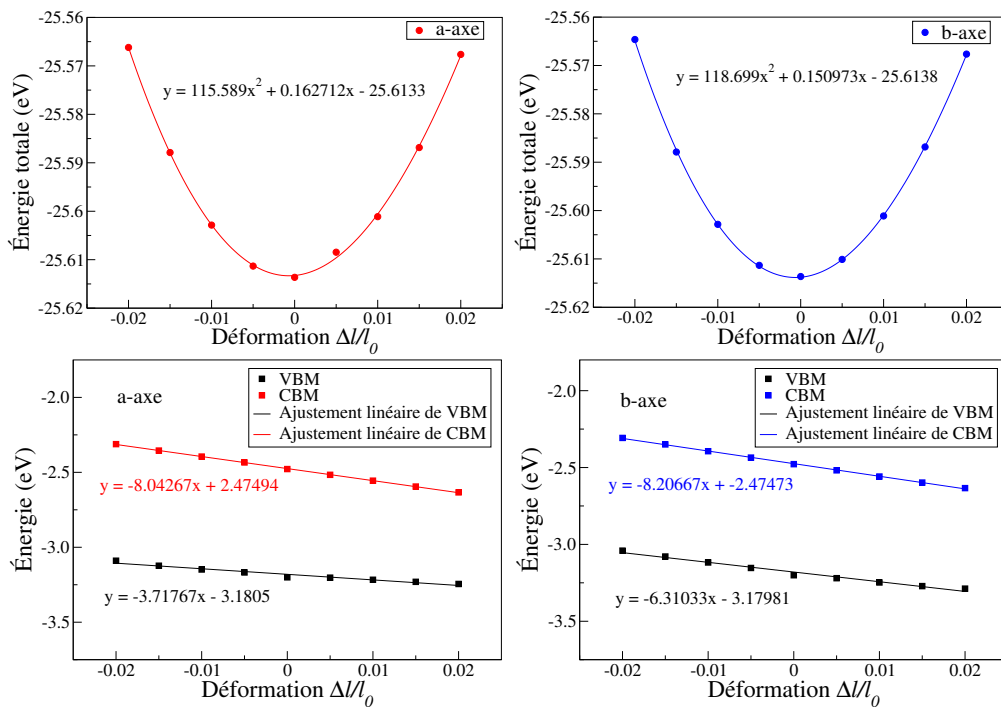
Pour explorer plus en détail les transports, nous évaluons les mobilités des porteurs d'électrons et de trous de 1L-CdSbS<sub>3</sub> et 1L-CdSbSe<sub>3</sub>. Pour l'évaluation de leurs mobilités, nous adoptons la théorie du potentiel de déformation (DP), qui nécessite trois paramètres : le module élastique  $C_{2D}$ , la constante de potentiel de déformation  $E_1$  et la masse effective du porteur  $m^*$ . Les  $C_{2D}$  de 1L-CdSbS<sub>3</sub> et 1L-CdSbSe<sub>3</sub> sont calculés à partir de la variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte uniaxiale le long de la direction a ou b sur les figures 5.22(a,b) et 5.23(a,b). Pour tenir compte de la contrainte le long de la direction a ou b. En conséquence, on constate que les deux courbes de l'énergie totale en fonction de la contrainte le long de l'axe a ou b sont presque identiques (voir figures 5.22(a,b) et 5.23(a,b)), c'est-à-dire qu'il n'y a qu'une infime différence de  $C_{2D}$  entre les axes a et b.

Pour calculer la constante de potentiel de déformation  $E_1$ , les positions VBM (CBM) de 1L-CdSbS<sub>3</sub> et 1L-CdSbSe<sub>3</sub> par rapport au niveau du vide en fonction de la contrainte uniaxiale le long des directions a et b sont représentées sur les figures 5.22(c,d) et 5.23(c,d), respectivement. Pour les deux systèmes, lorsque la contrainte uniaxiale est appliquée, CBM et VBM diminuent de façon monotone, quelle que soit la direction. Par la suite, les  $E_1$  obtenus par ajustement linéaire des données des figures 5.22(c,d) et 5.23(c,d) ne sont pas non plus très affectés par la direction.

Finalement, la masse effective  $m^*$  le long d'une direction dans l'espace des moments peut être déduite de la dérivée seconde de l'énergie de la bande de conduction ou de valence. Par conséquent, si ces trois paramètres sont préparés, la mobilité des porteurs (électrons ou trous) est calculée à partir de l'équation 5.23. Toutes les données pertinentes, y compris le temps de relaxation  $\tau = \mu_{2D} m^* / e$  à température ambiante, sont présentées dans le tableau 5.8.



**Figure 5.22:** L'énergie totale en fonction de la déformation uniaxiale de 1L-CdSbS<sub>3</sub> suivant les directions a et b. Effet de la contrainte uniaxiale sur les déplacements du maximum de valence (VBM) et du minimum de conduction (CBM) le long des directions a et b.



**Figure 5.23:** L'énergie totale en fonction de la déformation uniaxiale de 1L-CdSbSe<sub>3</sub> suivant les directions a et b. Effet de la contrainte uniaxiale sur les déplacements du maximum de valence (VBM) et du minimum de conduction (CBM) le long des directions a et b.

**Tableau 5.8:** Constante élastique bidimensionnelle ( $C_{2D}$  en  $J m^{-2}$ ), constante de déformation potentielle ( $E_1$  en eV), masse effective ( $m^*$  en  $m_e$ ), temps de relaxation ( $\tau$  en ps), type de porteur (électron 2D (e) ou trou (h)), et mobilité électronique bidimensionnelle ( $\mu_{2D}$  en  $cm^2V^{-1}s^{-1}$ ) dans les directions a et b pour le 1L-ZnPS<sub>3</sub> et le 1L-ZnPSe<sub>3</sub> à 300 K.

Systeme	type de porteur	$C_{2D}$	$E_1$	$m^*$ (M- $\Gamma$ -K)	$m^*$ ( $\Gamma$ -K-M)	$\tau$	$\mu_{2D}$
1L-CdSbS <sub>3</sub>	e (a-axis)	53.811	-8.976	0.241		0.022	162.69
	h (a-axis)	53.811	-4.232		-0.903	0.026	52.35
	e (b-axis)	53.907	-9.027	0.241		0.056	161.16
	h (b-axis)	53.907	-4.877		-0.903	0.020	39.48
1L-CdSbSe <sub>3</sub>	e (a-axis)	45.651	-8.042	0.158		0.035	399.16
	h (a-axis)	45.651	-3.717	-1.319		0.020	26.97
	e (b-axis)	46.880	-8.206	0.158		0.035	393.68
	h (b-axis)	46.880	-6.310	-1.319		0.0072	9.61

Pour 1L-CdSbS<sub>3</sub>, la mobilité des électrons ( $\sim 162 cm^2V^{-1}s^{-1}$ ) est environ trois fois plus élevée que la mobilité des trous ( $\sim 52 cm^2V^{-1}s^{-1}$ ), alors que pour 1L-CdSbSe<sub>3</sub>, la mobilité des électrons ( $\sim 399 cm^2V^{-1}s^{-1}$ ) et la mobilité des trous ( $\sim 26 cm^2V^{-1}s^{-1}$ ). Par conséquent, la mobilité des porteurs de 1L-CdSbSe<sub>3</sub> est meilleure que celle de 1L-CdSbS<sub>3</sub>, étant comparable ou même supérieure à celle d'autres semi-conducteurs 2D tels que 1L-MoS<sub>2</sub> ( $\sim 200 cm^2V^{-1}s^{-1}$ ) [210], la nanosfeuille de Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se ( $273 cm^2V^{-1}s^{-1}$ ) [190], le BN ( $\sim 487 cm^2V^{-1}s^{-1}$ ) et le BC<sub>2</sub>N ( $\sim 180 cm^2V^{-1}s^{-1}$ ) [189].

# Conclusion Générale

Dans le contexte de cette thèse, nous avons mené une étude sur les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermoélectriques des composés lamellaires  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ . Pour atteindre notre objectif, nous avons utilisé une approche de calcul ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en tenant compte d'une correction empirique de van der Waals (vdW). Dans le présent travail, nous utilisons le Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). À l'aide d'autres codes qui résolvent l'équation de transport de Boltzmann pour les électrons dans l'approximation du temps de relaxation constant, comme le code BOLTZTRAP, il est possible d'obtenir une propriété thermoélectrique (coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique électronique). Nous effectuons des calculs qui nous permettent de calculer une autre propriété clé pour les applications thermoélectriques, à savoir la contribution du réseau à la conductivité thermique, en utilisant l'équation de Slack. Nous utilisons ensuite les différences finies avec l'approche de la supercellule en espace réel pour obtenir la dynamique des phonons du système.

Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales qui définissent l'état fondamental des systèmes étudiés, notamment le paramètre de réseau calculé à l'équilibre, qui correspond bien aux données expérimentales et théoriques disponibles. Ensuite, nous avons examiné la stabilité thermodynamique des composés en calculant leurs énergies de cohésion.

De plus, les constantes élastiques indépendantes, ainsi que le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson, ont été examinés. Grâce aux constantes élastiques, nous avons montré que ces composites sont mécaniquement stables. L'analyse de la structure électronique indique que le caractère du maximum de la bande de valence provient principalement des états p des atomes S et Se. Nos résultats montrent que ces matériaux lamellaires ont un caractère semi-conducteur avec des gaps de bande étroits.

Concernant les mobilités moyennes, elles sont raisonnablement élevées pour les électrons et les trous pour  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ . Nous avons constaté qu'il existe une anisotropie considérable. Dans les directions du plan, la mobilité des électrons est supérieure

à celle de la mobilité hors plan (direction  $z$ ) dans les deux composés  $\text{CdSbS}_3$  et  $\text{CdSbSe}_3$ .

De plus, ce travail s'intéresse aux propriétés thermoélectriques. Ainsi, en combinant des calculs basés sur les premiers principes et la théorie du transport de Boltzmann semi-classique, nous discutons en détail de l'effet de la température sur les propriétés thermoélectriques telles que la mobilité des porteurs, la conductivité thermique, le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, le facteur de mérite et le facteur de puissance. Le coefficient de Seebeck des deux composés présente des valeurs positives, indiquant que les trous sont les porteurs majoritaires dans les deux composés. Les valeurs absolues de  $S$  plus élevées sont principalement dues à la dégénérescence de bande plus importante au sommet de la bande de valence. La conductivité thermique est extrêmement faible par rapport à celle des matériaux thermoélectriques de pointe, et à température ambiante, la conductivité thermique du réseau est estimée à  $0.53 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour  $\text{CdSbS}_3$  et à  $0.13 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour  $\text{CdSbSe}_3$ . Plus remarquable encore, le facteur de mérite thermoélectrique du  $\text{CdSbS}_3$  atteint 2.34 à 1400 K et 2.68 pour le  $\text{CdSbSe}_3$  à 850 K, ce qui constitue un record très élevé à cette température. De plus, leur facteur de mérite thermoélectrique dépasse l'unité au-dessus de la température ambiante. Le  $ZT$  plus important de  $\text{CdSbSe}_3$  provient principalement de son coefficient de Seebeck plus élevé et de sa faible conductivité thermique.

En résumé, les deux composés ont montré des applications thermoélectriques très prometteuses, leur facteur de mérite thermoélectrique dépassant l'unité au-dessus (ou en dessous) de la température ambiante. Notre recherche offre la possibilité d'explorer, ouvrant ainsi la porte à la création de dispositifs thermoélectriques de pointe, affichant des performances exceptionnelles.

# Bibliographie

- [1] Vladimir Leonov and RJM Vullers. Wearable thermoelectric generators for body-powered devices. *Journal of electronic materials*, 38 :1491–1498, 2009.
- [2] Francisco Suarez, Dishit P Parekh, Collin Ladd, Daryoosh Vashaee, Michael D Dickey, and Mehmet C Öztürk. Flexible thermoelectric generator using bulk legs and liquid metal interconnects for wearable electronics. *Applied energy*, 202 :736–745, 2017.
- [3] Lauryn L Baranowski, G Jeffrey Snyder, and Eric S Toberer. Concentrated solar thermoelectric generators. *Energy & Environmental Science*, 5(10) :9055–9067, 2012.
- [4] NR Kristiansen, GJ Snyder, HK Nielsen, and L Rosendahl. Waste heat recovery from a marine waste incinerator using a thermoelectric generator. *Journal of electronic materials*, 41 :1024–1029, 2012.
- [5] Wei He, Gan Zhang, Xingxing Zhang, Jie Ji, Guiqiang Li, and Xudong Zhao. Recent development and application of thermoelectric generator and cooler. *Applied Energy*, 143 :1–25, 2015.
- [6] Wenjie Xie, Xinfeng Tang, Yonggao Yan, Qingjie Zhang, and Terry M Tritt. Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun bisbte alloys. *Applied Physics Letters*, 94(10), 2009.
- [7] Duck-Young Chung, Tim Hogan, Paul Brazis, Melissa Rocci-Lane, Carl Kannewurf, Marina Bastea, Ctirad Uher, and Mercouri G Kanatzidis. Csbi4te6 : A high-performance thermoelectric material for low-temperature applications. *Science*, 287(5455) :1024–1027, 2000.
- [8] Bed Poudel, Qing Hao, Yi Ma, Yucheng Lan, Austin Minnich, Bo Yu, Xiao Yan, Dezhi Wang, Andrew Muto, Daryoosh Vashaee, et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *science*, 320(5876) :634–638, 2008.
- [9] Giri Joshi, Hohyun Lee, Yucheng Lan, Xiaowei Wang, Gaohua Zhu, Dezhi Wang, Ryan W Gould, Diana C Cuff, Ming Y Tang, Mildred S Dresselhaus, et al. Enhanc-

- ced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys. *Nano letters*, 8(12) :4670–4674, 2008.
- [10] AJ Minnich, H Lee, XW Wang, G Joshi, MS Dresselhaus, ZF Ren, G Chen, and D Vashaee. Modeling study of thermoelectric sige nanocomposites. *Physical Review B*, 80(15) :155327, 2009.
- [11] Yanzhong Pei, Jessica Lensch-Falk, Eric S Toberer, Douglas L Medlin, and G Jeffrey Snyder. High thermoelectric performance in pbte due to large nanoscale ag<sub>2</sub>te precipitates and la doping. *Advanced Functional Materials*, 21(2) :241–249, 2011.
- [12] Li-Dong Zhao, Shih-Han Lo, Yongsheng Zhang, Hui Sun, Gangjian Tan, Ctirad Uher, Christopher Wolverton, Vinayak P Dravid, and Mercouri G Kanatzidis. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in snse crystals. *nature*, 508(7496) :373–377, 2014.
- [13] Li-Dong Zhao, Gangjian Tan, Shiqiang Hao, Jiaqing He, Yanling Pei, Hang Chi, Heng Wang, Shengkai Gong, Huibin Xu, Vinayak P Dravid, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal snse. *Science*, 351(6269) :141–144, 2016.
- [14] Pai-Chun Wei, S Bhattacharya, J He, S Neeleshwar, R Podila, YY Chen, and AM Rao. The intrinsic thermal conductivity of snse. *Nature*, 539(7627) :E1–E2, 2016.
- [15] Jian He and Terry M Tritt. Advances in thermoelectric materials research : Looking back and moving forward. *Science*, 357(6358) :eaak9997, 2017.
- [16] Daniel Champier. Thermoelectric generators : A review of applications. *Energy conversion and management*, 140 :167–181, 2017.
- [17] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16) :11169, 1996.
- [18] Georg KH Madsen, Jesús Carrete, and Matthieu J Verstraete. Boltztrap2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients. *Computer Physics Communications*, 231 :140–145, 2018.
- [19] G. A. Slack. In H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, editors, *Solid State Physics : Advances in Research and Applications*, volume 34. Academic Press, New York, 1979.
- [20] Glen A Slack. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34(2) :321–335, 1973.

- [21] James R Chelikowsky and Steven G Louie. *Quantum theory of real materials*, volume 348. Springer Science & Business Media, 1996.
- [22] John M Ziman. *Electrons and phonons : the theory of transport phenomena in solids*. Oxford university press, 2001.
- [23] Colin Hurd. *The Hall effect in metals and alloys*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [24] MS Dresselhaus. Transport properties of solids. *Lecture Notes. In :-Solid State Physics-Part 1.)()*, 2001.
- [25] PB Allen. New method for solving boltzmann’s equation for electrons in metals. *Physical Review B*, 17(10) :3725, 1978.
- [26] Philip B Allen, Warren E Pickett, and Henry Krakauer. Anisotropic normal-state transport properties predicted and analyzed for high- $T_c$  oxide superconductors. *Physical Review B*, 37(13) :7482, 1988.
- [27] D. N. Mermin N. W. Ashcroft. *Solid state physics*, 1976.
- [28] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & sons, inc, 2005.
- [29] Brian K Ridley. *Quantum processes in semiconductors*. Clarendon, Oxford, UK, 1988.
- [30] BK Ridley. Polar-optical-phonon and electron-electron scattering in large-bandgap semiconductors. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(30) :6717, 1998.
- [31] DS Sanditov, AA Mashanov, and MD Darmaev. Propagation velocity of longitudinal and transverse acoustic waves and anharmonicity of lattice oscillations. *Technical Physics*, 54 :1398–1401, 2009.
- [32] Carl L Julian. Theory of heat conduction in rare-gas crystals. *Physical Review*, 137(1A) :A128, 1965.
- [33] Orson L Anderson. A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(7) :909–917, 1963.
- [34] XW Wang, H Lee, YC Lan, GH Zhu, G Joshi, DZ Wang, J Yang, AJ Muto, MY Tang, J Klatsky, et al. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy. *Applied Physics Letters*, 93(19), 2008.
- [35] David G Cahill, Susan K Watson, and Robert O Pohl. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Physical Review B*, 46(10) :6131, 1992.
- [36] Georg KH Madsen and David J Singh. Boltztrap. a code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175(1) :67–71, 2006.

- [37] Thomas Johann Seebeck. Magnetic polarization of metals and minerals. *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 265 :1822–1823, 1822.
- [38] Ann Peltier. *Phys. Chim*, 371, 1834.
- [39] Thomson. Mathematical and physical papers. 175, 1851.
- [40] Thomson. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, 91, 1851.
- [41] Roux-Briffaud Jonas. La thermoélectricité : Etude bibliographique. 91 :6, 2008.
- [42] Edmund Altenkirch. Über den nutzeffekt der thermosäule. *Physikalische Zeitschrift*, 10(560) :12, 1909.
- [43] Maria Telkes. The efficiency of thermoelectric generators. i. *Journal of Applied Physics*, 18(12) :1116–1127, 1947.
- [44] David Michael Rowe. *Thermoelectrics handbook : macro to nano*. CRC press, 2018.
- [45] Edwin H Hall et al. On a new action of the magnet on electric currents. *American Journal of Mathematics*, 2(3) :287–292, 1879.
- [46] Lidong Chen, Ruiheng Liu, and Xui Shi. *Thermoelectric materials and devices*. Elsevier, 2020.
- [47] History of thermoelectrics, northwest. 2021.
- [48] Abram Fedorovich Ioffe. *Semiconductor Thermoelements, And, Thermoelectric Cooling*. Infosearch, 1958.
- [49] MS Dresselhaus, Yu-Ming Lin, T Koga, SB Cronin, O Rabin, MR Black, G Dresselhaus, and TM Tritt. Semiconductors and semimetals : Recent trends in thermoelectric materials research iii. *TM Tritt (San Diego : Academic, 2001)*, page 1, 2001.
- [50] E. Altenkirsch. *E. Phys. Z.*, 12 :920, 1911.
- [51] Jin-cheng Zheng. Recent advances on thermoelectric materials. *Frontiers of Physics in China*, 3 :269–279, 2008.
- [52] G Jeffrey Snyder and Eric S Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, 7(2) :105–114, 2008.
- [53] Paz Vaqueiro and Anthony V Powell. Recent developments in nanostructured materials for high-performance thermoelectrics. *Journal of Materials Chemistry*, 20(43) :9577–9584, 2010.
- [54] J. Goldsmid. *Introduction to to Thermoelectricity*. PhD thesis, Springer, 2016.
- [55] HJ Goldsmid and JW Sharp. Estimation of the thermal band gap of a semiconductor from seebeck measurements. *Journal of electronic materials*, 28 :869–872, 1999.

- [56] Aaron D LaLonde, Yanzhong Pei, and G Jeffrey Snyder. Reevaluation of pbte 1- x i x as high performance n-type thermoelectric material. *Energy & Environmental Science*, 4(6) :2090–2096, 2011.
- [57] HJ Goldsmid. Recent trends in thermoelectric materials research i-semiconductors and semimetals-introduction. *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I*, 69 :1–24, 2001.
- [58] David J Singh. Theoretical and computational approaches for identifying and optimizing novel thermoelectric materials. In *Semiconductors and Semimetals*, volume 70, pages 125–177. Elsevier, 2001.
- [59] E. Rathore, R. Juneja, S. P. Culver, N. Minafra, A. K. Singh, W. G. Zeier, and K. Biswas. Origin of ultralow thermal conductivity in n-type cubic bulk agbis<sub>2</sub> : Soft ag vibrations and local structural distortion induced by the bi 6s<sup>2</sup> lone pair. *Chem. Mater.*, 31 :2106–2113, Mar 2019.
- [60] Cronin B Vining. An inconvenient truth about thermoelectrics. *Nature materials*, 8(2) :83–85, 2009.
- [61] Jiangtao Wei, Liangliang Yang, Zhe Ma, Peishuai Song, Mingliang Zhang, Jing Ma, Fuhua Yang, and Xiaodong Wang. Review of current high-zt thermoelectric materials. *Journal of Materials Science*, 55 :12642–12704, 2020.
- [62] Lyndon D Hicks and Mildred S Dresselhaus. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Physical review B*, 47(24) :16631, 1993.
- [63] Cheng Chang, Minghui Wu, Dongsheng He, Yanling Pei, Chao-Feng Wu, Xuefeng Wu, Hulei Yu, Fangyuan Zhu, Kedong Wang, Yue Chen, et al. 3d charge and 2d phonon transports leading to high out-of-plane zt in n-type snse crystals. *Science*, 360(6390) :778–783, 2018.
- [64] Bin Zhong, Yong Zhang, Weiqian Li, Zhenrui Chen, Jingying Cui, Wei Li, Yuandong Xie, Qing Hao, and Qinyu He. High superionic conduction arising from aligned large lamellae and large figure of merit in bulk cu<sub>1.94</sub>al<sub>0.02</sub>se. *Applied Physics Letters*, 105(12), 2014.
- [65] Meng Li, David L Cortie, Jixing Liu, Dehong Yu, Sheik Md Kazi Nazrul Islam, Lanling Zhao, David RG Mitchell, Richard A Mole, Michael B Cortie, Shixue Dou, et al. Ultra-high thermoelectric performance in graphene incorporated cu<sub>2</sub>se : Role of mismatching phonon modes. *Nano Energy*, 53 :993–1002, 2018.
- [66] Yixuan Wu, Zhiwei Chen, Pengfei Nan, Fen Xiong, Siqi Lin, Xinyue Zhang, Yue Chen, Lidong Chen, Binghui Ge, and Yanzhong Pei. Lattice strain advances thermoelectrics. *Joule*, 3(5) :1276–1288, 2019.

- [67] Lei Yang, Zhi-Gang Chen, Matthew S Dargusch, and Jin Zou. High performance thermoelectric materials : progress and their applications. *Advanced Energy Materials*, 8(6) :1701797, 2018.
- [68] Sheneve Z Butler, Shawna M Hollen, Linyou Cao, Yi Cui, Jay A Gupta, Humberto R Gutiérrez, Tony F Heinz, Seung Sae Hong, Jiaying Huang, Ariel F Ismach, et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS nano*, 7(4) :2898–2926, 2013.
- [69] Andre K Geim and Irina V Grigorieva. Van der waals heterostructures. *Nature*, 499(7459) :419–425, 2013.
- [70] Fengnian Xia, Han Wang, Di Xiao, Madan Dubey, and Ashwin Ramasubramaniam. Two-dimensional material nanophotonics. *Nature photonics*, 8(12) :899–907, 2014.
- [71] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, De-eng Jiang, Yanshui Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696) :666–669, 2004.
- [72] Philip Richard Wallace. The band theory of graphite. *Physical review*, 71(9) :622, 1947.
- [73] Kostya S Novoselov, Da Jiang, F Schedin, TJ Booth, VV Khotkevich, SV Morozov, and Andre K Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30) :10451–10453, 2005.
- [74] Mingsheng Xu, Tao Liang, Minmin Shi, and Hongzheng Chen. Graphene-like two-dimensional materials. *Chemical reviews*, 113(5) :3766–3798, 2013.
- [75] SV Morozov, KS Novoselov, MI Katsnelson, F Schedin, D Cunha Elias, John A Jaszczak, and AK Geim. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical review letters*, 100(1) :016602, 2008.
- [76] Wonbong Choi, Nitin Choudhary, Gang Hee Han, Juhong Park, Deji Akinwande, and Young Hee Lee. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, 20(3) :116–130, 2017.
- [77] Saptarshi Das, Hong-Yan Chen, Ashish Verma Penumatcha, and Joerg Appenzeller. High performance multilayer mos2 transistors with scandium contacts. *Nano letters*, 13(1) :100–105, 2013.
- [78] Cory R Dean, Andrea F Young, Inanc Meric, Chris Lee, Lei Wang, Sebastian Sorgenfrei, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Phillip Kim, Kenneth L Shepard, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, 5(10) :722–726, 2010.

- [79] Yuri M Zuev, Willy Chang, and Philip Kim. Thermoelectric and magnetothermoelectric transport measurements of graphene. *Physical review letters*, 102(9) :096807, 2009.
- [80] Xuemei Li, Jun Yin, Jianxin Zhou, Qin Wang, and Wanlin Guo. Exceptional high seebeck coefficient and gas-flow-induced voltage in multilayer graphene. *Applied Physics Letters*, 100(18), 2012.
- [81] Alexander A Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3) :902–907, 2008.
- [82] Clement Faugeras, Blaise Faugeras, Milan Orlita, Marek Potemski, Rahul R Nair, and AK Geim. Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry. *ACS nano*, 4(4) :1889–1892, 2010.
- [83] Weiwei Cai, Arden L Moore, Yanwu Zhu, Xuesong Li, Shanshan Chen, Li Shi, and Rodney S Ruoff. Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 10(5) :1645–1651, 2010.
- [84] Shanshan Chen, Qingzhi Wu, Columbia Mishra, Junyong Kang, Hengji Zhang, Kyeongjae Cho, Weiwei Cai, Alexander A Balandin, and Rodney S Ruoff. Thermal conductivity of isotopically modified graphene. *Nature materials*, 11(3) :203–207, 2012.
- [85] Hongyang Li, Hao Ying, Xiangping Chen, Denis L Nika, Alexandr I Cocemasov, Weiwei Cai, Alexander A Balandin, and Shanshan Chen. Thermal conductivity of twisted bilayer graphene. *Nanoscale*, 6(22) :13402–13408, 2014.
- [86] and et al. *The first-principles study on phononic thermal transport properties in two-dimensional materials and its applications in thermoelectric and thermal management*. PhD thesis, 2018.
- [87] Kedar Hippalgaonkar, Ying Wang, Yu Ye, Diana Y Qiu, Hanyu Zhu, Yuan Wang, Joel Moore, Steven G Louie, and Xiang Zhang. High thermoelectric power factor in two-dimensional crystals of  $\text{MoS}_2$ . *Physical Review B*, 95(11) :115407, 2017.
- [88] Morteza Kayyalha, Jesse Maassen, Mark Lundstrom, Li Shi, and Yong P Chen. Gate-tunable and thickness-dependent electronic and thermoelectric transport in few-layer  $\text{MoS}_2$ . *Journal of Applied Physics*, 120(13), 2016.
- [89] Satyaprakash Sahoo, Anand PS Gaur, Majid Ahmadi, Maxime J-F Guinel, and Ram S Katiyar. Temperature-dependent raman studies and thermal conductivity of few-layer  $\text{MoS}_2$ . *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(17) :9042–9047, 2013.

- [90] Rusen Yan, Jeffrey R Simpson, Simone Bertolazzi, Jacopo Brivio, Michael Watson, Xufei Wu, Andras Kis, Tengfei Luo, Angela R Hight Walker, and Huili Grace Xing. Thermal conductivity of monolayer molybdenum disulfide obtained from temperature-dependent raman spectroscopy. *ACS nano*, 8(1) :986–993, 2014.
- [91] Insun Jo, Michael Thompson Pettes, Eric Ou, Wei Wu, and Li Shi. Basal-plane thermal conductivity of few-layer molybdenum disulfide. *Applied Physics Letters*, 104(20), 2014.
- [92] Andrzej Taube, Jarosław Judek, Anna Łapinska, and Mariusz Zdrojek. Temperature-dependent thermal properties of supported mos2 monolayers. *ACS applied materials & interfaces*, 7(9) :5061–5065, 2015.
- [93] Appala Naidu Gandhi and Udo Schwingenschlögl. Thermal conductivity of bulk and monolayer mos2. *Europhysics Letters*, 113(3) :36002, 2016.
- [94] Bo Peng, Hao Zhang, Hezhu Shao, Yuchen Xu, Xiangchao Zhang, and Heyuan Zhu. Thermal conductivity of monolayer mos 2, mose 2, and ws 2 : interplay of mass effect, interatomic bonding and anharmonicity. *RSC advances*, 6(7) :5767–5773, 2016.
- [95] Xiaokun Gu and Ronggui Yang. Phonon transport in single-layer transition metal dichalcogenides : A first-principles study. *Applied Physics Letters*, 105(13), 2014.
- [96] Masaro Yoshida, Takahiko Iizuka, Yu Saito, Masaru Onga, Ryuji Suzuki, Yijin Zhang, Yoshihiro Iwasa, and Sunao Shimizu. Gate-optimized thermoelectric power factor in ultrathin wse2 single crystals. *Nano letters*, 16(3) :2061–2065, 2016.
- [97] Jiang Pu, Kaito Kanahashi, Nguyen Thanh Cuong, Chang-Hsiao Chen, Lain-Jong Li, Susumu Okada, Hiromichi Ohta, and Taishi Takenobu. Enhanced thermoelectric power in two-dimensional transition metal dichalcogenide monolayers. *Physical Review B*, 94(1) :014312, 2016.
- [98] Anastassios Mavrokefalos, Ngoc T Nguyen, Michael T Pettes, David C Johnson, and Li Shi. In-plane thermal conductivity of disordered layered wse2 and (w) x (wse2) y superlattice films. *Applied Physics Letters*, 91(17), 2007.
- [99] Payam Norouzzadeh and David J Singh. Thermal conductivity of single-layer wse2 by a stillinger–weber potential. *Nanotechnology*, 28(7) :075708, 2017.
- [100] Wu-Xing Zhou and Ke-Qiu Chen. First-principles determination of ultralow thermal conductivity of monolayer wse2. *Scientific reports*, 5(1) :15070, 2015.
- [101] Seon Jae Choi, Bum-Kyu Kim, Tae-Ho Lee, Yun Ho Kim, Zuanyi Li, Eric Pop, Ju-Jin Kim, Jong Hyun Song, and Myung-Ho Bae. Electrical and thermoelectric

- transport by variable range hopping in thin black phosphorus devices. *Nano letters*, 16(7) :3969–3975, 2016.
- [102] Ruixiang Fei, Alireza Faghaninia, Ryan Soklaski, Jia-An Yan, Cynthia Lo, and Li Yang. Enhanced thermoelectric efficiency via orthogonal electrical and thermal conductances in phosphorene. *Nano letters*, 14(11) :6393–6399, 2014.
- [103] Zhe Luo, Jesse Maassen, Yexin Deng, Yuchen Du, Richard P Garrelts, Mark S Lundstrom, Peide D Ye, and Xianfan Xu. Anisotropic in-plane thermal conductivity observed in few-layer black phosphorus. *Nature communications*, 6(1) :8572, 2015.
- [104] Sangwook Lee, Fan Yang, Joonki Suh, Sijie Yang, Yeonbae Lee, Guo Li, Hwan Sung Choe, Aslihan Suslu, Yabin Chen, Changhyun Ko, et al. Anisotropic in-plane thermal conductivity of black phosphorus nanoribbons at temperatures higher than 100 k. *Nature communications*, 6(1) :1–7, 2015.
- [105] Carmen C Mayorga-Martinez, Zdenek Sofer, David Sedmidubsky, Stepan Huber, Alex Yong Sheng Eng, and Martin Pumera. Layered metal thiophosphite materials : magnetic, electrochemical, and electronic properties. *ACS applied materials & interfaces*, 9(14) :12563–12573, 2017.
- [106] H Hahn and W Kligen. Über sulfid-und selenidphosphide des eisens, kobalts und nickels. *Naturwissenschaften*, 52 :494–494, 1965.
- [107] W Kligen, R Ott, and H Hahn. Über die darstellung und eigenschaften von hexathio-und hexaselenohypodiphosphaten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 396(3) :271–278, 1973.
- [108] ROLAND Diehl and C-D Carpentier. The crystal structure of chromium thiophosphate, crps4. *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 33(5) :1399–1404, 1977.
- [109] V Carteaux, D Brunet, G Ouvrard, and G Andre. Crystallographic, magnetic and electronic structures of a new layered ferromagnetic compound cr2ge2te6. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 7(1) :69, 1995.
- [110] G Ouvrard, E Sandre, and R Brec. Synthesis and crystal structure of a new layered phase : The chromium hexatellurosilicate cr2si2te6. *Journal of Solid State Chemistry*, 73(1) :27–32, 1988.
- [111] D. L. Clementi, E. ; Raimondi. Atomic screening constants from scf functions. *Chem. Phys.*, 11, 1963.
- [112] D. L. Clementi, E. ; Raimondi. Atomic screening constants from scf functions. *Chem. Phys.*, 4, 1967.

- [113] Hui Li, Shuangchen Ruan, and Yu-Jia Zeng. Intrinsic van der waals magnetic materials from bulk to the 2d limit : new frontiers of spintronics. *Advanced Materials*, 31(27) :1900065, 2019.
- [114] Xingxing Li, Xiaojun Wu, and Jinlong Yang. Half-metallicity in mnpse3 exfoliated nanosheet with carrier doping. *Journal of the American Chemical Society*, 136(31) :11065–11069, 2014.
- [115] Fengmei Wang, Tofik A Shifa, Peng Yu, Peng He, Yang Liu, Feng Wang, Zhenxing Wang, Xueying Zhan, Xiaoding Lou, Fan Xia, et al. New frontiers on van der waals layered metal phosphorous trichalcogenides. *Advanced Functional Materials*, 28(37) :1802151, 2018.
- [116] Eric Jacobsen and Richard Lyons. The sliding dft. *IEEE Signal Processing Magazine*, 20(2) :74–80, 2003.
- [117] Vladimir Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61 :126–148, 1930.
- [118] Walter Kohn. Nobel lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5) :1253, 1999.
- [119] E Schrödinger. E. quantization as an eigenvalue problem (translation of title). *Ann. Physik*, 79 :361–376, 1926.
- [120] Attila Szabo and Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [121] Fahima Arab. *Propriétés élastiques, électroniques et optiques des semiconducteurs ZnXP2 (X= Si, Ge) et YSiN2 (Y= Be, Mg) dans différentes phases structurales*. PhD thesis, 2018.
- [122] Max Born and J. Robert Oppenheimer. Über die quantentheorie der feldkomponenten. *Annalen der Physik*, 87(5) :457–484, 1927.
- [123] P Hohenberg and WJPR Kohn. Density functional theory (dft). *Phys. Rev*, 136(1964) :B864, 1964.
- [124] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [125] Marie Curie. Chapitre ii. etude ab-initio des propriétés physiques des composés binaires et ternaires à base de scandium : 25.(2000). *Étude ab-initio des propriétés physiques des composés binaires et ternaires à base de Scandium : 25.(2000)*, 2000.
- [126] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross. *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 1990.

- [127] Antonis N Andriotis. Lda exchange-energy functional. *Physical Review B*, 58(23) :15300, 1998.
- [128] Paul AM Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 26, pages 376–385. Cambridge University Press, 1930.
- [129] Ulf Von Barth and Lars Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 5(13) :1629, 1972.
- [130] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8) :1200–1211, 1980.
- [131] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical review B*, 23(10) :5048, 1981.
- [132] Gabriel Lantz. *Ultrafast electron dynamics in Mott materials*. PhD thesis, Paris 11, 2015.
- [133] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18) :3865, 1996.
- [134] John P Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23) :13244, 1992.
- [135] Jochen Heyd, Gustavo E Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, 118(18) :8207–8215, 2003.
- [136] Jiří Klimeš, David R Bowler, and Angelos Michaelides. Chemical accuracy for the van der waals density functional. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(2) :022201, 2009.
- [137] Max Dion, Henrik Rydberg, Elsebeth Schröder, David C Langreth, and Bengt I Lundqvist. Van der waals density functional for general geometries. *Physical review letters*, 92(24) :246401, 2004.
- [138] Kyuho Lee, Éamonn D Murray, Lingzhu Kong, Bengt I Lundqvist, and David C Langreth. Higher-accuracy van der waals density functional. *Physical Review B*, 82(8) :081101, 2010.
- [139] M Ferhat, B Bouhafs, A Zaoui, and H Aourag. First-principles study of structural and electronic properties of bsb. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(36) :7995, 1998.
- [140] F Bloch. Zum elektrischen widerstandsgesetz bei tiefen temperaturen. *Zeitschrift für Physik*, 59(3) :208–214, 1930.

- [141] GR Goldberg, AE Black, SA Jebb, TJ Cole, PR Murgatroyd, WA Coward, and AM Prentice. Critical evaluation of energy intake data using fundamental principles of energy physiology : 1. derivation of cut-off limits to identify under-recording. *European journal of clinical nutrition*, 45(12) :569–581, 1991.
- [142] David M. Ceperly and Benjamin J. Adler. Ground-state properties of charged bose liquids. *Physical Review Letters*, 45(7) :556–559, 1980.
- [143] Jorge Kohanoff. *Electronic structure calculations for solids and molecules : theory and computational methods*. Cambridge university press, 2006.
- [144] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 18(12) :5897–5902, 1978.
- [145] D.J. Chadi and L. Cohen. Electronic structure of diamond surfaces. *Physical Review B*, 8(23) :5747–5763, 1993.
- [146] U Von Barth and CD Gelatt. Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. *Physical Review B*, 21(6) :2222, 1980.
- [147] Robert P McEachran, CE Tull, and Maurice Cohen. Frozen core approximation for atoms and atomic ions. *Canadian Journal of Physics*, 46(23) :2675–2678, 1968.
- [148] N Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. ii. operators for fast iterative diagonalization. *Physical Review B*, 43(11) :8861, 1991.
- [149] Claudia Felser and Gerhard H Fecher. *Spintronics : from materials to devices*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [150] Jürgen Hafner. Ab-initio simulations of materials using vasp : Density-functional theory and beyond. *Journal of computational chemistry*, 29(13) :2044–2078, 2008.
- [151] Peter E Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24) :17953, 1994.
- [152] Georg Kresse and Daniel Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b*, 59(3) :1758, 1999.
- [153] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6) :3098, 1988.
- [154] Jiří Klimeš, David R Bowler, and Angelos Michaelides. Van der waals density functionals applied to solids. *Physical Review B*, 83(19) :195131, 2011.
- [155] Paolo Giannozzi, Oliviero Andreussi, Thomas Brumme, Oana Bunau, M Buongiorno Nardelli, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Matteo

- Cococcioni, et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of physics : Condensed matter*, 29(46) :465901, 2017.
- [156] Andrea Urru and Andrea Dal Corso. Density functional perturbation theory for lattice dynamics with fully relativistic ultrasoft pseudopotentials : The magnetic case. *Physical Review B*, 100(4) :045115, 2019.
- [157] Peter Scherpelz, Marco Govoni, Ikutaro Hamada, and Giulia Galli. Implementation and validation of fully relativistic gw calculations : spin-orbit coupling in molecules, nanocrystals, and solids. *Journal of chemical theory and computation*, 12(8) :3523–3544, 2016.
- [158] Martin Schlipf and François Gygi. Optimization algorithm for the generation of oncv pseudopotentials. *Computer Physics Communications*, 196 :36–44, 2015.
- [159] DR Hamann. Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials. *Physical Review B*, 88(8) :085117, 2013.
- [160] Francis Dominic Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9) :244–247, 1944.
- [161] F Boucher, M Evain, and R Brec. Second-order jahn—teller effect in cdps3 and znps3 demonstrated by a non-harmonic behaviour of cd<sup>2+</sup> and zn<sup>2+</sup> d10 ions. *Journal of alloys and compounds*, 215(1-2) :63–70, 1994.
- [162] Arsalan Hashemi, Hannu-Pekka Komsa, Martti Puska, and Arkady V Krasheninikov. Vibrational properties of metal phosphorus trichalcogenides from first-principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(48) :27207–27217, 2017.
- [163] Yuhong Li, Yang Liu, Yuyao Liu, Qiang Zhang, Ningning Su, Xiaofeng Liu, Jinlu Sun, Ningru Xiao, Hongwei Liu, and Yuqiang Li. Pressure-induced phase transition and electronic properties of cdpx3 (x= s and se) by first-principles calculation. *Journal of Materials Science*, 58(41) :16144–16159, 2023.
- [164] Abdul Shakoor, Fayyaz Hussain, Najmul Hassan, Abdul Majid, Muhammad Tariq Bhatti, and Hassan Siddique. A density functional theory study of raman modes of cadmium hexathiohypodiphosphate (cdps3). *Materials Science-Poland*, 33(2) :286–291, 2015.
- [165] C Calareso, Vincenzo Grasso, and Letteria Silipigni. The cadmium seleniophosphate (cdpse3) xps and xaes spectra. *Applied surface science*, 171(3-4) :306–313, 2001.
- [166] Jun Xu, Junjun Zhang, Wenjun Zhang, and Chun-Sing Lee. Interlayer nanoarchitectonics of two-dimensional transition-metal dichalcogenides nanosheets for energy

- storage and conversion applications. *Advanced Energy Materials*, 7(23) :1700571, 2017.
- [167] Andrew J Martinolich, Cheng-Wei Lee, I-Te Lu, Sarah C Bevilacqua, Molleigh B Preefer, Marco Bernardi, André Schleife, and Kimberly A See. Solid-state divalent ion conduction in znps<sub>3</sub>. *Chemistry of Materials*, 31(10) :3652–3661, 2019.
- [168] AA Musari and Peter Kratzer. Lattice dynamics, elastic, magnetic, thermodynamic and thermoelectric properties of the two-dimensional semiconductors mpse<sub>3</sub> (m= cd, fe and ni) : a first-principles study. *Materials Research Express*, 9(10) :106302, 2022.
- [169] Stefan Joergens and Albrecht Mewis. Die kristallstrukturen von hexachalcogeno-hypodiphosphaten des magnesiums und zinks. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 630(1) :51–57, 2004.
- [170] Félix Mouhat and François-Xavier Coudert. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical review B*, 90(22) :224104, 2014.
- [171] John Frederick Nye. *Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices*. Oxford university press, 1985.
- [172] Zhi-jian Wu, Er-jun Zhao, Hong-ping Xiang, Xian-feng Hao, Xiao-juan Liu, and Jian Meng. Crystal structures and elastic properties of superhard ir n<sub>2</sub> and ir n<sub>3</sub> from first principles. *Physical Review B*, 76(5) :054115, 2007.
- [173] Vei Wang, Nan Xu, Jin-Cheng Liu, Gang Tang, and Wen-Tong Geng. Vaspkit : A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using vasp code. *Computer Physics Communications*, 267 :108033, 2021.
- [174] MA Ali, MA Hadi, MM Hossain, SH Naqib, and AKMA Islam. Theoretical investigation of structural, elastic, and electronic properties of ternary boride moalb. *Physica status solidi (b)*, 254(7) :1700010, 2017.
- [175] Showkat H Mir, Prakash C Jha, Muhammed Shafiqul Islam, Amitava Banerjee, Wei Luo, Shweta D Dabhi, Prafulla K Jha, and Rajeev Ahuja. Static and dynamical properties of heavy actinide mononictides of lutetium. *Scientific reports*, 6(1) :29309, 2016.
- [176] HM Ledbetter. Poisson’s ratio for polycrystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34(4) :721–723, 1973.
- [177] Yoyo Hinuma, Giovanni Pizzi, Yu Kumagai, Fumiyasu Oba, and Isao Tanaka. Band structure diagram paths based on crystallography. *Computational Materials Science*, 128 :140–184, 2017.

- [178] Atsushi Togo and Isao Tanaka. Spglib : a software library for crystal symmetry search. *arXiv preprint arXiv :1808.01590*, 5, 2018.
- [179] Bin Xu, Qiong Xia, Jing Zhang, Shanshan Ma, Yusheng Wang, Qi Xu, Jifang Li, and Yuanxu Wang. High figure of merit of monolayer sb<sub>2</sub>te<sub>2</sub>se of ultra low lattice thermal conductivity. *Computational Materials Science*, 177 :109588, 2020.
- [180] Bo Peng, Hao Zhang, Hezhu Shao, Yuanfeng Xu, Gang Ni, Rongjun Zhang, and Heyuan Zhu. Phonon transport properties of two-dimensional group-iv materials from ab initio calculations. *Physical Review B*, 94(24) :245420, 2016.
- [181] John Bardeen and WJPR Shockley. Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals. *Physical review*, 80(1) :72, 1950.
- [182] Jinyang Xi, Mengqiu Long, Ling Tang, Dong Wang, and Zhigang Shuai. First-principles prediction of charge mobility in carbon and organic nanomaterials. *Nanoscale*, 4(15) :4348–4369, 2012.
- [183] Won Seok Yun and JaeDong Lee. Exploring a novel atomic layer with extremely low lattice thermal conductivity : Znpse<sub>3</sub> and its thermoelectrics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(49) :27917–27924, 2018.
- [184] Alex M Ganose, Junsoo Park, Alireza Faghaninia, Rachel Woods-Robinson, Kristin A Persson, and Anubhav Jain. Efficient calculation of carrier scattering rates from first principles. *Nature communications*, 12(1) :2222, 2021.
- [185] Kristen Kaasbjerg, Kristian S Thygesen, and Karsten W Jacobsen. First-principles study of the phonon-limited mobility in n-type single-layer mos<sub>2</sub>. *arXiv preprint arXiv :1201.5284*, 2012.
- [186] Wai Leong Chow, Peng Yu, Fucai Liu, Jinhua Hong, Xingli Wang, Qingsheng Zeng, Chuang-Han Hsu, Chao Zhu, Jiadong Zhou, Xiaowei Wang, et al. High mobility 2d palladium diselenide field-effect transistors with tunable ambipolar characteristics. *Advanced Materials*, 29(21) :1602969, 2017.
- [187] Wenzhong Bao, Xinghan Cai, Dohun Kim, Karthik Sridhara, and Michael S Fuhrer. High mobility ambipolar mos<sub>2</sub> field-effect transistors : Substrate and dielectric effects. *Applied Physics Letters*, 102(4), 2013.
- [188] Branimir Radisavljevic, Aleksandra Radenovic, Jacopo Brivio, Valentina Giacometti, and Andras Kis. Single-layer mos<sub>2</sub> transistors. *Nature nanotechnology*, 6(3) :147–150, 2011.
- [189] Samantha Bruzzone and Gianluca Fiori. Ab-initio simulations of deformation potentials and electron mobility in chemically modified graphene and two-dimensional hexagonal boron-nitride. *Applied Physics Letters*, 99(22), 2011.

- [190] Jiabing Yu and Qiang Sun. Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se nanosheet : An excellent high-temperature n-type thermoelectric material. *Applied Physics Letters*, 112(5), 2018.
- [191] Won Seok Yun and JaeDong Lee. Single-layer CdPSe<sub>3</sub> : A promising thermoelectric material persisting in high temperatures. *Applied Physics Letters*, 115(19), 2019.
- [192] Jin-Jian Zhou, Jinsoo Park, I-Te Lu, Ivan Maliyov, Xiao Tong, and Marco Bernardi. Perturbo : A software package for ab initio electron–phonon interactions, charge transport and ultrafast dynamics. *Computer Physics Communications*, 264 :107970, 2021.
- [193] Glen A Slack. The thermal conductivity of nonmetallic crystals. *Solid state physics*, 34 :1–71, 1979.
- [194] Thomas Mueller, Fengnian Xia, and Phaedon Avouris. Graphene photodetectors for high-speed optical communications. *Nature photonics*, 4(5) :297–301, 2010.
- [195] Kallol Roy, Medini Padmanabhan, Srijit Goswami, T Phanindra Sai, Gopalakrishnan Ramalingam, Srinivasan Raghavan, and Arindam Ghosh. Graphene–MoS<sub>2</sub> hybrid structures for multifunctional photoresponsive memory devices. *Nature nanotechnology*, 8(11) :826–830, 2013.
- [196] Hao Li, Biqin Dong, Zhen Zhang, Hao F Zhang, and Cheng Sun. A transparent broadband ultrasonic detector based on an optical micro-ring resonator for photoacoustic microscopy. *Scientific reports*, 4(1) :4496, 2014.
- [197] Min Hong, Zhi-Gang Chen, Lei Yang, Guang Han, and Jin Zou. Enhanced thermoelectric performance of ultrathin Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanosheets through thickness control. *Advanced Electronic Materials*, 1(6) :1500025, 2015.
- [198] Sushmita Chandra, Ananya Banik, and Kanishka Biswas. n-type ultrathin few-layer nanosheets of Bi-doped SnSe : Synthesis and thermoelectric properties. *ACS Energy Letters*, 3(5) :1153–1158, 2018.
- [199] Gang Qiu, Shouyuan Huang, Mauricio Segovia, Prabhu K Venuthurumilli, Yixiu Wang, Wenzhuo Wu, Xianfan Xu, and Peide D Ye. Thermoelectric performance of 2d tellurium with accumulation contacts. *Nano letters*, 19(3) :1955–1962, 2019.
- [200] Akram I Boukai, Yuri Bunimovich, Jamil Tahir-Kheli, Jen-Kan Yu, William A Goddard III, and James R Heath. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *nature*, 451(7175) :168–171, 2008.
- [201] Rama Venkatasubramanian, Edward Siivola, Thomas Colpitts, and Brooks O’quinn. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *nature*, 413(6856) :597–602, 2001.

- [202] Sushmita Chandra and Kanishka Biswas. Realization of high thermoelectric figure of merit in solution synthesized 2d sncse nanoplates via ge alloying. *Journal of the American Chemical Society*, 141(15) :6141–6145, 2019.
- [203] Lidong Chen, Qiang Zhang, Zhe Guo, Zipeng Yan, Kun Song, Gang Wu, Xuemei Wang, Xiaojian Tan, Haoyang Hu, Peng Sun, et al. Expand band gap and suppress bipolar excitation to optimize thermoelectric performance of  $\text{Bi}_0.35\text{Sb}_{1.65}\text{Te}_3$  sintered materials. *Materials Today Physics*, 21 :100544, 2021.
- [204] Li-Peng Hu, Tie-Jun Zhu, Ya-Guang Wang, Han-Hui Xie, Zhao-Jun Xu, and Xin-Bing Zhao. Shifting up the optimum figure of merit of p-type bismuth telluride-based thermoelectric materials for power generation by suppressing intrinsic conduction. *NPG Asia Materials*, 6(2) :e88–e88, 2014.
- [205] Siyu Wang, Tong Xing, Ping Hu, Tian-Ran Wei, Xudong Bai, Pengfei Qiu, Xun Shi, and Lidong Chen. Optimized carrier concentration and enhanced thermoelectric properties in  $\text{GeSb}_4\text{-xBi}_{1-x}\text{Te}_7$  materials. *Applied Physics Letters*, 121(21), 2022.
- [206] Renju Zacharia, Hendrik Ulbricht, and Tobias Hertel. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons. *Physical Review B*, 69(15) :155406, 2004.
- [207] Zhigang Shuai, Linjun Wang, and Chenchen Song. *Theory of charge transport in carbon electronic materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [208] Kristen Kaasbjerg, Kristian S Thygesen, and Karsten W Jacobsen. Phonon-limited mobility in n-type single-layer mos 2 from first principles. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 85(11) :115317, 2012.
- [209] Jingsi Qiao, Xianghua Kong, Zhi-Xin Hu, Feng Yang, and Wei Ji. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nature communications*, 5(1) :4475, 2014.
- [210] Yongqing Cai, Gang Zhang, and Yong-Wei Zhang. Polarity-reversed robust carrier mobility in monolayer mos2 nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 136(17) :6269–6275, 2014.

# Liste des publications

[P1] Haouam, M., Hamidani, A., Rebah, N., Zanat, K. (2025). High Thermoelectric Performance of a Novel Layered Structure CdSbX<sub>3</sub> (X= S and Se). Journal of Electronic Materials, 54(1), 389-402. doi : 10.1007/s11664-024-11510-1.