

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT PHYSIQUE

N° : Ph/APP/16/2021/ 2021



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique Appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par : RAHALI Yosra

Intitulé

Etude des propriétés physiques de  
 $\text{CaZrO}_3$

Soutenu le : 07/07/2021 devant le jury composé de :

IBRIR Miloud	Université M'sila	Président
MEGGAG Nafissa	Université M'sila	Rapporteur
BERRI Saadi	Université M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

### Remerciement

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu le tout Puissant de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail,

Je tiens à remercier tous ceux et celle qui ont contribué à finaliser ce modeste travail.

Mes remerciements à mon encadreur MEGAG Nafissa et Ibrir Miloud pour m'avoir guidé pour la réalisation de ce projet.

Aussi le DR BERRI Saadi de m'avoir accepté a examiner ce travail

Je remercie vivement les étudiants Master 2 physique appliqué pour leur aide morale durant toute la période de préparation.

Je ne saurais oublier mes remerciements à tous les les enseignant département d'agronomie m'sila

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé et assisté durant mes études

### Dédicaces

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A mon marie Houssam et ma petites SARA.....

A mes chers frères, ..... pour leur appui et leur encouragement.

A toute ma grand famille Salem et Rahali pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible.

Merci d'être toujours là pour moi.

Rahali yosra

**Sommaire**

Introduction générale	1-2
<b>Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>	
I.1 Introduction	3
I.2 Équation de Schrödinger	4
I.3 Approximation de Born- Oppenheimer 4	5
I.4 Approximation de Hartree	5
I.5 Approximation de Hartree-Fock	6
I.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	7
I.6.1 Théorèmes de Hohenberg – Kohn	7
I.6.2 Les équations de Kohn- Sham (K-S)	8
I.6.3 Solution de l'équation de Kohn Sham	9
I.6.4 Approximation de la densité locale (LDA)	11
I.6.5 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	12
I.7 Références chapitre I	13
<b>Chapitre II: Généralités sur la thermoélectricité</b>	
II.1. Introduction	14
II.2. Historique	16
II.3. Les effets thermoélectriques	17
II.3.1. Equations fondamentales	18
II.3.2. Effet Seebeck	19
II.3.3. Effet Peltier	20
II.3.4. Effet Thomson	20
II.4. Performances d'un dispositif thermoélectrique	21
II.4.1. Le module thermoélectrique	21
II.4.2. Performances d'un dispositif thermoélectrique	22
II.4.3. Critères de sélection des matériaux	23
II.4.4. Critères d'optimisation d'un dispositif thermoélectrique	24
II.4.4.1. Optimisation des propriétés électriques	24
II.5. Les applications	26
II.5.1. La génération d'électricité	26
II.5.2. La réfrigération thermoélectrique	29
II.6. Les différentes familles de matériaux thermoélectriques	30
II.6.1. Les matériaux thermoélectriques conventionnels	30
II.6.2. Les matériaux non conventionnels	32
II.6.2.1. Les skutterudites	32
II.6.2.2. Les clathrates	32
II.6.2.3. Les tétraédrites	32
II.7. Conclusion	34
Références chapitre II	35
<b>Chapitre III: Résultats et discussions</b>	
III.1. Introduction	36
III.2. Détails de calcul	36
III.3. Les propriétés structurales du composé CaZrO <sub>3</sub>	37
III.3.1. Structures cristallographiques de CaZrO <sub>3</sub>	37

III.3.2. Détermination des paramètres structuraux du composé $\text{CaZrO}_3$ .	37
III.4. Les Propriétés électroniques de composé $\text{CaZrO}_3$	39
III.4.1. Structure de bande	39
III.4.2. La densité d'états totales et partielles (D.O.S)	40
III.5. Propriétés optiques	42
III.5.1. La fonction diélectrique	42
III.5.2. L'indice de réfraction	43
III.5.3. Le Coefficient d'Absorption et conductivité	44
III.5.4. La réflectivité	45
III.6. Les propriétés de transport thermoélectrique du composé $\text{CaZrO}_3$	46
III.6.1. Coefficient de Seebeck S	46
III.6.2. La conductivité électrique	47
III.6.3. La Conductivité thermique	48
III.6.4. Facteur de mérite	48
Références chapitre III	49
Conclusion générale	50

Tableau	Titre	Page
III.1	Les valeurs de $\rho$ , $G_{max}$ , $RMT(Ca)$ , $RMT(Zr)$ , $RMT(O)$ pour le composé $CaZrO_3$	36
III.2	Les configurations électroniques de chaque élément du composé $CaZrO_3$	37
III.3	Les propriétés structurales du composé $CaZrO_3$ , le paramètre du réseau $a(A^\circ)$	39
III.4	Les valeurs du gap d'énergie pour le composé $CaZrO_3$ par les approximations GGA et mBJ-GGA	40

Figure	Titre	Page
II.1	Schéma illustrant l'effet Seebeck	19
II.2	Schéma illustrant l'effet Peltier	20
II.3	Schéma d'un couple thermoélectrique configuré pour (a) la réfrigération ou (b) la production d'électricité	21
II.4	Schéma d'un module thermoélectrique	22
II.5	Dépendance de $\rho$ , $\lambda$ , $S$ et $Z$ avec la concentration des porteurs de charge à 300 K	23
II.6	(a) Schéma du 'radioisotope thermoélectrique générateur' de la sonde spatiale CASSINI. (b) Photographie d'un générateur thermoélectrique SNAP-27 RTG déployé sur la lune par les astronautes de la mission d'Apollo 14 [15]	26
II.7	Concept d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité à partir de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule (source BMW) [15].27	27
II.8	(a) Photographie d'une montre Seiko THERMIC n° 25, (b) Coupe transversale de la montre thermique Seiko [15]	28
II.9	Mini modules pour le refroidissement localisé	29
II.10	Photographie d'une glacière thermoélectrique portable de quelques litres	29
II.11	Dépendance en température du facteur $ZT$ des matériaux conventionnels de type $n$ et $p$	31
III.1	La structure cristallin Cubique du composé $CaZrO_3$	37
III.2	La variation de l'énergie totale $E(Ry)$ en fonction du volume $(a.u.)^3$ ; du composé $CaZrO_3$	38
III.3	La structure des bandes du composé $CaZrO_3$ calculée par l'approximation mBJ-GGA	39
III.4	La densité d'état totale et partielle du composé $CaZrO_3$	41
III.5	Partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique du composé $CaZrO_3$	42
III.6	L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie du composé $CaZrO_3$	44
III.7	Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et conductivité $\sigma(\omega)$ en fonction d'énergie du composé $CaZrO_3$	45
III.8	Réflectivité $R(\omega)$ du composé $CaZrO_3$	46
III.9	Variation du coefficient de Seebeck ( $S$ ) de $CaZrO_3$ en fonction du potentiel chimique à 300K, 600 K, 900 K et 1200 K	47
III.11	La conductivité thermique sur le temps de relaxation de $CaZrO_3$ en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K, 900 K et 1200 K	48
III.12	La variation du facteur de mérite ( $ZT$ ) de $CaZrO_3$ en fonction du potentiel Chimique à 300 K, 600 K, 900 K et 1200 K	48

### Introduction générale

Depuis le début des années 1990, un regain d'intérêt pour la thermoélectricité est apparu dû en particulier à l'émergence de préoccupations environnementales concernant les gaz utilisés en réfrigération et les émissions de gaz à effet de serre participant au réchauffement climatique. Récemment, les effets de l'activité humaine sur l'atmosphère se sont considérablement aggravés, et les émissions anthropiques sont devenues un des plus graves problèmes environnementaux. L'épuisement des sources d'énergies fossiles nous pousse aussi à rechercher d'autres sources potentielles.

A côté des énergies renouvelables comme l'énergie éolienne, l'énergie solaire ou l'énergie hydroélectrique, la thermoélectricité peut jouer un rôle primordial dans l'atteinte de deux objectifs majeurs : la sécurité énergétique et la lutte contre le réchauffement climatique. En effet, la thermoélectricité représente une des solutions alternatives pour produire de l'électricité en limitant l'impact environnemental, notamment à partir de sources de chaleur perdues. Le développement de dispositifs thermoélectriques à haut rendement permettrait non seulement de valoriser les énormes quantités de chaleur perdue chaque jour dans notre environnement mais également de remplacer les dispositifs de réfrigération à compression.

Les systèmes thermoélectriques présentent plusieurs avantages liés à leur simplicité, leur fiabilité et à l'absence de pièces mobiles et de pollution par émission de gaz à effet de serre. Ces avantages contrebalancent les coûts de fabrication encore relativement élevés du fait de l'absence de production de masse. La thermoélectricité s'est toutefois heurtée à deux difficultés majeures qui l'ont confinée jusqu'à aujourd'hui à des niches technologiques : le rendement des dispositifs et le prix et l'abondance des éléments qui composent les matériaux thermoélectriques. Le rendement d'un dispositif thermoélectrique dépend directement des propriétés de transport des matériaux (résistivité électrique, conductivité thermique et pouvoir thermoélectrique) au travers du facteur de mérite adimensionnel  $ZT$ . Optimiser le rendement d'un dispositif revient donc à augmenter le facteur  $ZT$  à une température  $T$  donnée. La seconde difficulté est intimement liée à la première : les matériaux présentant les meilleurs facteurs  $ZT$  sont composés d'éléments souvent chers et parfois peu abondant sur Terre (tels que Bi, Te ou encore Ge). De nos jours, la grande majorité des dispositifs thermoélectriques sont fabriqués à partir de matériaux massifs à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et de ses dérivés fonctionnant à température ambiante. Cependant, ces matériaux ne sont intégrables qu'à petite échelle sous leurs formes massives rendant une amélioration de leurs performances nécessaire pour leur donner une 2 crédibilité industrielle.

Dans ce contexte, le design de nouveaux matériaux, économiquement viables et abondants, susceptibles de remplacer les matériaux conventionnels utilisés dans les dispositifs thermoélectriques actuels, devient important et ouvrirait la voie à de nouvelles applications répondants aux exigences de performances et d'intégrations. Ce travail de thèse s'inscrit dans cette thématique en se focalisant plus particulièrement sur l'étude des propriétés thermoélectrique de transport d'une famille de matériaux à structure lamellaire que l'on retrouve à l'état naturel sous le nom de « zirconate de calcium  $\text{CaZrO}_3$  ». Le Zirconate de calcium qui est un nouveau minéral du groupe perovskite avec une formule idéale  $\text{CaZrO}_3$  (Pbnm,  $a = 5,55$ ,  $b = 5,70$ ,  $c = 7.93\text{Å}$ ), a été découvert récemment dans les ignimbrites de l'édifice volcanique la Haute-Chegem au district de la Caucase du Nord en Russie, En raison de son haut point de fusion de plus de  $2300^\circ\text{C}$  et son excellente résistance à la corrosion aux alcalis il peut être un bon candidat pour un nouveau matériau réfractaire appliquée dans un milieu alcalin ; a également attiré beaucoup d'attentions comme un catalyseur pour la trans estérification de l'huile destinée à la production efficace de biodiesel. Les recherches indiquent aussi qu'il a une meilleure activité catalytique par rapport à d'autres catalyseurs à base du même genre.

Dans le premier chapitre nous présentons quelques généralités sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation (mBJ) et le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Le deuxième chapitre contient quelques généralités sur le composé  $\text{CaZrO}_3$ . Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus et à leurs interprétations. Pour valoriser les résultats obtenus ont les a comparés avec d'autres travaux antérieurs. Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

## I.1. Introduction

Le domaine de la physique des matériaux est un domaine très large et très important, il est basé sur des notions de la mécanique quantique, mais la résolution de cette équation d'un système solide est très difficile, alors ils ont développé une nouvelle théorie c'est la DFT.

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT, constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, optiques, électroniques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en physique quantique [1]

La DFT est une méthode de calcul quantique utilisée par les chercheurs dans le cadre de la simulation numérique en physique et en chimie. Elle permet de reproduire la structure électronique des systèmes complexes généralement de manière fidèle et dans un laps de temps assez court grâce au développement des ordinateurs. Elle est considérée "méthode ab-initio" car elle utilise des théorèmes rigoureux ("Hohenberg-Kohn", Kohn-Sham"...)[2]

Plusieurs études; ajoutent que la DFT donne accès à de nombreuses propriétés dont les structures, les fréquences vibratoires, les énergies de cohésion, les énergies d'ionisation, les propriétés électromagnétiques, les voies de réaction, etc. [3, 4]

Dans ce chapitre nous commençons par évoquer quelques généralités sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation (mBJ) et le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

## I.2. Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est le point de départ de toutes les études quantitatives du système quantique de cristaux ou le système de particules (ions +électrons) interagit avec l'équation suivante :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I. 1})$$

$E$ : est l'énergie totale du système et  $\psi$  est la fonction d'onde, et  $H$  est l'Hamiltonien de ce système.

Pour un système ayant  $N$  noyaux et  $n$  électrons. L'Hamiltonien s'écrit ;

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (\text{I. 2})$$

Où

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (\text{I. 3})$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 \quad (\text{I. 4})$$

$$V_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{I. 5})$$

$$V_{en} = -\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (\text{I. 6})$$

$$V_{nn} = -\sum_{\alpha,\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (\text{I. 7})$$

Avec :  $e$  : la charge de l'électron.

$m$  : La masse de l'électron.

$M$  : La masse du noyau.

$|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|$  : Défini la distance entre l'électron  $i$  et  $j$  l'électron.

$|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|$  : Est la distance entre les centres des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ .

$Z_\alpha, Z_\beta$  : Les nombres atomiques des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$

Dans les équations ci-dessus  $T_e$ ,  $T_n$ ,  $V_{ee}$ ,  $V_{en}$  est  $V_{nn}$  sont respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie d'interaction électron-électron, l'énergie d'interaction noyau-électron et l'énergie d'interaction noyau-noyau.

### I.3. Approximation de Born- Oppenheimer

Selon Born et Oppenheimer [5], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons  $H_e$  donné par :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{I.8})$$

Alors :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{I.9})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.10})$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.10) dont les premières sont celles de Hartree [6] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système.

### I.4 Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree[6] est basée sur le modèle à électrons indépendants, c'est-à-dire que chaque électron se déplace en solo dans le champ moyen généré par les noyaux et d'autres électrons, notre problème change d'un grand nombre d'électrons à un seul électron, dans ce cas on exprime la fonction d'onde globale  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  comme un produit des fonctions d'onde à une particule  $\phi(\mathbf{r})$  (fonctions mono-électroniques).

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}) \cdot \phi_2(\mathbf{r}) \dots \phi_N(\mathbf{r}) \quad (\text{I.11})$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (\text{I.12})$$

Les équations de Schrödinger à une particule s'écrivent :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.13})$$

$$V_{en}(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (\text{I.14})$$

Dans (I.13) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et  $V(\mathbf{r})$  est le potentiel que subit l'électron le choix de ce potentiel doit tenir compte de l'interaction -noyau et de l'action des autres électrons. Dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charges négative  $\rho(\mathbf{r}')$ . On peut donc dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen  $V_H(\mathbf{r})$  (potentiel de Hartree) provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel résultant est exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{I. 15})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (\text{1.16})$$

Avec le potentiel effectif exprimé en (I.9), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant  $i$  s'écrit:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 17})$$

Les fonctions propres obtenues par la solution de l'équation (I.17) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I. 18})$$

### I.5. Approximation de Hartree-Fock

L'équation (I.11) est bien une solution de l'équation (I.17) mais ne respecte pas le principe de Pauli.

Cette méthode fut proposée par le mathématicien et physicien Hartree en 1928 et améliorée par le physicien Fauk en 1930 (en tenant compte du principe de l'exclusion de Pauli). Une généralisation simple de l'approximation de Hartree consiste à réécrire la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater. Ce déterminant comprend des fonctions d'ondes mono-électroniques construites comme combinaisons linéaires de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de  $r_i$  modulées des poids  $\pm 1$  sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I. 19})$$

En appliquant tous les relais, nous obtenons  $N!$  Limite pour le même type.

$1/\sqrt{N}!$  : Est la dépendance constante Suivant une procédure variationnelle, la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \frac{d^3r'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (I.20)$$

## I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est une reformulation du problème quantique à "N" corps, en un problème portant uniquement sur la densité électronique pour trouver les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. Elle constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, c'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides. La DFT repose sur deux Théorèmes fondamentaux démontrés par "Hohenberg et Kohn"

### I.6.1. Théorèmes de Hohenberg - Kohn

- **Théorème 1** : L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(x, y, z)$  Cette fonctionnelle peut s'écrire sous la forme :  $E = E(\rho)$ .
- **Théorème 2** : Le potentiel  $V_{ext}$  et un nombre d'électrons  $N_e$  donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (1-21)$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit alors :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (1-22)$$

Selon le théorème 01, l'énergie totale d'un système d'électrons en interaction de spins non polarisés, peut se mettre sous la forme

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (I.23)$$

Ou bien sous la forme :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] d^3 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (I.24)$$

où  $T_0[\rho(\mathbf{r})]$  : est l'énergie cinétique de la particule indépendante (non-interagissant).

$E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$  : est l'énergie électrostatique d'interaction des électrons avec un potentiel extérieur  $V_{ext}(\mathbf{r})$  et de l'énergie d'interaction noyaux-noyaux.

$E_H[\rho(\mathbf{r})]$  : désigne l'énergie coulombienne (énergie de Hartree).

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  : est l'énergie d'échange-corrélation qui corrige les modifications faites auparavant sur l'interaction électron-électron.

Les expressions de  $T_0[\rho(\mathbf{r})]$  et  $E_{xc}$  sont données par les relations suivantes:

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int V_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (I.25)$$

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho_{xc}(\mathbf{r},\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \quad (I.26)$$

**Remarque:** Le théorème de Hohenberg et Kohn [7] ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$

### I.6.2. Les équations de Kohn- Sham (K-S)

En 1965 Kohn- Sham considéraient la densité d'électrons comme la densité totale des particules[8]. Le but est la détermination des fonctions d'ondes électronique  $\Psi_i$  qui minimisent l'énergie totale, l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle  $E[\rho]$  sont obtenues en utilisant le principe variationnel, par conséquent l'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{en}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (I.27)$$

C'est là en donnant la somme de la densité de probabilité sur les orbitales occupées (on unité atomique u. a)

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) \quad (I.28)$$

$\Psi_i(\vec{r})$  Correspond à la fonction d'onde de l'électron  $i$

$V_{en}(\vec{r})$  Le potentiel coulombien dû aux noyaux

$V_H(\vec{r})$ Potentiel de Hartree

$V_{xc}(\vec{r})$ Le potentiel d'échange-corrélation.

**Avec :**

$$\left\{ \begin{array}{l} V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \\ V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ V_{eN}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, \vec{t}} \frac{Z_\tau}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}|} \end{array} \right. \quad (I.29)$$

En connaissant que la DFT est une méthode qui caractérise par l'exactitude, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisées dans la pratique, c'est pourquoi on a besoin de proposer une formule, pour et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

### I.6.3. Solution de l'équation de Kohn Sham

La résolution des équations de kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{\infty} C_{i,j} \Phi_j(\vec{r}) \quad (I.30)$$

Où :  $\Phi_j(\vec{r})$ : Sont les fonctions de base.

$C_{i,j}$  : Les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients  $C_{i,j}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'interaction auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (I.31)$$

Où H : représente la matrice Hamiltonienne.

S : la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge peut être construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation

sur toutes les orbitales occupées (I. 28). Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I. 32})$$

$i$ : représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée

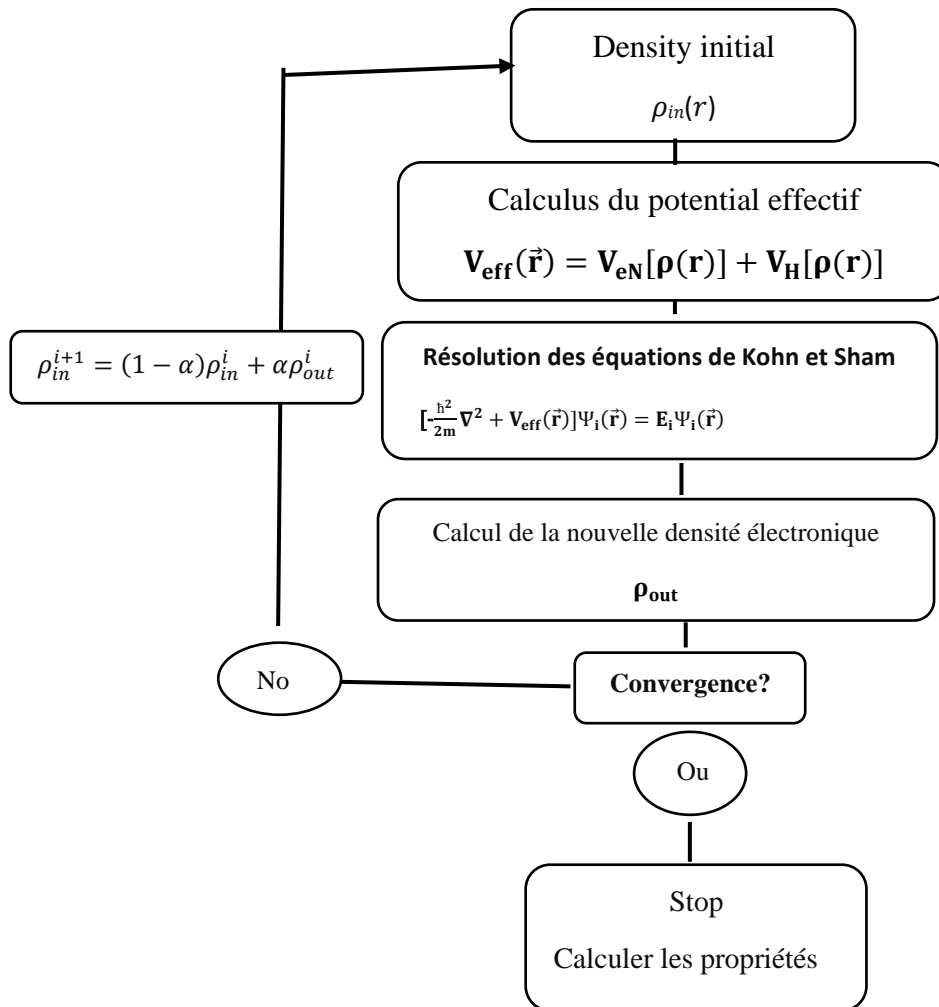


Figure.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT

### I.6.4 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Où Cette approximation elle est basée sur des idées de Bloch (voir par exemple)[9] considérant une statistique de Fermi d'un gaz homogène d'électrons pour lequel la densité électronique est la même et donc constante en tout point  $\mathbf{r}$  de l'espace pour exprimer l'échange. Dans cette approximation l'énergie d'échange-corrélation s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (I.33)$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (Eq.1.29) devient

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (I.34)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eN}(\vec{r}) + \frac{e^3}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.35)$$

La fonction  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (I.36)$$

Où  $\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [10]

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (I.37)$$

En utilisant le principe de spin, on écrit une énergie de lien d'échange

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (I.38)$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})]$  et l'énergie d'échange – corrélation par particule d'un gaz d'électron homogène. Le potentiel d'échange-corrélation prend la forme :

$$V_{xc}^{LSDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})]}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} \quad (I.39)$$

### I.6.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des Résultats de la LDA.

L'approximation de la densité locale est exacte pour les systèmes homogène (à densité uniforme), et presque exacte pour les systèmes présentant une variation faible de la densité. Malgré cela l'approximation de la densité locale a prouvé toute sa puissance dans les succès à reproduire des résultats en bon accord avec ceux trouvés expérimentalement[11].

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  mais aussi de son gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{I. 40})$$

$\nabla\rho(\vec{r})$  : exprimé le gradient de la densité électronique.

qui peut être exprimée par

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{I. 41})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses Collaborateurs [12, 13]

---

**Références**

- [1] Cottenier, S. (2004). "Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction." KU Leuven, Belgium : Instituut voor Kernfysica en Sterrenkunde, s.fysica,
- [2] Iyes MESBAHI(2018). étude dft des propriétés électroniques de Films minces mose2. Mémoire de master. Université mouloud Mammeri de tizi-ouzou.33 p.
- [3] Kohn, W and Sham, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 1965, vol. 140, no 4A, p. A1133.
- [4] Hohenberg, P. and Kohn W, Inhomogeneous Electron Gas Physical Review 136. 1964.
- [5] Born, Max et Oppenheimer, Robert. Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der physik, 1927, vol. 389, no 20, p. 457-484.
- [6] Hartree, D.R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 1928. Cambridge University Press
- [7] Tao, Jianmin, Perdew, John P., Staroverov, Viktor N., et al. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. Phys. Rev.Lett., 2003, vol. 91, No 14, p. 146401.
- [8] Sham, L. J. et Kohn, Walter. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. Physical Review, 1966, vol. 145, no 2, p. 561.
- [9] Ashcroft, Neil W. et Mermin, N. David. Solid State Physics, ch. 2. Pacific Grove: Brooks/Cole, 1976, p. 29-55.
- [10] Ceperley, David M. et Alder, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Phys. Rev. Lett., 1980, vol. 45, no 7, p. 566.
- [11] Kumar, V. Miniworkshop on Methods of Electronic Structure. Lectures on methods of electronic structure calculations : proceedings of the Miniworkshop on "Methods of Electronic Structure Calculations" ... ICTP, Trieste, Italy, 10 August - 4 September 1992. Singapore u.a.: World Scientific.
- [12] Perdew, John P., Chevary, John A., Vosko, Sy H., et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Physical review B, 1992, vol. 46, no 11, p. 6671
- [13] Perdew, J. P., Burke, K., et Ernzerhof, M. Perdew, burke, and ernzerhof reply. Phys. Rev.Lett., 1998, vol. 80, no 4, p. 891

## II.1. Introduction

Depuis la découverte des effets thermoélectriques par Seebeck, Peltier et Thomson au XIX<sup>ème</sup> siècle, la thermoélectricité n'a cessé de susciter un vif intérêt tant d'un point de vue fondamental qu'industriel. De nos jours, cet intérêt est renforcé par la demande croissante en énergie et par les préoccupations environnementales liées aux émissions de gaz à effet de serre et au réchauffement climatique. Parmi les nouvelles sources d'énergie renouvelable étudiées, la thermoélectricité constitue une alternative crédible qui permettrait non seulement de valoriser les énormes quantités de chaleur perdue chaque jour dans notre environnement mais également de remplacer les dispositifs de réfrigération à compression. Le chauffage domestique, les gaz d'échappement des automobiles ou encore les procédés industriels génèrent d'énormes quantités de chaleur non utilisée qui pourraient être converties en électricité en utilisant des dispositifs thermoélectriques. Cette technologie de conversion directe d'énergie par voie solide présente également de nombreux avantages tels que l'absence de partie mobile rendant les dispositifs silencieux et fiables ou l'absence d'émissions de gaz à effet de serre. Les performances maximales d'un dispositif thermoélectrique pour la génération ou la réfrigération à une température  $T$  donnée sont intimement liées aux propriétés de transport des matériaux qui le composent au travers du facteur de mérite adimensionnel  $ZT$ .

Dans ce contexte, de nouvelles idées et concepts ont été proposés dans le but d'identifier et de développer de nouveaux matériaux thermoélectriques présentant des valeurs de  $ZT$  élevées à basse (en deçà de 300 K), à moyenne (300 – 700 K) ou à haute température (700 – 1200K). Ces matériaux sont intégrés dans des dispositifs appelés 'modules thermoélectriques' qui sont utilisables pour la génération d'électricité à partir de la chaleur dissipée (effet Seebeck) ou pour la réfrigération (effet Peltier). Des efforts ont déjà été fournis afin de remplacer l'alternateur dans les voitures par un générateur thermoélectrique monté au niveau du pot d'échappement. Des progrès significatifs en thermoélectricité pourraient également conduire au remplacement des systèmes de réfrigération à compression par des systèmes à réfrigération basés sur l'effet Peltier. A la fin des années 1950 et au début des années 1960, les travaux de recherche dans ce domaine se sont orientés vers des applications terrestres de refroidissement et de production d'électricité. Plus tard, l'application majeure à laquelle ces dispositifs thermoélectriques ont été destinés, a été la production d'électricité pour le domaine spatial.

La contribution de la thermoélectricité au domaine spatial est encore aujourd'hui très importante et a grandement contribué aux succès de nombreuses missions exploratoires du système solaire au-delà de mars. Ces dispositifs thermoélectriques ont permis d'alimenter les émetteurs de

signaux radio, les ordinateurs embarqués, les gyroscopes et les systèmes de navigation, ainsi que l'ensemble des instruments scientifiques tels que les spectromètres par exemple. Mais c'est surtout la fiabilité inégalée de ces générateurs, dépassant de loin les exigences lors de leur conception initiale, qui a permis d'étendre considérablement le cadre scientifique initialement prévu. A titre d'exemple, Voyager 2, après avoir accompli avec succès ses missions originales de survol de Jupiter et de Saturne, a continué son voyage vers Uranus et ses lunes au début de l'année 1986, avant de devenir récemment le premier objet construit par l'Homme à sortir de la sphère d'influence de notre étoile.

Les dispositifs thermoélectriques ont longtemps été trop peu efficaces pour être utilisés de manière plus conséquente et sont par conséquent restés cantonnés à des niches technologiques où le rendement du dispositif n'est pas le critère principal. Toutefois, l'intérêt pour cette technologie de conversion d'énergie à l'état solide a ressurgi au milieu des années 90, lorsque de nouvelles propositions théoriques ont été faites. Parmi ces idées novatrices, l'amélioration des performances thermoélectriques par la nanostructuration a conduit à des efforts expérimentaux importants [1,2]. Au même moment, de nouvelles familles de matériaux à structure cristalline complexe tels que les skutterudites [3], les clathrates [4] ou encore les phases de Zintl [5] ont été explorées conduisant à la découverte de matériaux présentant des valeurs de  $ZT$  supérieures à celles des matériaux qualifiés de conventionnels.

Dans ce chapitre, nous introduirons tout d'abord les principes de base de la thermoélectricité en présentant l'historique des phénomènes thermoélectriques et leurs principes. Nous détaillerons ensuite les principaux critères de sélection des matériaux pour des applications thermoélectriques ainsi que leurs différentes applications. Finalement, un état de l'art succinct de différentes familles de composés thermoélectriques conclura ce chapitre.

## II.2. Historique

En 1822-1823, le physicien allemand Thomas Johann Seebeck décrit dans un mémoire à l'Académie des Sciences de Prusse, un phénomène qui correspond à la découverte de l'apparition d'un courant dans un circuit fermé formé de conducteurs différents dont les jonctions sont à des températures différentes. L'explication par Seebeck de ce phénomène fut tout d'abord erronée, puisqu'il assigna cette apparition à l'action d'un champ magnétique induit par la température [6], mais le classement des matériaux qu'il établit en fonction de ce que, actuellement, on nomme le pouvoir thermoélectrique fut en revanche correct. Seebeck réalisa par la suite que ce phénomène (plus tard appelé effet Seebeck) est le résultat d'un courant électrique produit par le gradient de température présent dans le circuit fermé, qui génère une différence de potentiel proportionnelle au gradient de température ( $\Delta T = T_C - T_F$ ) entre les deux jonctions chaude et froide. Le coefficient reliant les deux grandeurs est appelé pouvoir thermoélectrique ou coefficient Seebeck  $S$  (exprimé en  $V.K^{-1}$ ) :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{II. 1})$$

Ce phénomène fut redécouvert trente ans plus tard par William Thomson. L'application la plus courante de l'effet Seebeck est la mesure de la température par un thermocouple. L'application à la génération d'électricité fut pour la première fois proposée par Rayleigh en 1885.

Vers 1834, Jean Charles Athanase Peltier, horloger et physicien français, publia dans les Annales de physique et chimie un article sur les anomalies de température observées au niveau de jonctions formées par des conducteurs de nature différente. Les expériences de Peltier furent confirmées en 1838 par Antoine-César Becquerel et surtout Heinrich Lenz. Peltier ne releva cependant pas la relation entre l'effet qu'il observa et les observations de Seebeck. C'est le scientifique russe Emil Lenz (1804 – 1865) qui donna en 1838 l'origine de cet effet en précisant que selon la direction du courant, la chaleur peut être absorbée ou dégagée au niveau de la jonction entre les deux conducteurs [7]. Cet effet, dénommé effet Peltier, est l'effet thermoélectrique réciproque à l'effet Seebeck. Le coefficient Peltier noté  $\pi$  (exprimé en V) fut introduit et défini comme le rapport de la quantité de chaleur  $Q$  [ $J.s^{-1}$ ] émise par seconde au niveau de la jonction sur le courant appliqué  $I$  [A] :

$$\pi = \frac{Q}{I} \quad (\text{II. 2})$$

Il fallut attendre 1855 pour avoir, avec Thomson, une vue d'ensemble convenable des trois effets thermoélectriques (effet Peltier, effet Seebeck et effet Thomson) et une formulation qui est

encore admise aujourd'hui. Il expliqua qu'un matériau parcouru par un courant électrique et soumis à un gradient de température échange de la chaleur avec le milieu extérieur, et que réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient de température et parcouru par un flux de chaleur. Il en conclut donc que la chaleur  $Q$ , absorbée ou émise, est liée au courant électrique et au gradient thermique par la relation suivante :

$$q = \rho \cdot J^2 - \mu_T J \frac{dT}{dX} \quad (\text{II. 3})$$

Où  $\rho$  est la résistivité électrique [ $\Omega \cdot \text{m}$ ],  $J$  est la densité du courant [ $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ],  $\frac{dT}{dX}$  est le gradient thermique  $\mu_T$  le long du matériau et est le coefficient Thomson [ $\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ]. Le calcul des propriétés des circuits thermoélectriques fut, pour la première fois, effectué par Edmund Altenkirch en 1911 qui développa une théorie satisfaisante de la génération d'électricité et de la réfrigération par effet thermoélectrique. Il montra que de bons matériaux thermoélectriques devaient avoir un pouvoir thermoélectrique élevé, une faible conductivité thermique  $\kappa$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ] et une faible résistivité électrique. C'est aussi Altenkirch qui proposa le facteur de mérite  $Z$  [ $\text{T}^{-1}$ ] pour la caractérisation des matériaux thermoélectriques, qui dépend directement des propriétés de transport :

$$Z = \frac{S^2}{\rho \cdot \kappa} \quad (\text{II. 4})$$

Les recherches menées ultérieurement sur des métaux et alliages métalliques ont montré que ces matériaux ne peuvent pas être de bons candidats du fait de leur trop faible pouvoir thermoélectrique (de l'ordre de  $\pm 10 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et de leur conductivité thermique trop élevée. De ce fait, le rendement des dispositifs thermoélectriques constitués de métaux ne dépassait pas 1%. Le développement des semi-conducteurs, pour lesquels les valeurs du pouvoir thermoélectrique peuvent être beaucoup plus importantes, a conduit à l'apparition d'applications autres que la mesure des températures par thermocouple sous l'impulsion notamment du soviétique Abram Fedorovitch Ioffe, tel que le refroidissement thermoélectrique.

### II.3. Les effets thermoélectriques

Les effets thermoélectriques sont des phénomènes associés à la présence simultanée de courant électrique et de flux de chaleur dans un système, en pratique dans un métal ou un semi-conducteur. Pour une description rigoureuse de ces effets, il est nécessaire d'avoir recours à la thermodynamique des processus irréversibles. Historiquement, cette théorie n'a été développée qu'après la compréhension des processus à l'équilibre. Thomson (1854) fut le premier à avoir tenté une explication thermodynamique de l'effet thermoélectrique.

La thermodynamique classique qui décrit les transformations d'équilibre ne permet pas d'expliquer les phénomènes irréversibles c'est-à-dire lorsque le système est en dehors de l'équilibre thermodynamique. Il se trouve que les résultats de cette approche classique sont en fait trop restrictifs pour décrire la majorité des systèmes réels qui évoluent d'une manière irréversible du fait de la présence de phénomènes de dissipation [8].

Les transformations considérées par la thermodynamique des processus irréversibles restent cependant très proches des transformations d'équilibre et l'évolution est dite irréversible linéaire ou quasi irréversible. Dans ce contexte, Onsager (1931) a considéré qu'il existe une relation linéaire entre les contraintes que subit un système (forces généralisées) et les conséquences de ces contraintes qui apparaissent sous forme de flux. Cette relation flux-forces est de plus soumise au théorème de réciprocity d'Onsager qui impose une condition de symétrie sur les coefficients  $L_{ij}$  (appelés coefficients d'Onsager) telle que :

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (\text{II.5})$$

Avec  $\vec{J}_i = \sum_j L_{ij} \vec{X}_j$

Où  $\vec{J}_i$  est le flux et  $\vec{X}_j$  est la force généralisée.

### II.3.1. Equations fondamentales

Dans le cas de la thermoélectricité, il existe deux forces : une force reliée au gradient de potentiel électrique notée  $\vec{X}_1$  et une force reliée au gradient de température notée  $\vec{X}_2$  auxquelles sont associés deux flux et respectivement. Un solide homogène et isotrope au sein duquel existent simultanément un gradient de température et un champ électrique conduit à une densité de courant et un flux de chaleur donnés par les relations (II.6) et (II.7) :

$$\vec{J} = L_{11} \vec{X}_1 + L_{12} \vec{X}_2 \leftrightarrow \vec{J} = L_{11} \frac{1}{T} \vec{E} - L_{12} \frac{1}{T^2} \vec{\nabla} T \quad (\text{II.6})$$

$$\vec{q} = L_{21} \vec{X}_1 + L_{22} \vec{X}_2 \leftrightarrow \vec{q} = L_{21} \frac{1}{T} \vec{E} - L_{22} \frac{1}{T^2} \vec{\nabla} T \quad (\text{II.7})$$

Où  $\vec{\nabla} T$  représente le gradient de température  $\vec{E}$  et le champ électrique généré par le gradient de potentiel  $\vec{\nabla} V$  tel que  $\vec{E} = -\vec{\nabla} V$ , Les coefficients cinétiques  $L_{11}$ ,  $L_{12}$ ,  $L_{21}$  et  $L_{22}$  sont reliés aux propriétés de transport du matériau considéré que sont la conductivité thermique  $\lambda$ , la conductivité électrique  $\sigma$ , le coefficient Peltier  $\pi$  et le coefficient Seebeck  $S$  qui peuvent tous être déterminés expérimentalement.

### II.3.2. Effet Seebeck

Si l'on considère un système ouvert électriquement tel que  $\vec{J} = 0$  et soumis à un gradient de température  $\vec{\nabla} T \neq 0$  (condition non isotherme), les équations précédentes se mettent alors sous la forme :

$$\vec{q} = \frac{1}{T^2} \left( \frac{L_{12}^2}{L_{11}} - L_{22} \right) \vec{\nabla} T = -\lambda \vec{\nabla} T \leftrightarrow \lambda = \frac{1}{T^2} \left( L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}} \right) \quad (\text{II. 8})$$

$$\vec{E} = \frac{L_{12}}{TL_{11}} \vec{\nabla} T = S \vec{\nabla} T \leftrightarrow S = \frac{L_{12}}{TL_{11}} \quad (\text{II. 9})$$

La relation (I-8) rend compte de la loi de Fourier tandis que la relation (I-9) traduit l'effet Seebeck. Le coefficient Seebeck peut être négatif (transport assuré par les électrons) ou positif (transport assuré par les trous) et représente une propriété intrinsèque d'un matériau, comme le sont la résistivité électrique ou la conductivité thermique. Le signe du coefficient Seebeck est positif si le courant électrique, provoqué par la différence de potentiel, circule dans le sens opposé à celui du flux de chaleur qui va de la jonction chaude vers la jonction froide. Cette dernière relation devrait permettre d'atteindre directement  $S$  à partir de la différence de potentiel aux bornes du matériau, mais en pratique cela n'est pas possible. En effet, il est nécessaire de considérer deux matériaux semi-conducteurs, un de type  $n$  et l'autre de type  $p$ , assemblés électriquement en série et thermiquement en parallèle comme le montre la figure II.1

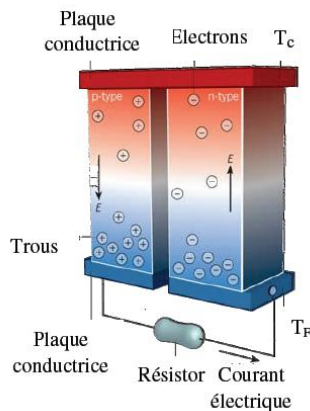


Figure II.1. Schéma illustrant l'effet Seebeck.

En appliquant une différence de température au niveau des jonctions de dispositif, une différence de potentiel va apparaître au sein du matériau. En effet, la différence de température appliquée va engendrer une diffusion des électrons du côté chaud vers le côté froid qui vont s'y accumuler créant ainsi un déficit du côté chaud. Par conséquent, un champ électrique va se développer au sein du matériau poussant les trous à diffuser vers le côté chaud afin de compenser le déficit créé par le déplacement des électrons.

### II.3.3. Effet Peltier

Considérons à présent un système fermé électriquement tel que  $\vec{J} \neq 0$  avec  $\nabla T = 0$  (condition isotherme), les équations deviennent :

$$\vec{J} = L_{11} \frac{1}{T} \vec{E} = \sigma \vec{E} \leftrightarrow \sigma = \frac{L_{11}}{T} \quad (\text{II. 10})$$

$$\vec{q} = L_{21} \frac{1}{T} \vec{E} = \frac{L_{21}}{L_{11}} \vec{J} = \pi \vec{J} \leftrightarrow \pi = \frac{L_{21}}{L_{11}} \quad (\text{II. 11})$$

La relation (II-10) n'est autre que la loi d'Ohm. La relation (II-11), quant à elle, rend compte de l'effet Peltier ; L'effet Peltier est l'effet réciproque de l'effet Seebeck. Si l'on considère deux matériaux différents A et B mis en contact (Figure II.2); l'effet Peltier montre qu'un gradient de potentiel n'engendre pas seulement un flux de charge mais aussi un flux de chaleur. Le coefficient Peltier peut être positif ou négatif. Lorsque le circuit formé par les deux matériaux A et B est parcouru par un courant électrique qui va de A vers B, la jonction s'échauffe si  $\pi_a > \pi_b$ . Dans le cas contraire, la jonction se refroidit.

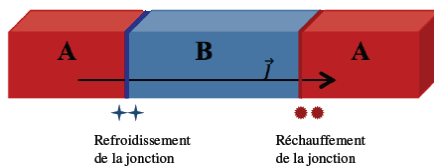


Figure II.2. Schéma illustrant l'effet Peltier.

### II.3.4. Effet Thomson

Le troisième effet thermoélectrique, l'effet Thomson, se manifeste par un échange de chaleur avec l'extérieur lorsqu'un barreau de matériau est traversé par un courant électrique et soumis à un gradient de température [9]. Les porteurs de charge absorbent de l'énergie lorsqu'ils circulent dans la direction opposée au gradient de température. En revanche, lorsqu'ils circulent dans le même sens que le gradient thermique, les porteurs de charge libèrent de l'énergie. La relation de réciprocity  $L_{12}=L_{21}$  et la détermination des coefficients Seebeck et Peltier conduit à la relation de Kelvin:

$$\pi = S \cdot T \quad (\text{II. 12})$$

Le coefficient Thomson  $\tau$  est relié au pouvoir thermoélectrique selon la deuxième relation de Kelvin.  $\tau = T \frac{dS}{dT}$  ; Enfin, compte-tenu des expressions de  $S$ ,  $\lambda$ ,  $\sigma$  et  $\pi$  que nous avons précédemment établies, les deux expressions fondamentales de la thermoélectricité s'écrivent finalement :

$$\vec{q} = \pi \vec{J} - \lambda \vec{\nabla} T \quad (\text{II. 13})$$

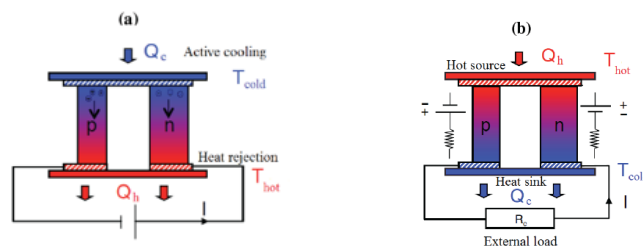
$$\vec{E} = \rho \vec{J} + S \vec{\nabla} T \quad (\text{II. 14})$$

## II.4. Performances d'un dispositif thermoélectrique

### II.4.1. Le module thermoélectrique

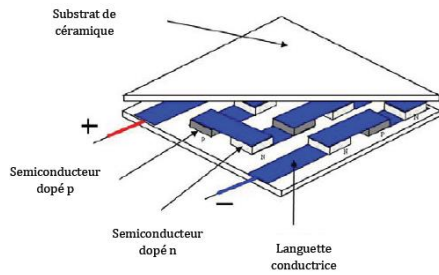
Un module thermoélectrique se compose de deux matériaux thermoélectriques associés électriquement en série et thermiquement en parallèle, l'un dopé  $n$  (riches en électrons) et l'autre dopé  $p$  (riche en trous). La réfrigération et la production d'électricité peuvent être réalisées par le même module comme représenté sur la Figure II.3.

Lorsqu'un courant électrique passe à travers un matériau thermoélectrique, une différence de température s'établit du fait de l'effet Peltier. Le module peut ainsi être utilisé pour la réfrigération ou comme une pompe à chaleur (Figure II.3a). Réciproquement, une différence de température appliquée sur le matériau engendre l'apparition d'une différence de potentiel dû à l'effet Seebeck (Figure II.3b). La diffusion de la chaleur absorbée du côté chaud vers le côté froid s'accompagne d'une circulation des porteurs de charge dans le même sens produisant ainsi une puissance électrique.



**Figure II.3.** Schéma d'un couple thermoélectrique configuré pour (a) la réfrigération ou (b) la production d'électricité. Le couple thermoélectrique est constitué de deux semiconducteurs, un de type  $p$  et un de type  $n$ . Les dispositifs thermoélectriques sont typiquement composés d'un grand nombre de tels couples thermoélectriques connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle pour former un module.

Les deux matériaux constituant le module thermoélectrique doivent avoir des propriétés physiques proches pour que la géométrie des branches soit similaire et que les deux matériaux soient compatibles entre eux. L'ensemble de ces éléments est monté entre deux fins substrats céramiques métallisés qui procurent une intégrité structurelle, isolent électriquement les éléments des surfaces de montage extérieur tout en conduisant bien la chaleur et offrent des surfaces de contact planes. Dans un module thermoélectrique, plusieurs couples thermoélectriques sont associés comme l'illustre la Figure II.4. Le but de l'augmentation du nombre de couples est de faire transiter des flux thermiques et des puissances électriques plus importantes. Typiquement un module comprend entre une dizaine et une centaine de couples. Ces derniers sont ainsi soumis au même gradient de température et au même courant électrique ce qui leur permet de travailler au même point de fonctionnement.



**Figure II.4.** Schéma d'un module thermoélectrique.

#### II.4.2. Performances d'un dispositif thermoélectrique :

Les performances d'un dispositif thermoélectrique sont définies de manière similaire aux systèmes thermodynamiques conventionnels. Pour la réfrigération, on introduit un coefficient de performances (C.O.P.) défini par le rapport entre la quantité de chaleur absorbée du côté froid sur la quantité de travail fournie par le générateur électrique externe.

Dans le cas d'un dispositif configuré pour la génération d'électricité, c'est le rendement qui quantifie la performance du système. Il est défini par le rapport du travail électrique que l'on génère dans une charge externe sur la quantité de chaleur qui doit être fournie du côté chaud.

Dans les deux cas, on montre que les performances dépendent non seulement de la différence de température entre le côté chaud et le côté froid mais également du facteur de mérite du couple  $ZT_{np}$  de matériaux  $n$  et  $p$ . Ce facteur est uniquement fonction des propriétés de transport de ces derniers

$$ZT_{np} = \frac{(s_p - s_n)^2}{\left[ (\rho_p \lambda_p)^{\frac{1}{2}} + (\rho_n \lambda_n)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \quad (\text{II. 15})$$

Une analyse détaillée des performances des dispositifs en fonction de ce facteur montre que le facteur de mérite est le paramètre clé à optimiser pour maximiser le coefficient de performance ou le rendement du dispositif thermoélectrique. Par analogie avec cette relation, le facteur de mérite adimensionnel  $ZT$  d'une seule branche du dispositif est donné par la relation :

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \lambda} = \frac{FT}{\lambda} \quad (\text{II. 16})$$

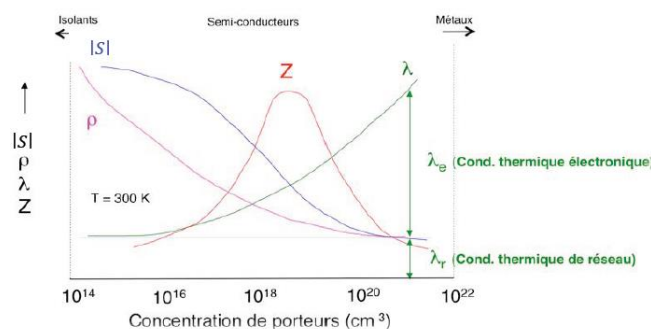
Où  $T$  est la température et  $F = \frac{S^2}{\rho}$  est le facteur de puissance.

### II.4.3. Critères de sélection des matériaux

La sélection de matériaux thermoélectriques performants se traduit par la recherche de matériaux ayant des  $ZT$  élevés à une température  $T$  donnée et capables d'opérer dans le domaine de température le plus large possible. D'après la relation (I.16), un bon matériau thermoélectrique doit posséder un coefficient Seebeck élevé afin de générer un effet thermoélectrique suffisamment important, une résistivité électrique faible afin de minimiser les pertes par effet Joule et une conductivité thermique faible afin de maintenir une différence de température suffisante aux bornes du dispositif. Cependant, obtenir un tel matériau s'avère être un challenge redoutable car ces trois propriétés de transport sont mutuellement incompatibles.

De plus, l'optimisation de ces différentes propriétés ne peut pas se faire de manière indépendante puisqu'elles sont interdépendantes via la concentration de porteurs de charge comme l'illustre la Figure II.5. En outre, les matériaux sélectionnés doivent bénéficier de bonnes caractéristiques mécaniques, métallurgiques et thermiques qui permettent de les intégrer dans des modules thermoélectriques. Enfin, il est également souhaitable d'obtenir des branches de type  $p$  et  $n$  ayant des propriétés physiques et une composition chimique adaptées pour minimiser le déséquilibre de la géométrie des branches et de ce fait, minimiser les contraintes mécaniques lors de la fabrication du dispositif thermoélectrique.

La Figure II.5 montre que l'optimisation du facteur de mérite  $ZT$  d'un matériau implique la recherche du meilleur compromis possible entre les trois propriétés de transport. La résistivité électrique de matériaux isolants est trop élevée pour permettre leur utilisation dans des dispositifs thermoélectriques. De la même manière, les matériaux à forte densité de porteurs de charge tels que les métaux ne conviennent pas non plus du fait de leur faible pouvoir thermoélectrique et de leur conductivité thermique trop élevée. Le meilleur compromis est en fait obtenu dans les semi-conducteurs fortement dopés possédant une concentration de porteurs de charge comprise entre  $10^{18}$  et  $10^{19}$  porteurs. $\text{cm}^{-3}$  à température ambiante [10].



**Figure II.5.** Dépendance de  $\rho$ ,  $\lambda$ ,  $S$  et  $Z$  avec la concentration des porteurs de charge à 300 K.

#### II.4.4. Critères d'optimisation d'un dispositif thermoélectrique

Même si les performances des matériaux conventionnels a été considérablement améliorée, le facteur de mérite  $ZT$  de la plupart des matériaux thermoélectriques est encore aujourd'hui généralement limité à des valeurs proches de 1. Afin d'améliorer ces valeurs, plusieurs pistes peuvent être envisagées et visent principalement à tenter de découpler les propriétés électriques et thermiques de manière à pouvoir les optimiser séparément.

##### II.4.4.1. Optimisation des propriétés électriques

L'optimisation des propriétés électriques passe par une maximisation du facteur de puissance  $S^2/P$ . La difficulté majeure provient de l'interdépendance de ces deux propriétés via la concentration de porteurs de charge et leur masse effective. Celle-ci peut être mieux appréhendée en s'intéressant à des modèles relativement simples de transport électronique. Dans le cas des métaux et des semi-conducteurs dégénérés, le pouvoir thermoélectrique est donné par la relation

$$S = \frac{8\pi^2 K_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (\text{II.17})$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $h$  est la constante de Planck et  $n$  est la concentration de porteurs de charge. Cette relation permet de mettre en lumière le compromis auquel il est nécessaire d'aboutir : l'augmentation de  $n$  va certes résulter en une diminution de la résistivité électrique (car  $\frac{1}{\rho} = ne\mu$  où  $e$  est la charge élémentaire et  $\mu$  est la mobilité) mais elle se traduira également par une diminution du pouvoir thermoélectrique selon l'expression (II.17).

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, ce sont les semi-conducteurs fortement dopés voire les semi-métaux qui offrent le meilleur compromis entre  $n$  et le pouvoir thermoélectrique ( $n$  est alors de l'ordre de  $10^{19}$  à  $10^{21}$  porteurs.cm<sup>-3</sup>). La relation (II.17) montre également que  $S$  est directement proportionnel à la masse effective des porteurs de charge qui, elle, est liée à la structure de bande électronique. La masse effective est susceptible d'être élevée dans le cas d'une densité d'états au niveau de Fermi élevée. Cette simple constatation a cependant des répercussions importantes sur la résistivité électrique. En effet, des porteurs de charges présentant une masse effective élevée posséderont une mobilité plus faible (car  $\mu \propto 1/m^*$  tendant à augmenter la résistivité électrique). Il est ainsi essentiel d'un point de vue thermoélectrique de considérer des composés qui offrent le meilleur compromis possible entre une forte masse effective et une forte mobilité des porteurs de charge, ces deux propriétés tendant à être incompatibles.

Nous venons de le voir, optimiser le pouvoir thermoélectrique sans affecter la résistivité électrique se révèle être une tâche difficile. Cependant, deux approches générales peuvent être envisagées pour y parvenir. Afin de mieux les comprendre, il est utile de se référer à la relation de Mott qui, dans la limite dégénérée, relie le pouvoir thermoélectrique à la densité d'états et à la mobilité des porteurs de charge selon la relation :

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{3} T \left( \frac{1}{g(E)} \frac{\partial g(E)}{\partial E} + \frac{1}{\mu(E)} \frac{\partial \mu(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (\text{II. 18})$$

Où  $E$  représente l'énergie,  $g(E)$  la densité d'états et  $\mu(E)$  la mobilité des porteurs de charge. La première approche pouvant être envisagée consiste à optimiser le terme  $\partial\mu(E)/\partial E$  C'est-à-dire à tenter de modifier les mécanismes de diffusion des porteurs de charge. Cette première possibilité se révèle toutefois délicate à mettre en œuvre puisqu'il est en effet très difficile voire même impossible de prédire quelle sera l'influence d'une substitution donnée sur ces mécanismes. La deuxième approche s'oriente quant à elle vers l'optimisation du second terme.

$\partial g(E)/\partial E$  C'est-à-dire à augmenter la variation de la densité d'états au niveau de Fermi  $E_F$  Cette approche offre l'avantage de pouvoir être prédite à partir de calculs de structure de bande électronique. Plusieurs possibilités permettent d'aboutir expérimentalement à cette augmentation. La plus simple consiste à jouer sur la substitution de un ou plusieurs des éléments du composé étudié. Une seconde piste de recherche qui s'est révélée récemment être très intéressante concerne le concept d'état résonant. Cet effet est lié à l'apparition d'un maximum localisé dans la densité d'états dû à un niveau d'énergie additionnel provenant d'une impureté présente dans le réseau cristallin d'un matériau. Le pouvoir thermoélectrique est alors plus élevé si le niveau de Fermi se retrouve exactement positionné au niveau de cet accroissement local. Cette approche présente l'indéniable avantage de permettre l'optimisation du pouvoir thermoélectrique sans influencer de façon trop importante la résistivité électrique ou la conductivité thermique. Ce phénomène a été mis en évidence dans le composé thermoélectrique PbTe dopé avec des atomes de thallium faisant office d'impuretés. Si le tellure de plomb présente un  $ZT$  de l'ordre de 0,7 vers 800 K, la présence d'une faible concentration de thallium sur le site du plomb (Tl<sub>0,02</sub>Pb<sub>0,98</sub>Te) double cette valeur ( $ZT \sim 1,5$  à 800 K) [11].

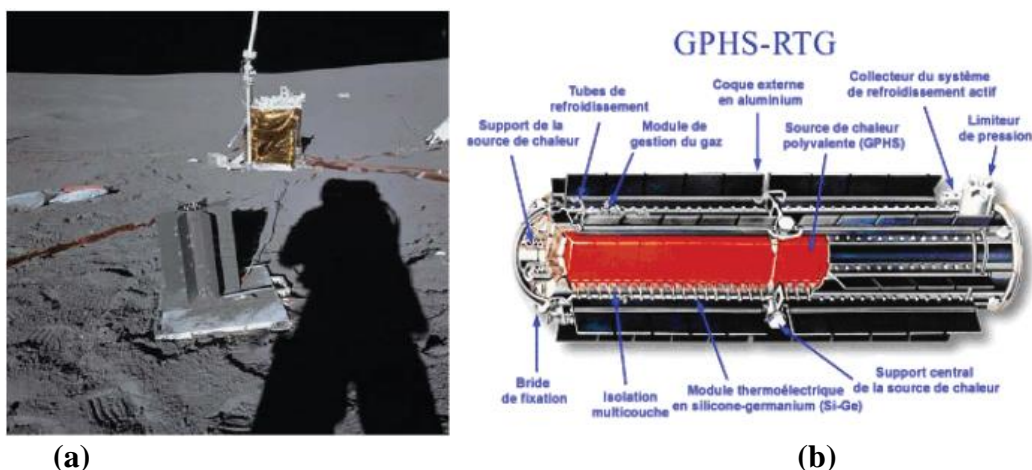
Si l'utilisation d'un élément aussi toxique que le thallium rend le développement de dispositifs thermoélectriques avec ce type de composés quelque peu délicat, cette étude a néanmoins eu le mérite de confirmer l'existence de ce phénomène et de souligner son impact spectaculaire sur les propriétés thermoélectriques.

Notons enfin que la plupart des matériaux thermoélectriques conventionnels présentent des écarts à la stoechiométrie idéale du fait de la présence de défauts intrinsèques. Ces défauts, qui comprennent les lacunes et les défauts d'antisites, permettent d'optimiser la concentration des porteurs de charges. Un exemple typique est donné par les composés  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ , dans lesquels ce sont ces défauts qui jouent un rôle essentiel dans la détermination du type de conduction et de la concentration de porteurs, plutôt que les dopants extrinsèques [12-13]. La nature et la concentration de ces défauts intrinsèques sont non seulement très sensibles à la composition du matériau mais également à la nature des éléments dopants utilisés

## II.5. Les applications

### II.5.1. La génération d'électricité

La génération d'électricité par effet thermoélectrique a trouvé ses premières applications dans le domaine spatial. En effet, des générateurs thermoélectriques à radioisotope, dénommés par l'acronyme RTG pour « Radioisotope Thermoelectric Generator », ont été développés à partir de 1962 pour remplacer les cellules photovoltaïques dans les sondes spatiales de la NASA comme Voyager I et II, Cassini, Galiléo [14] ou plus récemment le rover Curiosity sur Mars. Ces générateurs alimentent ces sondes encore aujourd'hui dans leur voyage au-delà du système solaire soit plus de 40 ans après leur lancement. La source chaude est constituée d'un combustible nucléaire ( $\text{PuO}_2$ ) qui, par désintégration, fournit la chaleur nécessaire aux modules thermoélectriques; Figure I-6.



**Figure II.6.** (a) Schéma du 'radioisotope thermoélectrique générateur' de la sonde spatiale CASSINI. (b) Photographie d'un générateur thermoélectrique SNAP-27 RTG déployé sur la lune par les astronautes de la mission d'Apollo 14 [15].

Dans le domaine automobile, près de deux tiers de l'énergie créée par la combustion du carburant est rejetée sous forme de chaleur alors que seul un tiers de cette énergie est utilisé pour le fonctionnement des automobiles. La vapeur d'eau est rejetée près du sol et se condense rapidement par échange d'énergie avec le milieu ambiant. Auparavant, la chaleur rejetée dans l'environnement était perçue comme une énergie trop pauvre pour pouvoir être utilisée de manière rentable mais ceci n'est plus le cas de nos jours. En effet, les efforts s'intensifient à travers le monde pour rendre possible la récupération d'une partie de l'énergie thermique perdue dans les automobiles. L'insertion de modules thermoélectriques pourrait aider à générer l'énergie nécessaire constituant de ce fait une alternative intéressante à l'utilisation d'un alternateur. La récupération de l'énergie thermique rejetée pourrait également fournir une puissance électrique pour, par exemple, recharger la batterie. En 2011, les sociétés Tenneco et Gentherm ont présenté un prototype de générateur thermoélectrique pour les voitures légères des constructeurs BMW et Ford. Ce prototype est capable de générer de l'électricité à partir de la chaleur émise par le pot d'échappement de la voiture. L'électricité générée participe à l'alimentation du système électrique de la voiture et recharge également sa batterie ce qui réduirait de 5% la consommation de carburant de la voiture, voire même plus sur de longues distances. L'intégration des réfrigérateurs thermoélectriques pour la climatisation est aussi envisagée avec un gain total de carburant attendu d'environ 10 % ; Figure II.7.

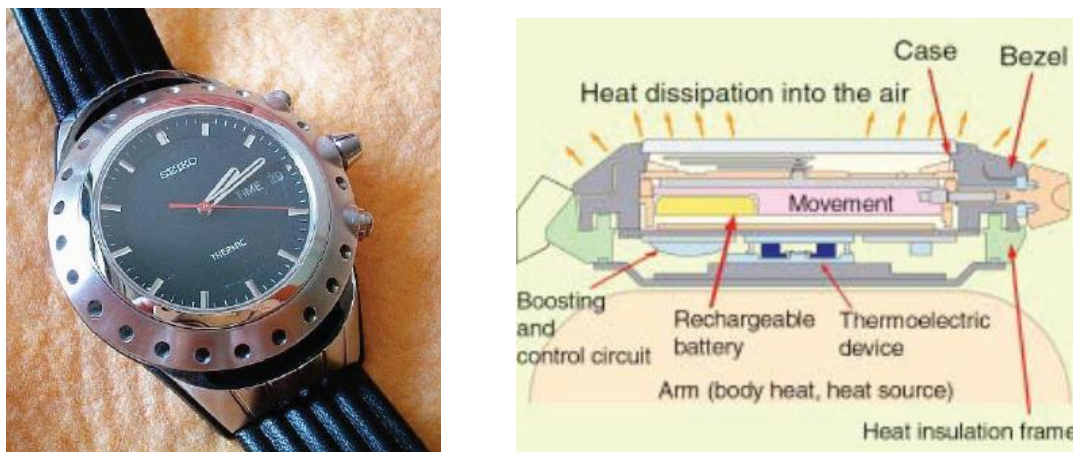


**Figure II.7.** Concept d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité à partir de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule (source BMW) [15].

Outre les automobiles, les industries rejettent elles aussi d'énormes quantités de chaleur qui peuvent se révéler nocives pour les écosystèmes environnants. Dans ce cas, l'insertion de modules thermoélectriques pourrait servir à exploiter la chaleur dégagée afin de la transformer en électricité. Les centrales nucléaires, par exemple, possèdent un système d'évacuation de la chaleur qui peut être comparé à celui des voitures, mais à une échelle beaucoup plus importante. L'énergie produite à partir des chaleurs rejetées serait alors utilisée sur le site de production tout en évitant un apport supplémentaire en énergie.

Dans le secteur de la microélectronique (détecteurs, émetteurs, etc.), la génération de faible puissance (de l'ordre du Watt) trouve des applications pour l'alimentation de microordinateurs ou de téléphones par exemple mais aussi pour l'alimentation de systèmes mécaniques miniaturisés comme les petits robots ou encore les robots d'exploration.

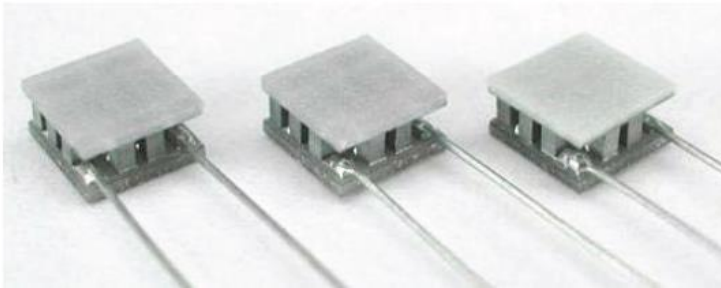
Grâce aux modules thermoélectriques, de l'électricité peut également être générée à partir de la chaleur humaine. Le groupe japonais Fujitsu a développé un bracelet capable de collecter de petites quantités de chaleur humaine et de la transformer en électricité par le biais d'un dispositif semi-conducteur. Néanmoins ces quantités de chaleur n'étant pas suffisantes pour produire de l'énergie, une autre source telle que la lumière ambiante est nécessaire pour assurer le fonctionnement de ce bracelet. Ce dernier pourrait trouver son utilité dans le domaine médical en permettant de contrôler d'une manière autonome les conditions physiologiques d'une personne telles que la pression artérielle, le rythme cardiaque ou la température corporelle et ceci en alimentant un capteur. Un autre groupe japonais créateur de montres, Seiko, a développé une des premières applications commercialisées : la montre Thermic de Seiko. Cette montre est constituée de 10 modules thermoélectriques. Bien que la différence de température entre le corps humain et l'environnement soit faible, le système produit suffisamment de puissance électrique pour alimenter la montre. La tension en sortie est de 200 à 300 mV et est amplifiée par un convertisseur. La figure II.8 montre le dispositif permettant le fonctionnement de la montre.



**Figure II.8.** (a) Photographie d'une montre Seiko THERMIC n° 25, (b) Coupe transversale de la montre thermique Seiko [15].

### II.5.2. La réfrigération thermoélectrique

L'architecture d'un réfrigérateur thermoélectrique consiste également en l'assemblage de matériaux semi-conducteurs de type  $p$  et  $n$  reliés entre eux par des connexions métalliques [9]. Si l'on applique un courant à partir d'une source de courant extérieure, les jonctions métal/semi-conducteur vont d'un côté se refroidir et de l'autre s'échauffer. Ainsi, on pourra refroidir un objet ou un fluide si on le met en contact avec les zones froides. L'effet Peltier est donc principalement utilisé pour le refroidissement de petits volumes ou de composants électroniques. Par exemple, les modules thermoélectriques permettent de refroidir les transistors de puissance ou les détecteurs optoélectroniques. Dans le domaine de l'instrumentation, ils servent à ajuster la température des cellules détectrices infrarouge ou des lasers de télécommunication. La thermoélectricité est déjà utilisée dans les réfrigérateurs portables de 12 V qui peuvent être branchés dans les automobiles (Figure II.10).



**Figure II.9.** Mini modules pour le refroidissement localisé.



**Figure II.10.** Photographie d'une glacière thermoélectrique portable de quelques litres.

## II.6. Les différentes familles de matériaux thermoélectriques

Entre les années 1950 et 1975, plusieurs matériaux thermoélectriques dits « conventionnels » ont été découverts et étudiés. Certains de ces matériaux, jugés intéressants d'un point de vue industriel, ont pu être utilisés dans des dispositifs thermoélectriques et sont encore implémentés dans les modules commerciaux de nos jours. Cependant, la plupart des matériaux conventionnels présentaient de faibles performances ( $ZT$  inférieur à l'unité). A partir des années 1990, de nouveaux concepts ont été introduits et de nouvelles familles de matériaux dits « non conventionnels » ont été découvertes. De nombreux travaux ont porté sur l'étude de structures cristallines ouvertes ou complexes. Ces travaux s'inscrivent, pour la plupart, dans l'identification de matériaux répondant au concept de Phonon Glass Electron Crystal (PGEC). L'idée est de fabriquer un matériau qui présente une conductivité thermique similaire à celle d'un solide amorphe et les propriétés électroniques d'un cristal.

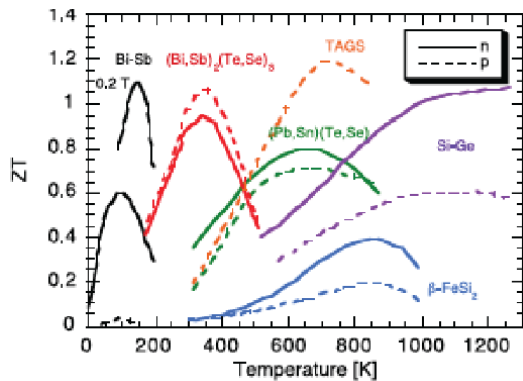
Du fait du très grand nombre de familles de matériaux étudiées jusqu'à présent, nous nous contenterons dans cette partie de présenter les principales propriétés des matériaux thermoélectriques conventionnels ainsi que de matériaux étudiés récemment et qui présentent la particularité de conduire très faiblement la chaleur. Le lecteur intéressé par une revue plus exhaustive pourra se référer à différents articles de la littérature [16-17].

### II.6.1. Les matériaux thermoélectriques conventionnels

Les matériaux thermoélectriques conventionnels sont essentiellement des semiconducteurs présentant un faible gap ( $0 < E_g < 1$  eV). Chacune de ces familles de matériaux opère dans une gamme de température particulière (Fig. II.11).

Pour des applications basses températures, les meilleurs matériaux sont les alliages semi-conducteurs à base de bismuth et d'antimoine BiSb de type  $n$ . Pour des températures comprises entre 200 et 450 K, ce sont les composés à base de tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) qui présentent les valeurs de  $ZT$  les plus élevées. Ces composés sont encore aujourd'hui les matériaux les plus utilisés dans les modules commerciaux pour des applications essentiellement orientées vers la réfrigération. La formation de solutions solides entre  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et des composés  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ou  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  permet d'améliorer le facteur  $ZT$  en réduisant la conductivité thermique sans affecter notablement la résistivité électrique.

Les compositions conduisant aux meilleures performances thermoélectriques sont voisines de  $(\text{Sb}_{0,8}\text{Bi}_{0,2})_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_3$  pour des matériaux de type  $p$  et  $n$ , respectivement. Au-delà de 450 K, ce sont les composés à base de PbTe qui sont les meilleurs candidats, les alliages à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  n'étant plus stables chimiquement. Les deux types de conduction  $p$  et  $n$  peuvent être obtenus avec des propriétés thermoélectriques voisines. Le meilleur composé de type  $n$  est obtenu en substituant une partie du plomb par de l'étain ( $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$ ) alors que les composés de type  $p$  présentent des problèmes de stabilité chimique.



**Figure II.11.** Dépendance en température du facteur  $ZT$  des matériaux conventionnels de type  $n$  et  $p$ .

En vue de remplacer ces derniers, des matériaux dits TAGS (Tellurium Antimony Germanium Silver) ont été proposés. Ces matériaux possèdent une composition chimique  $(\text{AgSbTe})_{1-x}(\text{GeTe})_x$  et présentent des propriétés thermoélectriques supérieures à celles de PbTe. Toutefois, leur stabilité en température reste insatisfaisante.

Dans la même gamme de température que PbTe se trouve la phase  $\beta$  du disiliciure de fer ( $\beta\text{-FeSi}_2$ ). Ce matériau possède l'avantage d'être inerte vis-à-vis de l'oxydation, d'être stable chimiquement et de présenter un faible coût. Cependant, ses propriétés thermoélectriques restent modestes avec un  $ZT$  maximal de l'ordre de 0,4 vers 900 K. À plus haute température, les matériaux qui ont été utilisés dans des dispositifs thermoélectriques sont les alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  dopés au bore ou au phosphore. Ils peuvent opérer jusqu'à 1300 K sans dégradation notable. Les compositions les plus intéressantes sont celles riches en silicium ( $x = 0,1 - 0,3$ ).

Dans la suite de cette première partie, nous nous intéressons plus particulièrement aux composés  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$  et  $\text{PbTe}/\text{PbSe}$  qui présentent les meilleures performances thermoélectriques à température ambiante et à moyenne température, respectivement.

## II.6.2. Les matériaux non conventionnels

### II.6.2.1. Les skutterudites

Historiquement, le mot « skutterudite » est dérivé du nom d'une ville en Norvège, Skutterud, où des minéraux de cette famille ( $\text{CoAs}_3$ ) ont été découverts. Leur structure cristalline a été caractérisée en 1928 par I. Oftedal [18]. En général, les skutterudites possèdent la formule chimique  $\text{TX}_3$  où le métal de transition  $T$  peut être le cobalt (Co), le rhodium (Rh) ou l'iridium (Ir). Le pnictogène  $X$  peut être le phosphore (P), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb). La structure cristalline de ces composés est qualifiée d'ouverte du fait de la présence de deux grands vides par cellule unitaire offrant la possibilité d'insérer divers éléments. La famille de composés skutterudites a depuis suscité un énorme intérêt en thermoélectricité en raison de la grande variété des phénomènes électroniques et magnétiques qu'elle présente [19].

Les skutterudites remplies présentent des valeurs de pouvoir thermoélectrique élevées pouvant atteindre les  $150 \mu\text{V.K}^{-1}$  et ce, même pour des concentrations de porteurs de charge élevées. Ces matériaux présentent aussi l'avantage d'avoir une conductivité thermique de réseau extrêmement faible, essentiellement en raison d'une diffusion accentuée des phonons par les ions présents dans les cavités de la structure.

### II.6.2.2. Les clathrates

Le terme clathrate est généralement utilisé en chimie pour décrire une structure à cage dans laquelle certains atomes (que l'on insert ou qui sont déjà présents dans la structure) résident au centre de polyèdres complexes. Bien qu'un grand nombre de types de clathrates existe [20-21], les clathrates dits de type I sont les composés qui demeurent encore aujourd'hui les plus étudiés d'un point de vue thermoélectrique. Les clathrates de type-I possèdent une formule chimique générale  $A_8B_{16}E_{30}$  avec  $A = \text{Na, K, Ba}$  ;  $B = \text{Zn, Cd, Ga, As, Sb, ou Bi}$  et  $E = \text{Al, In, Si, Ge, Sn}$ . Ces composés cristallisent dans une structure cubique décrite dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$  [20] avec un paramètre de maille  $a$  de l'ordre de  $10 \text{ \AA}$  (Figure I.15).

### II.6.2.3. Les tétraédrites

Le terme tétraédrite désigne une classe de minéraux appartenant à la famille générique des falhores [22] que l'on retrouve comme sous-produit de minerais desquels est extrait le cuivre. Ces matériaux se rencontrent principalement dans les veines hydrothermales qui se sont constituées à faible ou moyenne température. Par conséquent, ils se rencontrent très fréquemment dans la nature et ont été découverts sur de nombreux sites à travers le monde. Ils sont facilement exploitables et dépourvus d'éléments toxiques.

La formule chimique générale de ces composés peut se mettre sous la forme  $A_{12}X_4Y_{13}$  où  $A$  est un métal de transition (Cu, Ag, Zn, Ni, Fe, Co, Mn),  $X$  est un pnictide (Sb, As, Te ou Bi en

faible concentration) et  $Y$  est un élément chalcogène (S ou Se en faible concentration) [23,24]. Tous ces éléments sont susceptibles d'entrer dans la composition chimique des tétraédrites et de nombreux travaux effectués en minéralogie ont eu pour but de déterminer leur composition en fonction de leur provenance géographique. En minéralogie, plusieurs noms leur ont été attribués en fonction de leur composition et de leur provenance [22]. Par exemple, le terme tétraédrite fait référence aux composés riches en Sb ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) alors que les composés riches en As ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ) sont dénommés ténnantites [25]. Les principales sous-familles sont regroupées Figure I-17 ainsi que les solutions solides qu'elles sont susceptibles de former entre elles.

Les tétraédrites cristallisent dans une structure cubique comprenant 58 atomes par maille [26]. Le paramètre de maille  $a$  de cette structure cubique, qui contient deux fois l'unité formulaire ( $Z = 2$ ), est voisin de 10,36 Å [22]. Les éléments  $A$ ,  $X$  ou  $Y$  sont distribués sur 5 sites cristallographiques distincts [26]. Parmi toutes les compositions chimiques susceptibles d'exister, le composé  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  peut être considéré comme le composé parent de la famille des tétraédrites.

Les atomes de cuivre sont distribués sur deux sites cristallographiques et présentent par conséquent des environnements chimiques différents. Les premiers (Cu1) possèdent une coordination tétraédrique composée de trois atomes S et un atome Sb alors que les seconds (Cu2) possèdent une coordination trigonale composée de trois atomes de soufre voisins coplanaires (plans triangulaires grisés sur la Figure I-18). Sur les 13 atomes de S que comporte la structure, 12 présentent un environnement tétraédrique alors que l'environnement du dernier est composé de 6 atomes de Cu formant un octaèdre [26,27].

L'une des caractéristiques majeures des tétraédrites rendant ces matériaux très attractifs d'un point de vue thermoélectrique est leur conductivité thermique de réseau extrêmement faible (environ  $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à 300 K). En plus de ces différentes caractéristiques cristallographiques, la capacité qu'ont les atomes Cu2 à vibrer autour de leur position d'équilibre est un paramètre essentiel de ces matériaux.

## Conclusion

La récupération de la chaleur perdue pour produire de l'électricité dans des zones ou emplacements non reliés à un système de production d'électricité centralisé sont des enjeux importants dans le contexte environnemental actuel. La thermoélectricité représente une alternative crédible pour convertir une partie de cette chaleur en énergie électrique utile. Les recherches dans ce domaine se concentrent principalement sur le design de nouveaux matériaux thermoélectriques présentant des valeurs de  $ZT$  aussi élevées que possible sur une large gamme de température. Pendant longtemps, les générateurs thermoélectriques ont été cantonnés à des niches technologiques et notamment à des applications spatiales. Du fait de leur extrême fiabilité, ces générateurs ont été utilisés pour générer l'électricité nécessaire au fonctionnement de la grande majorité des sondes spatiales (Voyager I et II, Apollo, Pioneer ou encore Curiosity). Cependant, leur coût élevé et leur faible rendement ont freiné leur développement pour des applications terrestres plus courantes.

Ces deux dernières décennies ont vu l'émergence d'un grand nombre de nouveaux composés susceptibles de supplanter les matériaux conventionnels utilisés jusqu'à présent dans des modules thermoélectriques. L'état de l'art succinct que nous avons présenté sur ces matériaux a montré que de nouvelles pistes de recherche semblent prometteuses pour espérer pouvoir synthétiser des matériaux présentant des valeurs de  $ZT$  supérieures à 1,5 à haute température. Parmi celles-ci, l'optimisation des propriétés électriques de matériaux qui possèdent naturellement une très faible aptitude à conduire la chaleur a permis d'obtenir un certain nombre de composés tels que les tétraédrites ou les clathrates avec des valeurs de  $ZT$  intéressantes à haute température.

En plus de ces familles, les structures dites homologues représentent une autre classe de matériaux présentant des valeurs de conductivité thermique de réseau extrêmement faibles (inférieures à  $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à haute température) proches de celles observées dans les solides amorphes. Le chapitre suivant a pour but de présenter de manière plus détaillée ce type de structures parmi lesquelles se trouve la famille de composés à base des composés  $\text{PbSe}$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  que nous avons choisi d'étudier au cours de cette thèse.

**Références**

- [1] M. S. Dresselhaus, *Adv. Mater.*, 19, 1043 (2007).
- [2] G. Chen, M. S. Dresselhaus, J. P. Fleurial, T. Caillat, *Int. Mater. Rev.*, 48, 45 (2003).
- [3] C. Uher, *Semiconductors and Semimetals Series*, 69, 139 (2001).
- [4] G. S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis, *Mater. Res. Soc. Bull.*, 31, 199 (2006).
- [5] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, G. J. Snyder, *Dalton Trans.*, 2099 (2007).
- [6] T. J. Seebeck, *Abhand. Deut. Akad. Wiss.*, (1822).
- [7] J. C. Peltier, *Ann. Chem.*, LVI, 371 (1834).
- [8] J. M. Giovanni, *Bulletin Technique de la Suisse Romande*, volume 23, (1977).
- [9] B. Lenoir, *Thermoélectricité : des principes aux applications*, Techniques de l'ingénieur, 1 (1990).
- [10] A.F. Ioffe, *Semiconductor thermoelements*, Infosearch (1957).
- [11] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, *Science*, 321, 554 (2008).
- [12] J. Horak , K. Cermak , L. Koudelka , *J. Phys. Chem. Solids.*, 47 , 805 (1986)
- [13] P. Lostak , J. Navratil , J. Sramkova , J. Horak , *Phys. Status Solidi A*, 135 , 519 (1993).
- [14] L. E. E. Sung-youn, *La Thermoélectricité*, (2010).
- [15] <http://energiein.e-monsite.com>
- [16] H. J. Goldsmid, *Electronic Refrigeration*, Pion Limited Publishing, London (1986).
- [17] T. M. Tritt, *Semicond. Semimet.*, Academic Press, vols. 69, 70, 71 (2001).
- [18] I. Oftedal, *Z. Kristallogr.*, A 66, 517 (1928).
- [19] H. Kleinke, *Chem. Mater.*, 22, 604 (2010).
- [20] M. Christensen, S. Johnsen, B.B. Iversen, *Dalton Trans.*, 39, 978 (2010).
- [21] G.S. Nolas, G.A. Slack, S.B. Schujman, *Semiconduct. Semimet.*, T.M. Tritt (Ed.), Academic Press, 69, 255 (2001).
- [22] Y. Moelo, *Le Cahier des Micromonteurs* (3), 81 (2000).
- [23] B. J. Wuensch, *Z. Kristallogr.* 119, 437 (1964).
- [24] L. Pauling, E. W. Neuman, *Z. Kristallogr.* 88, 54 (1934).
- [25] <http://www.mindat.org/min-3924.html>
- [26] K. Suekuni, K. Tsuruta, T. Ariga, M. Koyano, *Appl. Phys. Express*, 5, No. 5, 051201 (2012).
- [27] X. Lu, D. T. Morelli, Y. Xia, F. Zhou, V. Ozolins, H. Chi, *Adv. Energy Mater.*, (2012).

### III.1. Introduction

Les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques du composé  $\text{CaZrO}_3$  dans la structure pérovskite cubique sont calculées en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) avec la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW). Dans cette étude, nous avons utilisé l'approximation LDA, implémenté dans le package WIEN2k. Ce travail est élaboré en quatre étapes : Nous avons commencé par optimiser le paramètre du réseau (paramètre de maille). Nous avons calculé les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'état. En se basant sur la structure de bande, nous avons également calculé les propriétés optiques comme la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, et la réflectivité. Et enfin nous avons calculé les propriétés thermoélectriques.

### III.2. Détails de calcul

Nous présentons les premiers principes de calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques des pérovskites  $\text{CaZrO}_3$ .

En utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) tel qu'implémenté dans le package WIEN2k.

Le potentiel d'échange et corrélation est traité par approximation de densité locale (LDA) pour calculé les propriétés structureles et électroniques, pour mieux décrire les propriétés électronique, nous avons également utilisé l'approche de Tran et Blaha (mBJ) [1] utilisé pour les calculs électroniques et optiques. Cette approximation peut calculer les gaps énergétiques avec une précision similaire avec l'expérimental [2]. Le principe de la méthode FP-LAPW est de deviser l'espace en sphères Muffin-tin (MT) et une région interstitielle située entre les sphères. Afin d'éviter le chevauchement de ces sphères, leurs rayons ( $R_{MT}$ ) pour chaque composé sont illustrés dans le tableau Tableau III.1

Le composé	L'approximation	$R_{mt} * K_{max}$	$K_{Points}$	$G_{max}$	$R_{MT}(\text{Ca})$	$R_{MT}(\text{Zr})$	$R_{MT}(\text{O})$	$R_{MT}(\text{O})$
$\text{CaZrO}_3$	GGA-mbj	9	1000	12	2,5	2,04	1,85	1.9900

Tableau III.1 : Les valeurs de  $R_{mt} * K_{max}$ ,  $K_{Points}$ ,  $G_{max}$ ,  $R_{MT}(\text{Ca})$ ,  $R_{MT}(\text{Zr})$ ,  $R_{MT}(\text{O})$  pour le composé  $\text{CaZrO}_3$ .

### III.3. Les propriétés structurales du composé CaZrO<sub>3</sub>

#### III.3.1. Structures cristallographiques de CaZrO<sub>3</sub>

Au début, notre travail consistait à étudier les propriétés structurales du matériau CaZrO<sub>3</sub> dans la structure cubique Pm-3m (voir figure III.1) appartenant à la famille des pérovskites, dont la formule est ABO<sub>3</sub>. Le type de structure étudié :

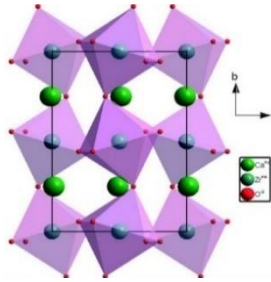


Figure III.1: La structure cristallin Cubique du composé CaZrO<sub>3</sub>.

La configuration électronique du composé CaZrO<sub>3</sub> donnée dans le tableau suivant :

Elément	Nombre d'électrons Z	Configuration électroniques
Ca	20	[Ar] 4s <sup>2</sup>
Zr	40	[Kr] 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>
O	8	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>

Tableau III.2 : les configurations électroniques de chaque élément du composé CaZrO<sub>3</sub>.

#### III.3.2. Détermination des paramètres structuraux du composé CaZrO<sub>3</sub>.

La première étape importante dans nos calculs, est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optique et Thermoélectrique).

On utilise une procédure qui se base sur le principe de l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour la valeur du paramètre du réseau a. La courbe obtenue est ensuite ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan qui est donnée par l'expression suivante[3] :

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

$E_0$  et  $V_0$  étant l'énergie et le volume de l'état fondamental.

$B$ ,  $B'$  sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression P.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}(V)$  et le module de compressibilité  $B$  est déterminé par :

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

La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminée par l'asymétrie de la courbe de l'énergie  $E=f(V)$ . La figure III.2 illustrée ci-dessous, la variation de l'énergie totale  $E(\text{Ry})$  en fonction du volume du composé  $\text{CaZrO}_3$ .

En utilisant une interpolation de cette courbe à l'aide de l'équation de Murnaghan, nous avons déterminé les paramètres de l'état fondamental, nous remarquons que l'énergie présente un minimum correspond aux paramètres de maille optimisés à l'état d'équilibre (température nulle et pression nulle).

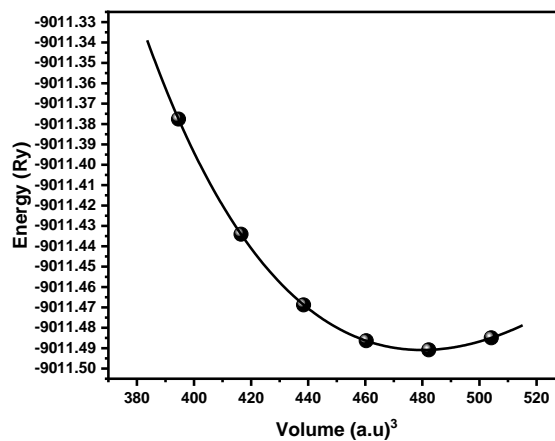


Figure III.2: La variation de l'énergie totale  $E(\text{Ry})$  en fonction du volume  $(\text{a.u.})^3$ ; du composé  $\text{CaZrO}_3$ .

Le tableau ci-dessous (Tableau III.3) regroupe les résultats obtenus pour tous les paramètres d'équilibre tels que la constante du réseau  $a$ , et le module de compressibilité  $B$  et sa première dérivée  $B'$ , et l'énergie minimale  $E_{\text{min}}$  qui sont comparés avec d'autres résultats expérimentaux.

Nous avons aussi présenté les valeurs théorique et expérimentales disponibles dans la littérature, Comme le montre le tableau

Le composé	Les paramètres	GGA	Autres calculs	Résultats expérimentaux
<b>CaZrO<sub>3</sub></b>	a(A°)	4.1428	4,011[6,7] 4,138[4]	4,020[5]
	B(GPa)	154.2679	-	-
	B'	4.5509	-	-
	E <sub>min</sub> (Ry)	-9011.4908	-	-

Tableaux III.3 : Les propriétés structurales du composé CaZrO<sub>3</sub>, le paramètre du réseau a(A°).

La comparaison de nos résultats avec les résultats trouvés dans la littérature nous permet de vérifier la fiabilité de notre calcul. Les valeurs des paramètres obtenues pour le paramètre de maille ; sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales et théoriques obtenus par les recherches scientifiques.

Dans l'ensemble général. Ces résultats viennent confirmer l'efficacité de l'approximation GGA.

### III.4. Les Propriétés électroniques de composé CaZrO<sub>3</sub>

L'étude des propriétés électroniques d'un composé nous permet de déterminer leurs caractéristiques telles que son caractère (conducteur, semi-conducteur ou isolant), le gap d'énergie et la distribution des charges.

#### III.4.1. Structure de bande

La structure de bandes de composé CaZrO<sub>3</sub> calculée, par la méthode FP-LAPW, en se basant sur l'approximation mBJ-GGA dans la zone de Brillouin entre -14 eV et 8 eV selon les points de haute symétrie sont présentées dans la figure III.3, le niveau de Fermi est y représenté aussi.

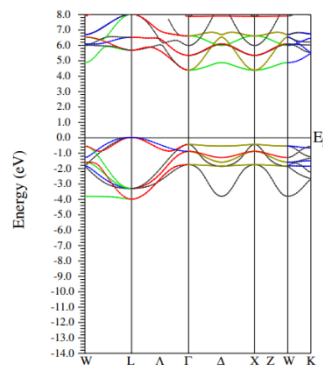


Figure III.3 : La structure des bandes du composé CaZrO<sub>3</sub> calculée par l'approximation mBJ-GGA

La structure de bande est calculée dans les points de symétrie élevés de la zone de Brillouin, le zéro de l'énergie est choisi pour coïncider avec le niveau d'énergie de Fermi. On peut voir clairement de la Figure III.3 que  $\text{CaZrO}_3$  a un gap indirect suite le maximum de bande de valence  $v$  est située au point de symétrie L par contre le minimum de la bande de conduction est localisé au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin (les transitions optiques sont indirectes), alors on peut dire que ce composé est un semi- conducteur avec un gap énergétique égale à (4,484 eV). Enfin, les valeurs de bande interdite sont les paramètres les plus importants pour un certain nombre d'applications des systèmes de type pérovskite.

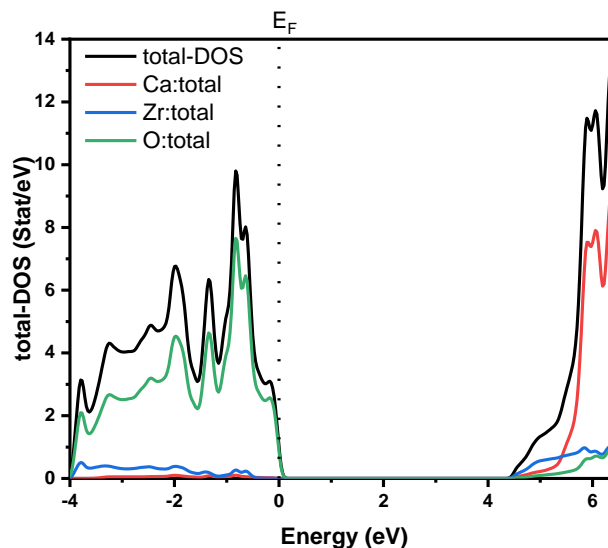
Le compose	Gap d'énergie(ev)		
	GGA	GGA-mbj	Autres calculs
CaZrO3	3,427	4,484	4,56[8]

Tableau III.4 : Les valeurs du gap d'énergie pour le composé  $\text{CaZrO}_3$  par les approximations GGA et mBJ-GGA.

### III.4.2. La densité d'états totales et partielles (D.O.S)

Pour comprendre en globale la structure électronique d'un composé, la procédure suivie est le calcul des densités d'états totales et partielles.

La densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) ont été calculées et tracée en utilisant l'approche mBJ-GGA pour le composé  $\text{CaZrO}_3$  dans la figure III.4:



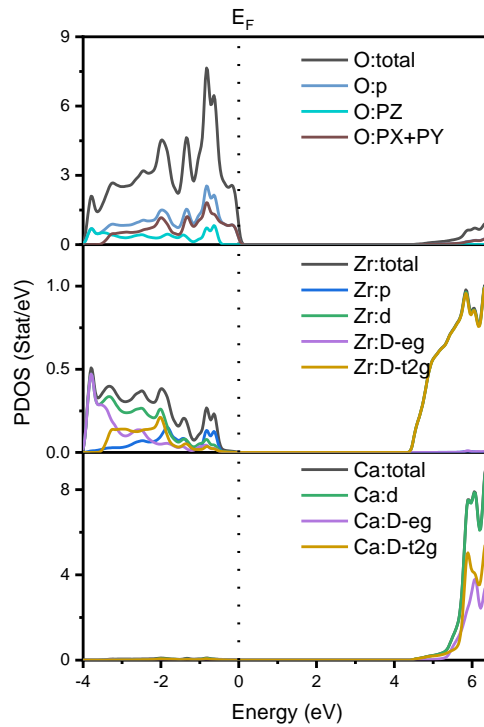


Figure III.4 : La densité d'état totale et partielle du composé  $\text{CaZrO}_3$ .

La densité d'états (**DOS**) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques.

La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états. Les courbes de densités d'états électroniques (**DOS** Densité Of States) représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des **DOS**, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de fermi.

Les courbes de la densité d'états totale (**TDOS**) et partielle (**PDOS**) pour le composé **CaZrO3** sont illustrées sur les figures (III.4) montrent la contribution de chaque orbitale à la structure électronique.

La première région est localisée à environ  $[-4 \text{ eV} \text{ à } E_F \text{ eV}]$  au-dessous du niveau de fermi  $E_F$ , les niveaux du calcium et du zirconet étant localisés très profondément dans la bande de valence (BV), ils ne participent donc pas à la conduction elle est composée principalement des états p et  $p_x+p_y$  de l'atome O.

La seconde région est localisée entre  $[4.5 \text{ eV} \text{ à } 6.5 \text{ eV}]$ , au-dessus de  $E_F$  c'est-à-dire dans la bande de conduction, est dominée par les états d de l'atome Ca. En effet, comme la montre la densité d'état, la couche chalcogène constituée d'élément O contribuent majoritairement à la conduction électronique.

### III.5. Propriétés optiques

Dans cette partie, nous présentons les propriétés optiques ainsi que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la réflectivité du CaZrO<sub>3</sub>.

#### III.5.1. La fonction diélectrique

La fonction diélectrique est connue pour décrire la réponse optique du milieu à toutes les énergies de photons

$$E = hc / \lambda \tag{III.3}$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{III.4}$$

La partie imaginaire  $\varepsilon_2$  traduit l'absorption du matériau et elle est directement liée à la structure de bande électronique du matériau, tandis que la partie réelle  $\varepsilon_1$  est liée à la polarisation du milieu.

Nous avons calculé les variations entre 0 et 13,4 eV, de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique.

Nous présentons sur la Figure III.5 les variations de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique. Les pics de la courbe de variation de  $\varepsilon_2(\omega)$  correspondent aux maximums d'absorption résultant des transitions électroniques inter bandes (de la bande valence vers la bande de conduction).

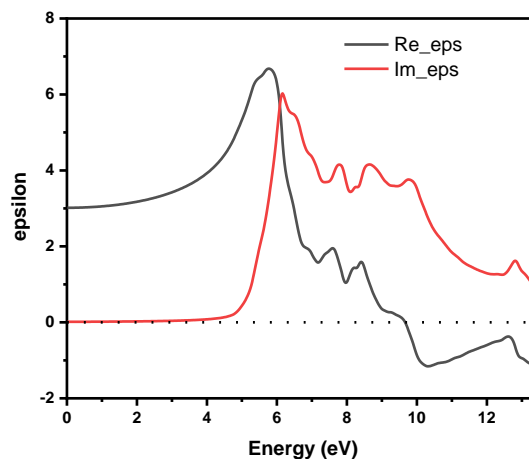


Figure III.5: Partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique du composé CaZrO<sub>3</sub>.

La Figure III.5 montre les résultats calculés de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique de composé CaZrO<sub>3</sub>.

Le premier point critique de la fonction diélectrique correspondant à seuil d'absorption fondamentale qui commence à environ 4,88eV. L'origine de ce point est due à la transition optique entre la bande de valence la plus élevée et la bande de conduction la plus basse. Ainsi, on remarque à côté du pic fondamental que le pic principal qui reflète l'absorption maximale est situé à 12,80 eV. La partie imaginaire de la fonction diélectrique montre un pic principal dans deux région : la région ultra-violet et la région visible. On peut remarquer que pour ce composé, la fonction devient nulle, où la dispersion à ces valeurs d'énergie est nulle et, par conséquent, l'absorption est maximale. Le pic principal de  $\epsilon_1(\omega)$  est situé à 12,63 eV. Notre valeur calculée de la constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  est égale 3.01.

### III.5.2. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un matériau est habituellement rencontré sous sa forme réelle. Néanmoins, on peut le rencontrer sous sa forme complexe.

$$(\omega) = \tilde{n}(\omega) + ik(\omega) \tag{III.5}$$

Avec  $n$  l'indice de réfraction complexe,  $n$  l'indice de réfraction réel,  $k$  le coefficient d'extinction du matériau (lié au coefficient d'absorption).

L'indice de réfraction caractérise la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans le matériau et il est directement relié à la valeur diélectrique du matériau.

Le coefficient d'extinction d'un matériau, est une mesure qui caractérise la capacité du matériau à absorber une onde électromagnétique à une longueur d'onde particulière. Les grandeurs  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$  sont définies par les relations suivantes :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{(\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega))}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \tag{III.6}$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{(\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega))}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \tag{III.7}$$

Pour les faibles fréquences ( $\omega \approx 0$ ) la relation (III.8) devient :

$$n(0) = \sqrt{\epsilon(0)} \tag{III.8}$$

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  du composé  $\text{CaZrO}_3$  sont présentés sur la Figure III.6.

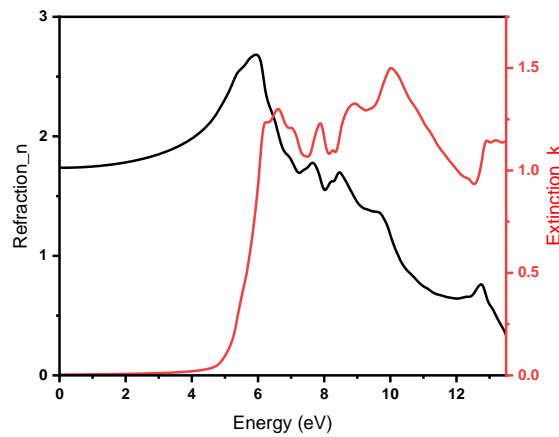


Figure III.6 : l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  en fonction de l'énergie du composé  $\text{CaZrO}_3$ .

D'après cette courbe, La valeur de l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de l'énergie jusqu'à 5,94 et après cela, elle commence à diminuer jusqu'à 12 eV et elle a également présenté un comportement non linéaire.

La valeur de l'indice de réfraction statique  $n(0)$  de  $\text{CaZrO}_3$  cubique est égale 1,73. La valeur maximale de l'indice de réfraction observée sur le spectre et correspondant à l'énergie 5,91 eV.

Le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle. La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur le spectre et correspondant à l'énergie 10,02 eV.

### III.5.3. Le Coefficient d'Absorption et conductivité

Le flux de photons qui se propage dans le solide décroît suivant une loi exponentielle proportionnellement à la distance parcourue  $x$ , décrite par la relation :

$$\Phi(x) = \Phi_0 e^{-\alpha(\lambda) \cdot x} \tag{III.9}$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  dépend de la partie imaginaire et de l'indice de réfraction complexe  $k(\omega)$  :

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

La conductivité optique  $\sigma(\omega)$  relie le champ électrique  $E(\omega)$  oscillant à la densité du courant  $j(\omega)$  de la manière suivante [9] :

$$j(\omega) = \sigma(\omega) E(\omega) \tag{III.11}$$

Les spectres d'absorption et de conductivité sont montrés dans la Figure III.7. On peut dire à partir de cette courbe qu'il y a une augmentation considérable du coefficient d'absorption qui est présenté dans les basses énergies, il est à noter qu'aux énergies les plus élevées cette augmentation atteint sa valeur maximale. Le coefficient d'absorption est augmenté rapidement.

Le pic maximal est observé à 10,10 eV dans une intervalle d'énergie entre (3,65-13,45) eV. L'absorption commence à 4,63 eV. Cette absorption représente la transition des électrons du maximum de la bande de valence qui est pleine au minimum à la bande de conduction qui est vide. Cela est connu sous le nom du seuil d'absorption fondamental. La longueur d'onde qui correspond à ce seuil d'absorption est  $\lambda = 268$  nm, la longueur d'onde qui correspond à ce maximum d'absorption est  $\lambda = 122$  nm dans un seul domaine : ultra-violets.

Dans le spectre de conductivité optique on peut voir plusieurs pics correspondant aux transitions entre les bandes dans intervalle d'énergie entre (4,28-13,40) eV.

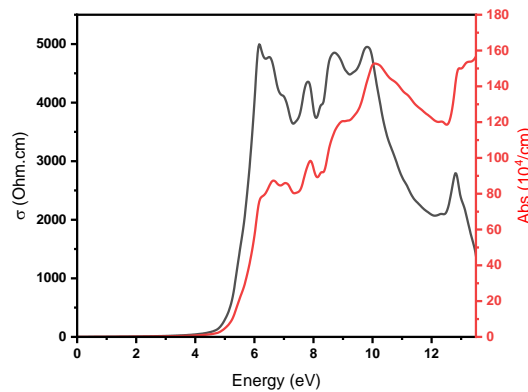


Figure III.7: Coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  et conductivité  $\sigma(\omega)$  en fonction d'énergie du composé  $\text{CaZrO}_3$ .

### III.5.4. La réflectivité

Le coefficient de réflexion est un paramètre très important car il caractérise la puissance réfléchiée à l'interface du solide, il est en fonction de l'indice de réfraction et est donné par la relation suivante :

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \tag{III.12}$$

Le spectre d'évolution de la réflectivité en fonction de l'énergie sont montrés sur La Figure III.8

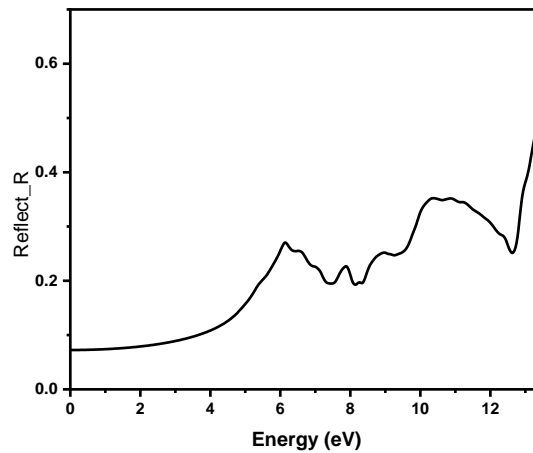


Figure III.8 :Réflectivité  $R(\omega)$  du composé  $\text{CaZrO}_3$

Sur notre courbe de la réflectivité on peut voir que  $R(0) = 0,013$  et la réflectivité est maximale ( $R_{\text{max}}=0,53$ ) à 13,45 eV. Faible réflectivité, alors notre matériau étudié est semi-conducteur et a priori un bon candidat pour une utilisation dans deux domaines: ultra-violet et la lumière visible.

### III.6. Les propriétés de transport thermoélectrique du composé $\text{CaZrO}_3$

Le principe de base de la production d'électricité repose sur la conversion physique directe de la chaleur en électricité. Pour cette raison les chercheurs sont poussés à développer des matériaux qui possèdent des propriétés thermoélectriques (une faible conductivité thermique  $\kappa$ , une conductivité électrique  $\sigma$  élevée et un bon coefficient de Seebeck  $S$ ), par conséquent un facteur de mérite  $ZT$  élevé. Ce dernier inclut les trois paramètres décrivant les matériaux thermoélectriques par la relation :

$$ZT = TS^2\sigma/\kappa. \tag{III.13}$$

#### III.6.1. Coefficient de Seebeck $S$

Dans la figure III.9 qui représente la variation du coefficient de Seebeck de  $\text{CaZrO}_3$  en fonction du potentiel chimique, On peut voir que les valeurs du coefficient de seebeck diminuent avec l'augmentation de la température. Il est clair qu'au voisinage du niveau de Fermi il y a deux pics prononcés représentant le coefficient de Seebeck pour de  $\text{CaZrO}_3$ . On peut voir que  $\text{CaZrO}_3$  présente les valeurs les plus élevées d'environ (0,00295 V/K) à ( $T = 300\text{K}$ ) pour un potentiel chimique  $\mu-\mu_0=0,8643$  eV (type p) et -0,00274 pour un potentiel chimique  $\mu-\mu_0=3,5912$  eV (type n).

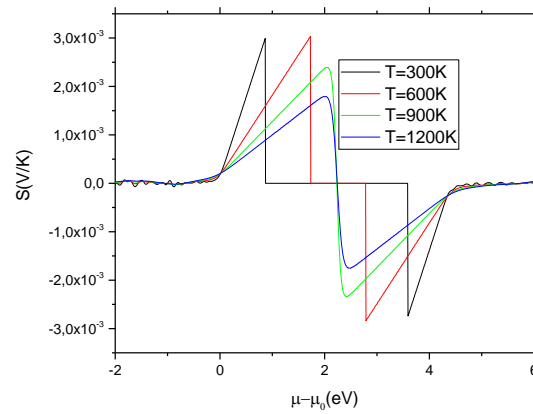


Figure III.9: Variation du coefficient de Seebeck (S) de  $\text{CaZrO}_3$  en fonction du potentiel chimique à 300K, 600 K, 900 K et 1200 K.

### III.6.2. La conductivité électrique

Dans la Figure III.10 qui représente la conductivité électrique sur le temps de relaxation  $\sigma/\tau$  du composé étudié  $\text{CaZrO}_3$  par rapport à le potentiel chimique.

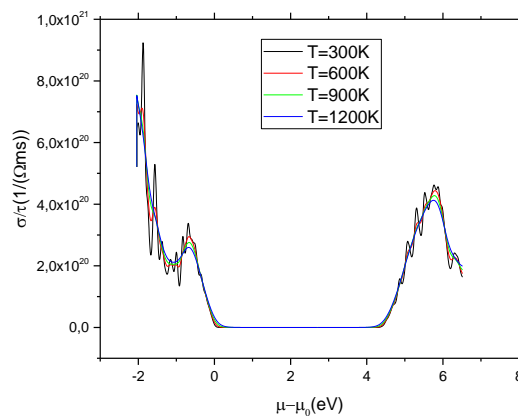


Figure III.10 La conductivité électrique sur le temps de relaxation  $\sigma/\tau$  de  $\text{CaZrO}_3$  en fonction du potentiel chimique à 300, 600, 900 et 1200 K.

On peut voir que la conductivité électrique est minimale autour de  $\mu - \mu_0 = 0$  eV. La valeur maximale de la conductivité électrique égale  $9,21 \times 10^{20} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$  à un potentiel chimique égale  $\mu - \mu_0 = -1,86$  eV. Avec  $\mu_0 = 0,41809$  Ry.

### III.6.3. La Conductivité thermique

La Figure III.11 donne l'évolution de la conductivité thermique sur le temps de relaxation  $\kappa_e/\tau$  en fonction du potentiel chimique pour les températures suivantes : 300 K, 600 K, 900 K et 1200 K. On peut voir que la conductivité thermique est augmenté avec l'augmentation de la température .

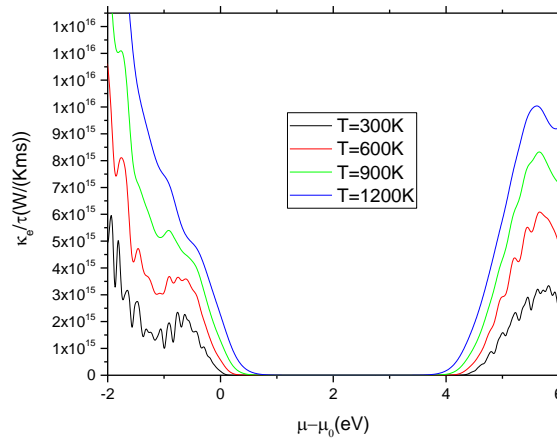


Figure III.11: La conductivité thermique sur le temps de relaxation  $\kappa_e/\tau$  de  $\text{CaZrO}_3$  en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K, 900 K et 1200 K.

### III.6.4. Facteur de mérite

La Figure III.12 représente la variation du facteur de mérite (ZT) de  $\text{CaZrO}_3$  en fonction du potentiel chimique.

Au voisinage du niveau de Fermi et à température ambiante il y a un pic correspondant à la valeur plus élevé de (ZT=0,99) à  $\mu-\mu_0= 0,66$  eV (type p) et (ZT=0,99) à  $\mu-\mu_0= 0,66$  eV (type n)

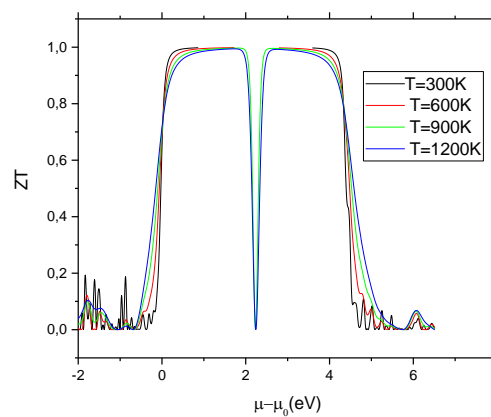


Figure III.12: la variation du facteur de mérite (ZT) de  $\text{CaZrO}_3$  en fonction du potentiel Chimique a à 300 K, 600 K, 900 K et 1200 K.

---

**References bibliographiques**

- [1] F. Tran and P. Blaha. *Physical Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [2] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, *Physical Rev. B* 85, 155109 (2012).
- [3] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1944).
- [4] Z.F. Hou,(2008). Ab initio calculations of elastic modulus and electronic structures of cubic CaZrO<sub>3</sub>., *Science direct PhysicaB*, 403, 2624–2628.
- [5] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, second ed., vol. 2, Interscience Publishers, New York, 1964, pp. 390–395.
- [6] R.A. Davies, M.S. Islama, J.D. Gale, *Solid State Ionics* 126 (1999) 323.
- [7] M.S. Islam, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1027.
- [8] Hoat, D. M., Silva, J. R., & Blas, A. M. (2018). First principles study of structural, electronic and optical properties of perovskites CaZrO<sub>3</sub> and CaHfO<sub>3</sub> in cubic phase. *Solid State Communications*, 275, 29-34.
- [9] V. Ozolin and M. Korling. *Phys. Rev. B* 48, 18304 (1993).

### Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectrique du pérovskite cubique  $\text{CaZrO}_3$ . On utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnel de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé GGA.

Cette étude a été réalisé via le code de calcul Wien2k, on se basant sur -mBJ et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées du potentiel complet (FP-LAPW) :

Concernant le propriétés structurales, nous avons calculé le paramètre de maille ( $a$ ) à l'équilibre, le module de compression à l'équilibre ( $B_0$ ), la dérivée de celui-ci par rapport à la pression ( $B_0'$ ). Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. Donc, nos résultats devraient constituer de bonnes prédictions des propriétés structurales.

Dans notre investigation des propriétés électroniques, le calcul de la structure de bande et la densité d'états de pérovskite cubique  $\text{CaZrO}_3$ , nous ont permis de confirmer que la bande est indirecte et de valeur de 4,484 eV, nous avons conclu que le composé  $\text{CaZrO}_3$  est un semi-conducteur.

Les propriétés optiques montrent que le matériau est bien actif seul dans la région ultra-violet.

Pour l'étude de la thermoélectricité, nous avons clarifié l'effet du potentiel chimique sur le coefficient de Seebeck  $S$ , la conductivité électrique, la conductivité thermique, le facteur de mérite  $ZT$ . Le calcul des coefficients de transport de  $\text{CaZrO}_3$  révèle que la valeur de coefficient de Seebeck et le facteur de mérite est considérable tandis que la conductivité thermique et électrique sont faibles. Alors on peut dire que ce composé a de bonnes propriétés thermoélectriques.

## Résumé :

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, optique et thermoélectriques du composé  $\text{CaZrO}_3$ , dans le but d'identifier et de développer de nouveaux matériaux thermoélectriques. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles, alors notre composé possède donc de bonnes propriétés thermoélectriques permet de se constituer une alternative crédible dans notre environnement et dans les prochaines recherches.

## Abstract :

In this work, we carried out a theoretical study of structural properties, electronic, optical and thermoelectric components of the  $\text{CaZrO}_3$  compound, with the aim of identifying and developing new thermoelectric materials. The results obtained are in good agreement with the theoretical and experimental results available, so our compound has good thermoelectric properties, making it a credible alternative in our environment and in future research.

## ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للخصائص التركيبية، المكونات الإلكترونية والبصرية والكهروحرارية لمركب  $\text{CaZrO}_3$  بهدف تحديد وتطوير مواد حرارية كهربائية جديدة. تتوافق النتائج التي تم الحصول عليها بشكل جيد مع النتائج النظرية والتجريبية المتاحة، لذلك يتمتع مركبنا بخصائص كهروحرارية جيدة، مما يجعله بديلاً موثوقاً به في بيئتنا وفي الأبحاث المستقبلية