

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



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

N° : Ph APP 14/2020.....

OPTION : Physique Appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention

Du diplôme de Master Académique

Par : NAIDJI Fatima Zahra.

Intitulé

**Etude des propriétés thermoélectriques de
BiCuSeO.**

Soutenue le /06 / 2020 devant le jury composé de :

MEGAG Nafissa	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
IBRIR Miloud	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Rapporteur
BERRI Saadi	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019 /2020



الإهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين. أما بعد فاني
أهدي هذا العمل الى :

من قال فيهما الله تعالى بعد بسم الله الرحمن الرحيم " واخفض لهما

جناح النذل من الرحمة وقل ربي ارحمهما كما ربياني صغيرا" الى أعلى انسانية

على قلبي الى الشمعة التي تضيء حياتي أمي الحبيبة الى القلب الكبير
والذي العزيز حفظهما الله لي.

الى من احتجتهم فوجدتهم دائما بجانبني

اخوتي : عزيز، ياسين. و أخواتي :

أحلام، مريم وأبناء اختي أنس، وجدان.

الى اللذين كانوا عوناً لي في مشواري : جدتي و خالي .

الى جميع الأصدقاء : بشرى، حنيفة، دنيا، هاجر، حنان، مريم، بهية....

الى كل من علمني حرفاً و أضاء لي طريق العلم و المعرفة .

NAIDJI FATIMA ZAHRA

Remerciements

*En premier lieu je remercie **Dieu**, le tout puissant auquel je témoigne ma gratitude car il m'a donné le courage et la patience pour mener à bien ce travail jusqu'à la fin.*

*J'exprime mes profonds remerciements à mon encadreur, **Monsieur IBRIR Miloud** professeur à l'Université de M'Silla, d'avoir proposé et dirigé mes travaux de recherche.*

*Je tiens avant tout à remercier du fond du cœur **Madame MEGAG Nafissa**, Maître assistant à l'Université de M'silla, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de mémoire et aussi pour ses aides, de qualité, sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience.*

*Je remercie vivement **Monsieur BERRI Saadi**, Maître de conférences à l'Université de M'sila, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Enfin, j'exprime toute ma gratitude à tous les enseignants du département de physique pour leurs conseils et leurs orientations durant ma carrière universitaire.

NAIDJI FATIMA ZAHRA



Tables Des Matières :

Tables Des Matières :

Dédicace

Remerciements

Tables des matières

Listes des tableaux et des figures

Introduction Générale.....1

Références.....3

Chapitre I : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW).

I.1. Introduction.....4

I.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin4

I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique5

I.4. Approximation de Hartree et de Hartree-Fock.....6

I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....6

I.6. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....7

I.7. Les équations de Kohn-Sham7

I.8. L'approximation de la densité locale (LDA).....8

I.9.L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	9
I.10.L'approximation de Becke et Johnson modifié mBJ	9
I.11. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	10
I.11.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	10
I.11.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP LAPW)	13
I.12. Le code WIEN2K	13
I.12.1. Structure du code WIEN2K.....	13
I.13.Conclusion.....	16
Références bibliographiques du Chapitre I.....	17

Chapitre II : Généralités sur la thermoélectricité

II.1. Introduction	19
II.2. La Thermoélectricité	19
II.3. La découverte du phénomène	19
II.4.Les effets thermoélectriques	20
II.4.1. Effet Seebeck.....	20
II.4.2. Effet Peltier.....	21
II.4.3. Effet Thomson	22
II.5. Applications des effets thermoélectriques	23
II.6. Les coefficients thermoélectriques	23

II.6.1. La conductivité électrique σ	23
II.6.2. La conductivité thermique dans les solides	24
II.7. Les critères de sélectionner les matériaux thermoélectriques	25
II.8. Facteur de mérite et le rendement de conversion thermoélectrique	
.....	25
II.8.1.Facteur de mérite ZT	25
II.8.2.Le Rendement de conversion thermoélectrique	27
II.9 Le module thermoélectrique	28
II.10 Matériaux thermoélectriques	29
II.10.1. Les matériaux conventionnels.....	29
II.10.2. Nouveaux matériaux thermoélectriques.....	31
II.11.La théorie de transport semi-classique de Boltzmann	34
II.11.1 Equation de Boltzmann.....	35
II.12. Conclusion	39
Références bibliographiques du Chapitre II	40

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	44
III.2. Détails de calcul.....	44
III.3.Les propriétés structurales de composé BiCuSeO	45

III.3.1. Structures cristallographiques du BiCuSeO.....	45
III.3.2. Détermination des paramètres structuraux du composé BiCuSeO...	47
III.4. Les Propriétés électroniques du composé BiCuSeO.....	49
III.4.1. La structure de bandes	49
III.4.2. Les densités d'états totales et partielles (DOS).....	52
III.5. Les Propriétés de transport thermoélectrique du composé BiCuSeO...	55
III.5.1. Coefficient de Seebeck S.....	55
III.5.2. La conductivité électrique.....	58
III.5.3. La Conductivité thermiques.....	61
III.5.4. Le facteur de mérite ZT.....	64
Référence bibliographiques du Chapitre III.....	68
Conclusion générale.....	70



Listes Des Tableaux Et
Des Figures

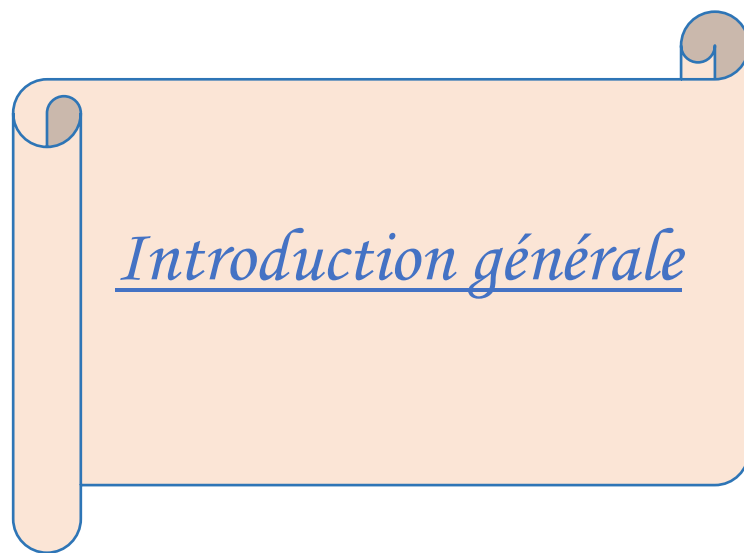
Listes des figures :

<i>N^o</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
figure I.1	Potentiel cristallin d'un Région interstitielle réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.	10
figure I.2	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	11
figure I.3	L'organigramme des programmes du code Wien2k.	15
figure II.1	Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.	20
figure II.2	Schéma illustrant l'effet Seebeck.	21
figure II.3	l'effet Peltier.	22
figure II.4	Conductivité électrique σ , coefficient Seebeck S , conductivité thermique κ et le facteur de puissance $S^2\sigma$ en fonction de la concentration des porteurs de charge	26
figure II.5	Représentation schématique d'un module thermoélectrique.	28
figure II.6	Thermocouples fonctionnant en réfrigération (a) et en génération d'électricité(b)	29
figure II.7	Evolution du facteur de mérite de différents matériaux conventionnels en fonction de la température	31
figure II.8	Structure cristallographique d'une Skutterudites	32
figure II.9	Structure cristallographique d'un clathrates de type I (a) et de type II (b).	33
figure III.1	La structure cristalline tétragonale du composé BiCuSeO	46
figure III.2	La variation de l'énergie totale $E(\mathbf{R}_y)$ en fonction du volume du composé BiCuSeO.	48

figure III.3	La variation de l'énergie totale $E(\mathbf{R}_y)$ en fonction du rapport c/a pour le composé BiCuSeO.	48
figure III.4	la Représentation graphique de la première Zone de Brillouin (tétragonale).	50
figure III.5	La structure de bandes du composé BiCuSeO calculée par l'approximation mBJ-GGA.	51
figure III.6	Densité d'états totale (TDOS) calculée pour le composé BiCuSeO par l'approximation mBJ-GGA.	53
figure III.7	La densité d'état partielle de BiCuSeO calculée par l'approximation mBJ-GGA.	54
figure III.8	Coefficient de Seebeck du composé BiCuSeO en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K, 700 K et 900 K.	57
figure III.9	Coefficient de Seebeck du composé BiCuSeO en fonction de la température.	57
figure III.10	La conductivité électrique sur le temps de relaxation σ/τ de BiCuSeO en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 k, 700 K et 900 K.	60
figure III.11	La conductivité électrique sur le temps de relaxation σ/τ de BiCuSeO en fonction de la température.	60
figure III.12	La conductivité thermique du BiCuSeO en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K, 700 K et 900 K.	63
figure III.13	La conductivité thermique sur le temps de relaxation κ/τ de BiCuSeO en fonction de la température.	63
figure III.14	Le facteur de mérite ZT de BiCuSeO en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K, 700 K et 900 K.	66
figure III.15	Le facteur de mérite de BiCuSeO en fonction de la température.	66

Listes des tableaux :

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Tableau III.1	Les valeurs de $R_{MT} * K_{max}$, K_{Points} , G_{max} , $R_{MT}(Bi)$, $R_{MT}(Cu)$, $R_{MT}(Se)$, $R_{MT}(O)$ pour le composé BiCuSeO.	45
Tableau III.2	Les configurations électroniques de chaque élément du composé BiCuSeO	46
Tableau III.3	Les propriétés structurales du composé BiCuSeO : les paramètres du réseau $a(A^\circ)$ et $c(A^\circ)$, c/a et le module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie minimale $E_{min}(Ry)$.	49
Tableau III.4	Les valeurs du gap d'énergie pour le composé BiCuSeO par les approximations GGA et mBJ-GGA	52
Tableau III.5	Les valeurs du coefficient de Seebeck correspondant le type de conduction (n ou p) en fonction du potentiel chimique.	56
Tableau III.6	Comparaison entre les résultats obtenus pour le coefficient du Seebeck et les résultats expérimentaux	58
Tableau III.7	Les valeurs de la conductivité électrique σ/τ en fonction du potentielle chimique.	59
Tableau III.8	Comparaison entre les résultats obtenus pour la conductivité électrique et les résultats expérimentaux	61
Tableau III.9	Les valeurs de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique.	62
Tableau III.10	Comparaison entre les résultats obtenus pour la conductivité thermique et les résultats expérimentaux et théoriques.	64
Tableau III.11	Les valeurs de la figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K, 700 K et 900 K.	65
Tableau III.12	Comparaison entre les résultats obtenus pour le facteur de mérite ZT et les résultats expérimentaux	67



Introduction générale

Avec l'augmentation de la demande énergétique et les préoccupations environnementales, la recherche des sources d'énergie renouvelable et développement de technologies à haute efficacité de conversion énergétique est devenue un enjeu majeur de nos sociétés [1]. Une large gamme de technologies énergétiques alternatives telles que l'énergie solaire et l'énergie éolienne ont été développées, en particulier la technologie thermoélectrique (TE), capable de convertir directement diverses chaleurs perdues en électricité basée sur l'effet Seebeck, en fournissant des refroidissements basés sur l'effet Peltier, pourrait jouer un rôle central dans un avenir durable [2]. Les attributs des appareils TE, y compris excellente fiabilité, évolutivité, aucune pièce mobile ni émission, et ainsi de suite [3,4]. La thermoélectricité constitue une source d'énergie non polluante (aucune production de CO₂), pouvant fonctionner durant de très longues périodes sans entretien particulier (exemple les sondes spatiales).

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne l'étude d'une nouvelle famille de matériaux, les oxychalcogénures. Les composés de cette famille, de formule générale MCuChO où M est un cation trivalent et Ch est un ion chalcogène, de type ZrCuSiAs [5]. Ce mémoire porte l'étude des propriétés physiques d'un composé particulier de cette famille : **BiCuSeO** est un oxychalcogénure se cristallise dans une structure tétragonale avec un groupe d'espace (P4/nmm). Depuis le document de synthèse résumé par Zhao et al. en 2014 [6], beaucoup de nouvelles réalisations ont été obtenues dans le système BiCuSeO, ce qui nous motive à mettre à jour ces résultats pour montrer les progrès actuelles du système BiCuSeO, ce composé est un semi-conducteur avec une couche oxyde et d'une couche chalcogène permet d'envisager la combinaison des avantages des oxydes et des intermétalliques, cette structure possède des meilleures propriétés thermoélectriques : un coefficient de Seebeck relativement élevé, une conductivité électrique élevée, une conductivité thermique faible donc l'étude de ses propriétés thermoélectriques constitue le point de départ de ce manuscrit. Et pour plus de détails, on va organiser ce mémoire en trois chapitres essentiels après cette introduction :

Le premier chapitre décrit les simulations quantiques de premiers principes « ab-initio » ont vu le jour, en employant : le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) ainsi qu'aux équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et

de corrélation, les principes de base de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), avec une description de l'algorithme du code de calcul WIEN2K employé pour simuler les différentes propriétés physiques des systèmes considérés.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit est consacré à quelques rappels généraux sur la thermoélectricité : nous avons fait une présentation de la thermoélectricité et les effets thermoélectriques et quelques applications de ces effets, les différentes équations qui régissent les phénomènes thermoélectriques, puis nous présentons les critères permettant de sélectionner les matériaux susceptibles d'être de bons matériaux thermoélectriques : (Coefficient de Seebeck élevé, une bonne conductivité électrique et la conductivité thermique doit être très faible), aussi nous avons introduit la notion de facteur de mérite adimensionnel, les différents matériaux thermoélectriques (conventionnelles, nouveaux). Et à la fin de ce chapitre nous avons décrit les fondements de la théorie semi-classique de Boltzmann pour étudier les propriétés de transport thermoélectriques du matériau examiné (**BiCuSeO**).

Le dernier chapitre, englobe l'ensemble des résultats trouvés de nos calculs des propriétés structurales telles que (les constantes de réseau a et c , le rapport tétragonale c/a , le module de compressibilité et sa dérivée), les propriétés électroniques telles que (structure de bandes, densité d'états électronique) et les propriétés thermoélectriques telles que (la conductivité thermique, la conductivité électrique, coefficient de Seebeck et le facteur de mérite). Ces propriétés thermoélectriques ou bien les coefficients de transports ont été calculés en utilisant le code BoltzTrap qui va résoudre l'équation de transport semi-classique de Boltzmann sous l'approximation du temps de relaxation constant.

Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature.

Nous avons terminé ce travail par une synthèse globale des résultats obtenus donnés sous forme de conclusion générale.

Références bibliographies

- [1] Tang, Y. et al. Convergence of multi-valley bands as the electronic origin of high thermoelectric performance in CoSb₃ Skutterudites. *Nat. Mater.* 14, 1223(2015).
- [2] DiSalvo, F. J. Thermoelectric cooling and power generation. *Science* 285, 703–706 (1999).
- [3] Heremans, J. P. et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science* 321, 554–557(2008).
- [4] Yang, J. & Caillat, T. Thermoelectric materials for space and automotive power generation. *MRS Bull.* 31, 224–229 (2006).
- [5] C. BARRETEAU, Matériaux céramiques thermoélectriques pour la production d'électricité propre, Thèse Doctorat, en Chimie des Matériaux, sous la direction de Nita DRAGOE, Paris, École doctorale de Chimie de Paris Sud Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, 2013.
- [6] Zhao, L.-D.; He, J.; Berardan, D.; Lin, Y.; Li, J.-F.; Nan, C.-W.; Dragoe, N. BiCuSeO oxyselenides: New promising thermoelectric materials. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 2900.

Chapitre I :

La théorie de la fonctionnelle
de la densité (DFT)
et la méthode des ondes
planes augmentées linéarisées
(FP-LAPW)

*La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand
tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.*

Albert Einstein.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1 Introduction

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].

Dans la suite du chapitre nous avons parlé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) qui est l'une des méthodes les plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode **FP-LAPW** est impressionnante par rapport aux autres méthodes du premier principe [2].

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

Pour décrire les propriétés d'un système constitué un grand nombre des particules (électrons-noyaux) en interaction dans un cristal il faut résoudre l'équation de Schrödinger appropriée :

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

Avec : H l'Hamiltonien, E son énergie totale. Généralement, l'Hamiltonien H est donné par :

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

ψ : La fonction d'onde du système.

T_e : L'énergie cinétique totale des électrons :

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

T_N : l'énergie cinétique totale des noyaux :

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

V_{e-e} : l'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$V_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{\left| \begin{matrix} \vec{r}_i & \vec{r}_j \end{matrix} \right|} \right) \quad (\text{I-5})$$

V_{N-N} : l'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{\left| \begin{matrix} \vec{R}_\alpha & \vec{R}_\beta \end{matrix} \right|} \quad (\text{I-6})$$

V_{e-N} : l'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$V_{e-N} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{\left| \begin{matrix} \vec{r}_i & \vec{R}_\alpha \end{matrix} \right|} \quad (\text{I-7})$$

Z_α et Z_β sont les nombres atomiques des noyaux α et β .

i, j sont les coordonnées des électrons.

m_i, M_α sont les masses des électrons et des noyaux respectivement.

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

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

Cette équation contient $3(Z+1) N\alpha$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu moyennant qu'avec un certain nombre d'approximations[3].

I.3 L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique

Suivant Born et Oppenheimer, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est supérieure à la masse des électrons[4]. Les noyaux se déplacent relativement lentement et peuvent être considérés comme stationnaire et la résolution de l'équation de Schrödinger porte uniquement sur la fonction d'onde des électrons, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ($T_N = 0$) et l'énergie d'interaction noyau-noyau

($V_{N-N} = C_{ste}$) devient constante [5,6]. Donc le nouveau hamiltonien s'écrit sous la forme suivante :

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

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$\left(\sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I-10)$$

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes

L'approximation adiabatique réduit le degré de complexités mais reste difficile à résoudre l'équation, pour cela d'autres approximations sont introduits comme la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

I.4. L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock

Dans cette approximation, les électrons sont considérés indépendants, chacun se déplace dans le champ moyen des autres électrons et noyaux [7].

La forme finale de l'hamiltonien pour l'électron « i » est donnée par :

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

$V_{ext}(\vec{r})$ représente l'interaction attractive entre l'électron et les noyaux.

$$V_H(\vec{r}) \text{ est le potentiel d'Hartree : } V_H(\vec{r}) = \sum_j \int \left| \Psi_j(\vec{r}') \right|^2 \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (I-12)$$

L'approximation proposée par Hartree a été corrigée par Fock [8] par introduire le principe d'exclusion de Pauli et après le déterminant de Slater.

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT c'est la théorie qui utilise la densité comme variable au lieu et à la place de la fonction d'onde, l'idée a été suggérée par *Thomas* et *Fermi* en 1927 [9]. Le modèle de Thomas et Fermi introduit une fonctionnelle erronée de l'énergie cinétique, de plus ce modèle dans sa version originale ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

Hohenberg et Kohn ont permis de fixer un cadre de travail rigoureux permettant de s'affranchir de toute approximation.

I.6. Le théorème de Hohenberg et Kohn

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT [10].

- **Premier théorème de Hohenberg et Kohn :** Pour tout système de particule en interaction dans un potentiel externe V_{ext} , le potentiel V_{ext} uniquement détermine, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental, et à partir de là l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit [11] :

$$E = E(\rho) \quad (\text{I-13})$$

- **Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :** Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité d'état fondamental ρ_0 par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électrons [11] :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{I-14})$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

I.7. Les équations de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [12] ont proposé une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord, ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham [13].

L'énergie totale des électrons E et E_{HF} l'énergie de Hartree et Hartree Fock donnée par :

$$E = T + V \quad (\text{I-15})$$

$$E_{HF} = T_0 + V_H + V_X \quad (\text{I-16})$$

Avec V_x : potentiel d'échange ($V_x = V - V_H$)

L'énergie Hartree-Fock donnée par :

$$E_{HF}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + \boxed{V_X[\rho] + V_C[\rho]} \Rightarrow V_{XC}[\rho] \quad (\text{I-17})$$

Avec $V_{XC}[\rho]$: potentiel d'échange-corrélation

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I-18})$$

Donc l'énergie totale du système s'écrit sous la forme :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{I-19})$$

Et l'Hamiltonien du système (appelé l'Hamiltonien de Kohn-Sham) devient :

$$\hat{H}_{KS} = T_0 + V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (\text{I-20})$$

Alors que Les équations de Kohn-Sham s'écrit du formulaire suivant :

$$\hat{H}_{KS}\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (\text{I-21})$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA [14].

I.8. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA [15] consiste à considérer que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électron uniforme. La partie d'échange corrélation de l'énergie total de l'état fondamental du système électronique s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{I-22})$$

$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$: Représente l'énergie d'échange-corrélation des électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(r)$.

I.9. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Il est possible d'apporter une correction supplémentaire à LDA. L'approximation du gradient généralisé (GGA) ajoute une partie dépendante du gradient de la densité et le terme d'échange-corrélation avec cette correction s'écrit [16] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \nabla \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{I-23})$$

I.10. L'approximation de Becke et Johnson modifié mBJ

Tran et Blaha [17] ont publié une nouvelle version du potentiel d'échange proposée par Becke et Johnson [18]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) où ces derniers l'ont implémenté récemment dans le code Wien2k [19] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte. Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, donne Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha, [20] donc l'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$V_{X\sigma}^{mBJ}(r) = cE_X^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} + E_{cor}^{LDA}(r) \quad (\text{I-24})$$

Où : c est un nombre fractionnaire réel, $E_X^{BR}(r)$ est l'énergie potentielle d'échange de Becke et Roussel (BR), $\rho_\sigma(r)$ la densité électronique, $\tau_\sigma(r)$ la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha)

I.11. La méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FP-LAPW)

I.11.1. Ondes planes augmentées APW

En 1937, Slater proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW). La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour d'écrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions [1] la figure (I. 2).

- La première est la région près des noyaux atomiques (région sphérique) où le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme (MT). Certainement, ils varient fortement.
- La seconde décrit la région interstitielle que les électrons sont loin des noyaux considérés comme libres, où le potentiel varie lentement.

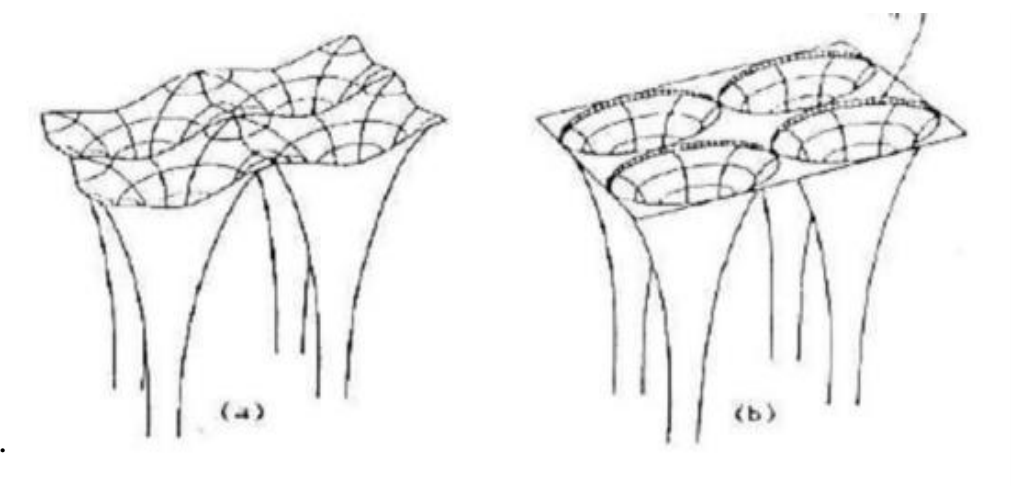


Figure I. 1 : Potentiel cristallin d'une Région interstitielle réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

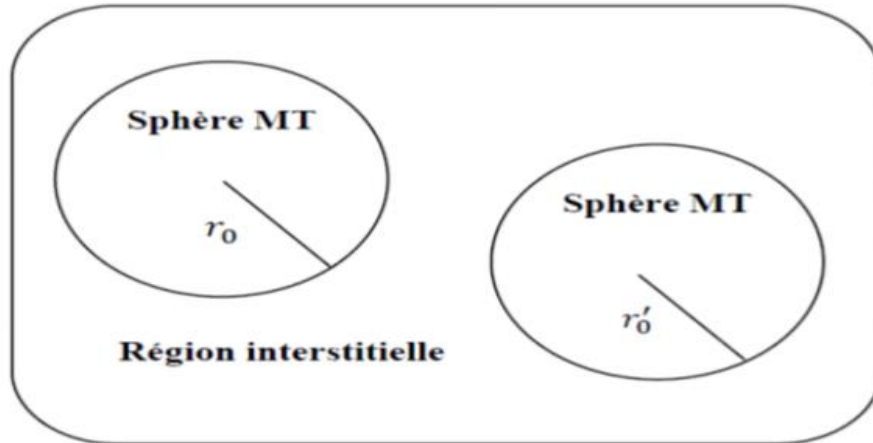


Figure I. 2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée :

- Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère (MT)
- Des ondes planes dans la région interstitielle.

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_L(r) Y_{lm}(r) & R < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} & R > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I} - 25)$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

$C_{\vec{G}}, A_{lm}$: Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique respectivement.

\vec{G} : Le vecteur de réseau réciproque.

U_L :Est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right)rU_l(r) = 0 \quad (I - 26)$$

E_l : Paramètre d'énergie.

$V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [21]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{d^2r} - U_1 \frac{d^2U_2}{d^2r} \quad (I - 27)$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1, E_2 respectivement pour assurer la continuité de la fonction $\emptyset(\vec{r})$ à la surface de la sphère (muffin-tin) **MT**, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (I - 28)$$

J_l :La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère R_α . Les coefficients A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes et le paramètre d'énergie E_L est un coefficient variationnel dans la méthode (APW). La fonction qui apparaît dans l'équation (I-19) est dépendante de r , et peut devenir nulle à la surface de la sphère **MT**, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [22], ainsi que celui de Koelling [23]. Les modifications consistent à représenter la fonction d'onde $\emptyset(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et

leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$. Ces modifications ont donné la naissance de la méthode FP-LAPW.

I.11.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP- LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* : FP-LAPW) les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW (I-18) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ doit satisfaire à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l = r U_l(r) \quad (I - 29)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_L(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (I - 30)$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_L .

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l

I.12. Le code WIEN2K

I.12.1. La structure du code Wien2k

Les simulations numériques permettent aujourd'hui de connaître les propriétés structurales et électroniques de la matière étudiée, parmi ces méthodes ab-initio, on a la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui a utilisé pour calculer les structures électroniques, cette méthode est introduite dans le code wien2k qui est développé par Blaha et ces collaborations [24]. Les différentes étapes de ce programme sont montrées dans la figure **I.3**, le calcul se fait en trois étapes :

I.12.1.1. L'initialisation

- ✚ La création du fichier case. Structe qui contient les paramètres de réseau, les rayons muffin-tin et la structure cristalline.
- ✚ *NN* : Calcul de la distance entre les plus proches voisins jusqu'à une distance indiquée pour vérifier le non chevauchement des sphères muffin-tin.
- ✚ *LSTART* : Pour le choix du potentiel d'échange et de corrélation.
- ✚ *SYMMETRY* : Génération et vérification des opérations de symétrie Spatiale.
- ✚ *KGEN* : Génère des points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.
- ✚ *DSTART* : Calcul de la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques.

I.12.2. Le cycle auto cohérent (SCF)

La deuxième étape est le calcul SCF. Cette étape est constituée des sous programmes sous forme cyclique :

- ✚ *LAPW0* : Calcule le potentiel à partir de la densité calculée par LSTART.
- ✚ *LAPW1* : Calcule les valeurs et les vecteurs propres.
- ✚ *LAPW2* : Calcule la densité de charge de valence.
- ✚ *LCORE* : Calcule les états du cœur.

I.12.3. Le calcul des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes suivants :

- ✚ *OPTIMIZE* : Ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le paramètre du réseau et le module de compressibilité.
- ✚ *LAPW5* : Ce programme génère la densité de charge.
- ✚ *TETRA* : Ce programme détermine la densité d'état totale et partielle.
- ✚ *SPAGHETTI* : Ce programme calcule la structure de bandes.
- ✚ *OPTIC* : Calcule les propriétés optiques.

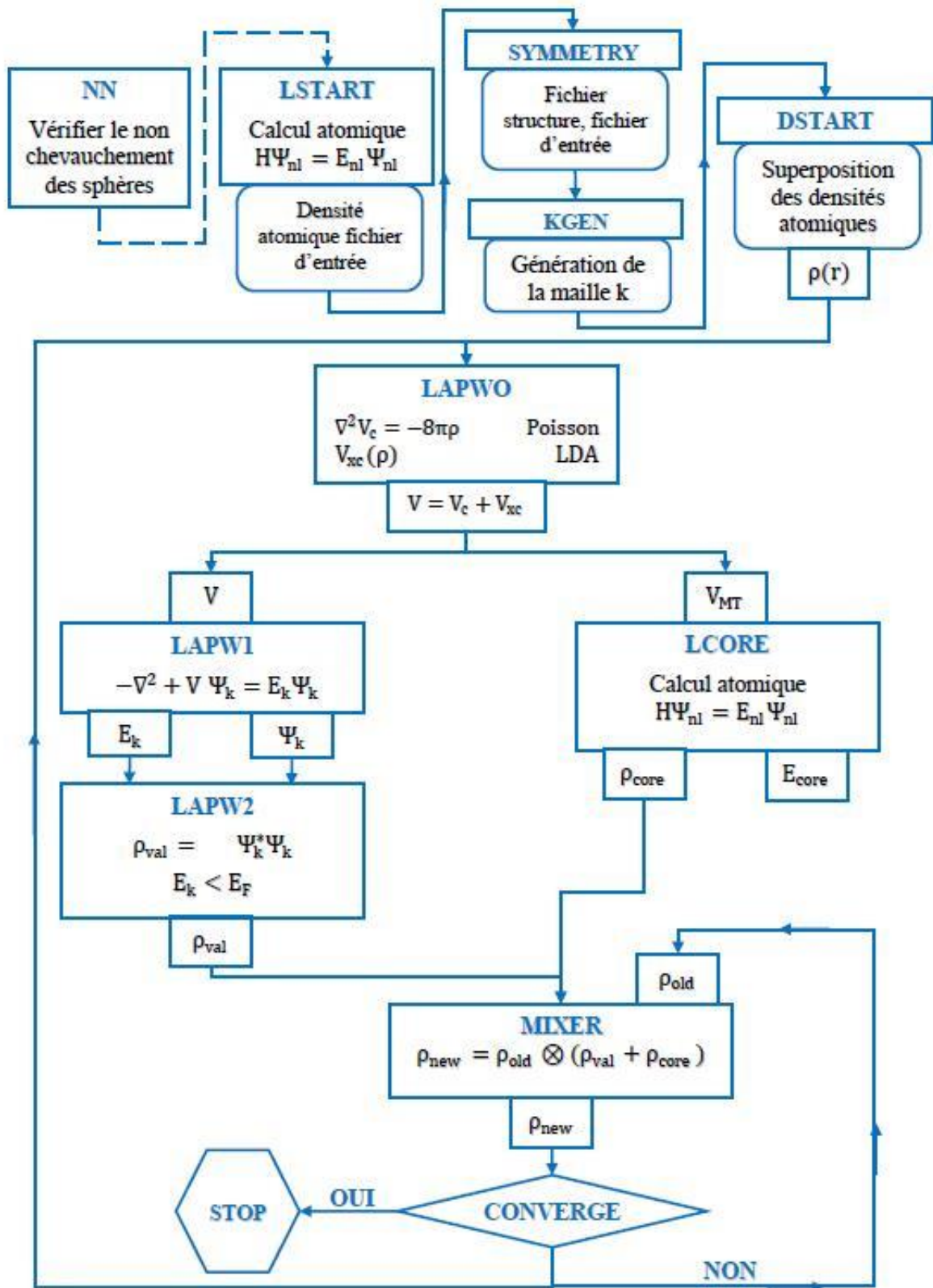


Figure. I.3: L'organigramme des programmes du code Wien2k.

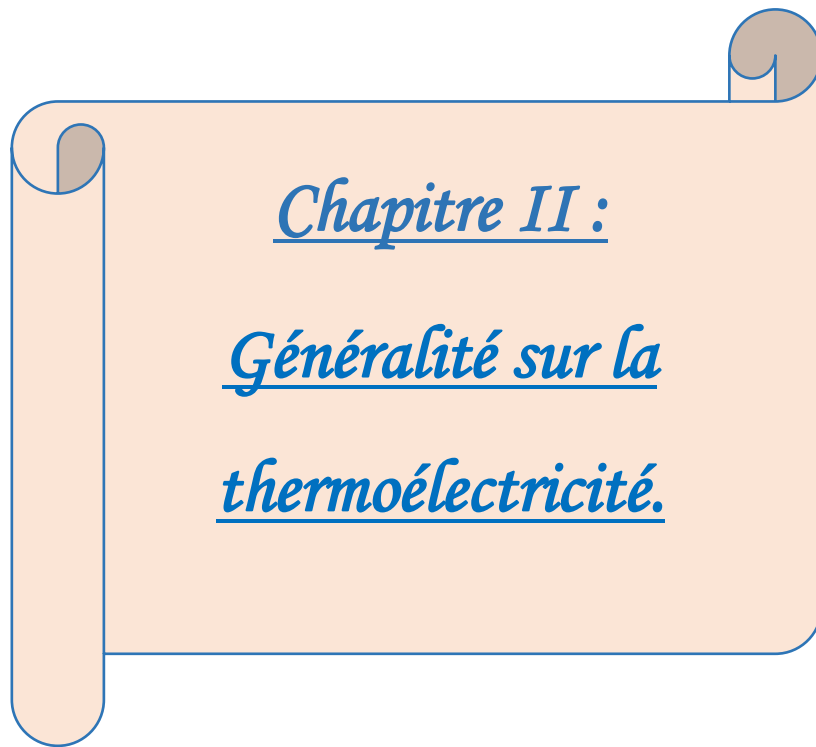
I.13. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthodologie nécessaire pour l'étude théorique d'un système solide périodique à N corps. Cette présentation a été entamée par l'équation de Schrödinger et s'est terminée par le code WIEN2K.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] Cottenier, S. (2004). "Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction." KU Leuven, Belgium : Instituut voor Kernstraling fysica.
- [2] Bertrand, B. (2010). Génération de pseudo-potential atomique pour des matériaux semi-conducteurs, Université Claude Bernard Lyon 1.
- [3] L. Noudjoud, Thèse de Doctorat ‘’ Propriétés structurales, élastiques et optiques de semi-conducteurs à grand gap: Les composés B-V, les alliages $Zn_x Cd_{1-x} Se$ et $ZnSe_{1-x} Te_x$, le β -SiC, Université Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [4] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [5] J. F. Hamilton, Adv. Phys. 37, (1988). 359.
- [6] B. E. Mellander, Phys. Rev. B26, (1982) 5886.
- [7] P. Kiréev. La physique des semi-conducteurs. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385(1951).
- [9] L. Thomas, "The calculation of atomic fields," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., vol 23, p. 542, 1927.
- [10] Hohenberg, P. and W. Kohn (1964). "Phys Rev B 136: 864. doi: 10.1103/PhysRev. 136." B864.
- [11] Harrison, N. (2003). "An introduction to density functional theory." Nato Science Series Sub Series III Computer and Systems Sciences 187: 45-70.
- [12] Kohn, W. (1965). "W. Kohn and LJ Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)." Phys. Rev. 140: A1133.
- [13] César, M. (2017). Ab Initio Study of Disordered Nanoelectronic Devices: Copper Interconnects and Group-III Nitrides, McGill University Libraries.

- [14] A. Rouabhia, Thèse de Magister. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [15] D. M. Ceperley, B.J. Alder, *phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [16] J.P.Perdew,K. Burke ,and Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange –correlation hole of a many –electron sustem.*phys.rev.B*,54:16533-16539,Dec (1996).
- [17] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226(2009).
- [18] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124. 221 (2006).
- [19] F. Tran, P. Blaha and K. Schwars, *J. Phy. Condens. Matter* 19, 196 (2007).
- [20] Tran F, Blaha P and Schwars K, *J. Phy. Condens. Matter* 19 (2007) 196208.
- [21] J. C. Slater(1937).). *Phys. Rev.* 51 846.
- [22] D.D. Koelling et G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [23] M.Z. Huang, W. Y. Ching, *J. Phys. Chem Solids.* 46 (1985) 977.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, P. I Sorantin, S. B. Trickey, *Compt. Phy. Commun,* (WIEN2K c'est le mis a jour du code WIEN).



Chapitre II :
Généralité sur la
thermoélectricité.

II.1. Introduction

La thermoélectricité régit la conversion à l'état solide d'énergie électrique en énergie thermique et vice versa. Il existe trois effets thermoélectriques : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. Après avoir rappelé ces effets, nous introduirons : les différentes découvertes effectuées dans cette thématique, Les recherches en thermoélectricité, les lois décrivant les propriétés de transport électrique et thermique au sein des matériaux, l'expression de la figure de mérite sans dimensions ZT qui est utilisée dans la caractérisation et la comparaison des performances thermoélectriques des matériaux, les différents matériaux thermoélectriques (conventionnelles, nouveaux). Et à la fin de ce chapitre nous avons décrit les fondements de la théorie semi-classique de Boltzmann pour étudier les propriétés de transport thermoélectriques.

II.2. La Thermoélectricité

On appelle « thermoélectricité » la discipline qui traite des phénomènes qui couplent la chaleur et l'électricité, l'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Un matériau thermoélectrique permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (application de réfrigération).

II.3. La découverte du phénomène

La première mention relative aux effets thermoélectriques est faite dans les rapports de l'Académie des sciences de Prusse en 1822. Seebeck y note l'apparition d'un courant continu dans un circuit fermé constitué de deux conducteurs de nature différente dont les jonctions sont à des températures différentes [1]. Seebeck pense à tort que cet effet est dû au champ magnétique induit par la différence de température et qu'il doit être relié au champ magnétique terrestre. Peu de temps après, en 1825, Oersted donne la bonne explication. Il s'aperçoit qu'en réalité, la différence de température crée une différence de potentiel qui, si le circuit est fermé permet le passage du courant et donc induit un champ magnétique [2].

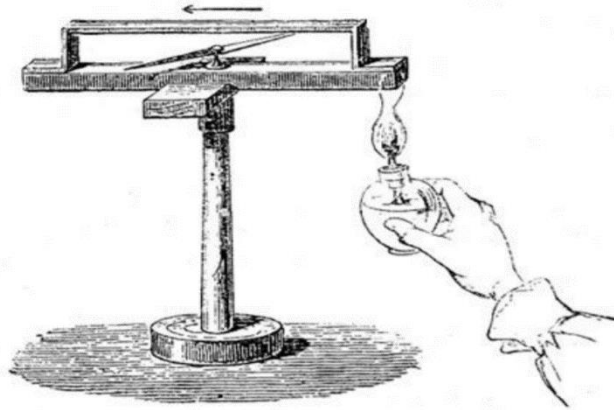


Figure II.1: Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.

Seebeck chauffe la partie droite d'un des deux métaux, il voit la boussole s'aligner.

II.4. Les effets thermoélectriques

Les effets thermoélectriques ont été mis en évidence dans un premier temps dans les conducteurs métalliques puis dans les semi-conducteurs et finalement dans les nanomatériaux.

II.4.1. Effet Seebeck

L'effet Seebeck, qui fut découvert le premier, est le plus simple à représenter. Lorsque deux matériaux métalliques A et B sont connectés ensemble et qu'une différence de température existe entre les deux jonctions. Lorsque le circuit est ouvert [3], comme cela est représenté sur la **figure II.2**, une différence de potentiel ΔV apparaît entre les deux jonctions. C'est l'effet Seebeck.

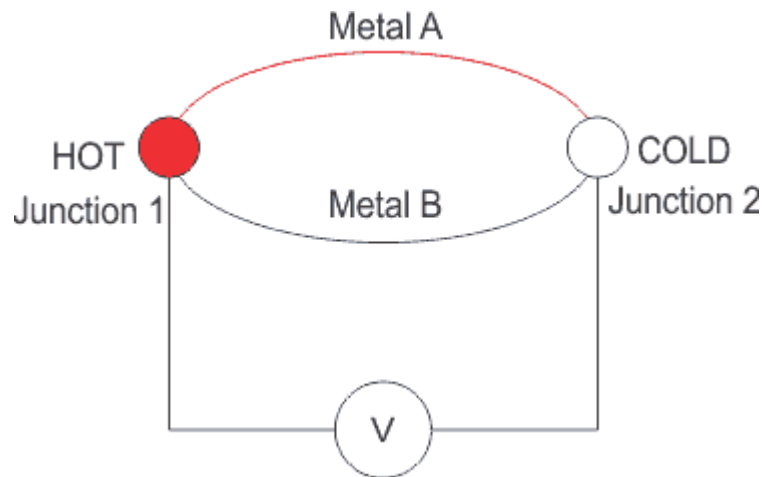


Figure II.2 : Schéma illustrant l'effet Seebeck.

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

Où S est appelé coefficient Seebeck ou bien pouvoir thermoélectrique, s'exprime en V/K et les deux jonctions sont portées à des températures différentes $T_A > T_B$. Une différence de potentiel $\Delta V_{AB} > 0$ est alors observée. Celle-ci est fonction de la différence de température $\Delta T_{AB} = (T_A - T_B)$.

II.4.2. Effet Peltier

En 1834, le physicien Français Jean Peltier [4] découvrit le second effet thermoélectrique, Considérant un courant électrique I est imposé au circuit, ce qui entraîne une libération de chaleur Q à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre jonction. Exemple la jonction de **figure II.3**, La quantité de chaleur absorbée ou dégagée Q est proportionnelle au courant injecté I le coefficient de Peltier π_{AB} est alors défini par:

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

Q : Le flux surfacique de chaleur.

π : Coefficient Peltier.

\vec{j} : Le flux de charges.

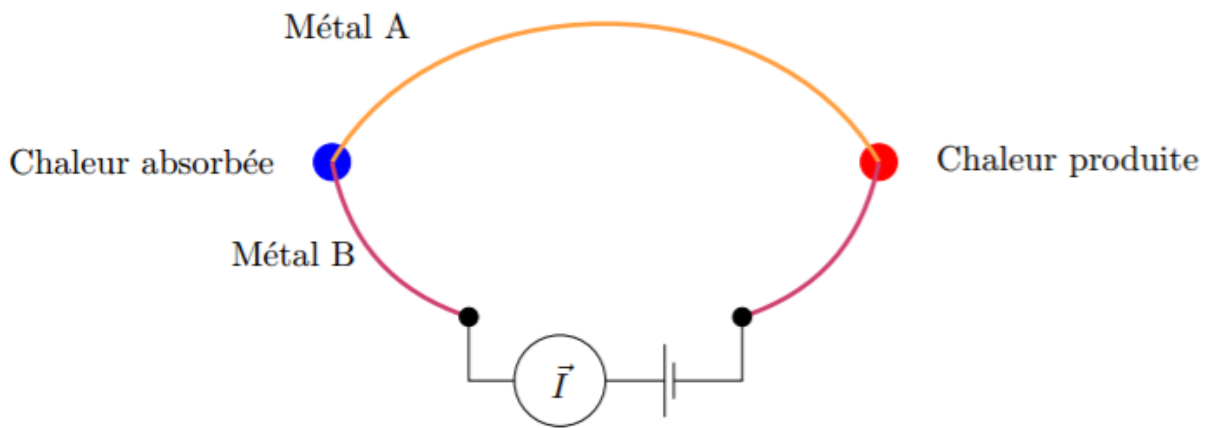


Figure II.3 : l'effet Peltier

II.4.3. Effet Thomson

En 1851, le physicien anglais William Thomson découvrit le troisième effet thermoélectrique (l'effet Thomson) est mis en évidence lorsque sont présents simultanément un gradient de température et un courant électrique. La génération ou l'absorption de chaleur dans chaque segment du thermocouple. La différence fondamentale avec les deux premiers effets est ce dernier ne concerne un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction. On peut quantifier le flux de chaleur émis ou absorbé par unité de volume avec la formule suivante [5] :

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

Avec τ le coefficient Thomson.

Les coefficients de transport thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson) sont reliés par les relations de Kelvin :

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

II.5. Applications des effets thermoélectriques

Les applications les plus intéressantes de ces effets sont :

- ❖ La mesure de la température par thermocouples (utilisation de l'effet Seebeck).
- ❖ Les générateurs thermoélectriques (conversion directe de la chaleur en électricité).
- ❖ La réfrigération ou le chauffage thermoélectrique, réfrigérateurs thermoélectriques présentent des caractéristiques pour le moins très intéressantes : longue durée de vie, précisions, fiabilité, silence. Ils ont cependant un faible rendement. Toute fois des modèles de glacières portables fonctionnant sur allume-cigares sont commercialisées par certaine entreprise.

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

Ainsi, les applications thermoélectriques comprennent des capteurs de température et d'énergie thermique (thermocouples métalliques) pour un contrôle précis de la température et du flux thermique [6], des systèmes hybrides photovoltaïques-thermoélectriques qui améliorent l'efficacité de la conversion solaire [7].

II.6. Les coefficients thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- ✓ Le coefficient Seebeck (V/K)
- ✓ La conductivité thermique (W/ (m. K))
- ✓ La conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)

II.6.1. La conductivité électrique σ

La conductivité électrique mesure la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique est l'inverse de la résistivité électrique ρ [8]. Cette grandeur s'exprime en S/m et est définie par

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad (\text{II-5})$$

avec μ , la mobilité des porteurs de charge.

Dans le cas des semi-conducteurs, la conduction électrique ne se fait que lorsque l'énergie est suffisante pour franchir la bande interdite. Cela peut être mis en relation avec la concentration de porteurs de charge et la largeur de la bande interdite [9] :

$$n = N_0 \exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right) \quad (\text{II-6})$$

où N_0 est le nombre d'états possibles par unité de volume et E_G est la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

On peut améliorer la conductivité électrique σ et aussi le coefficient de Seebeck des matériaux semi-conducteurs par l'augmentation de la concentration de porteurs de charge c'est-à-dire la largeur de la bande interdite va diminuer ou bien en augmentant largement de la mobilité.

II.6.2. La conductivité thermique dans les solides

Dans les solides, deux contributions majeures interviennent dans le transport de la chaleur et participe à la conductivité thermique totale κ [10] : une contribution résultant des vibrations du réseau (phonons) κ_r , et une contribution due aux électrons κ_e , la conductivité thermique totale est :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_r \quad (\text{II-7})$$

Dans le cas des métaux, la principale contribution à la conductivité thermique totale est la contribution électronique, la contribution phononique (de réseau) étant faible [11]. La conductivité thermique électronique est reliée à la conductivité électrique σ par la loi de Wiedemann-Franz :

$$K_e = L \cdot \sigma \cdot T \quad (\text{II-8})$$

où T est la température, L est le nombre de Lorentz. Pour un gaz d'électrons libres, ce nombre est égal à :

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2} \quad (\text{II-9})$$

Dans le cas de la plupart des matériaux thermoélectriques étudiés, le gaz d'électron n'est pas dégénéré et L peut s'écarter de cette valeur. D'une manière générale, le facteur de Lorentz dépend du niveau de dopage du matériau (à travers le

niveau de Fermi E_F) mais également de la nature des processus de diffusion des porteurs de charge au sein du matériau. La conductivité thermique de réseau ne dépend majoritairement que de l'organisation structurale du matériau.

II.7. Les critères de sélectionner les matériaux thermoélectriques

D'un point de vue qualitatif, on comprend aisément qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder :

- Un bon coefficient Seebeck pour générer les effets attendus.
- Sa résistivité électrique ρ doit être faible pour minimiser les pertes de chaleur par effet joule.
- Une faible conductivité thermique κ pour maintenir une différence de température appréciable aux bornes du matériau [12].

Ces trois paramètres cités au-dessus, sont réunis dans le facteur de mérite Z [13]. Un matériau est d'autant performant que Z est élevé.

II.8. Facteur de mérite ZT et le rendement de conversion thermoélectrique

II.8.1. Facteur de mérite ZT

En 1909, Edmund Altenkirch a été le premier à établir une expression mathématique liant le rendement du générateur thermoélectrique aux propriétés physiques des matériaux. L'équation de Altenkirch [14] inclut des paramètres comme : la force électromotrice, la résistance, la conductivité électrique et thermique et d'autres variables. Plus tard en 1949, Abram F. Loffe a développé la théorie moderne de la thermoélectricité en intégrant ces paramètres dans une quantité (Z), et a utilisé ce paramètre pour calculer le rendement d'un générateur thermoélectrique. Ce paramètre exprime bien la capacité d'un module thermoélectrique et s'appelle « la figure de mérite » **ZT** ce nombre sans dimensions et donnée par la relation suivante :

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

- T : la température absolue (K).
- S : le pouvoir thermoélectrique ou coefficient de Seebeck (V.K^{-1}).
- σ : la conductivité électrique ($\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$).
- κ : la conductivité thermique (W/m. K).

Ou encore :
$$ZT = T \frac{F_P}{\kappa} \quad (\text{II-11})$$

Le paramètre définit $F_P = S^2 \sigma$ le Facteur de Puissance, qui indique la puissance utile libérée par le matériau lorsque celui-ci génère du courant.

Les trois propriétés de transport σ , S et κ ne sont pas indépendantes. Elles sont fonction de la concentration des porteurs de charge comme le montre **la figure II.4**, dans cette figure on peut noter que les métaux ne sont pas de bons matériaux thermoélectriques à cause de leur faible pouvoir thermoélectrique et de leur grande conductivité thermique électronique. Les isolants au contraire, ont des faibles conductivités thermiques et des grands coefficients Seebeck, mais ceci ne suffit pas pour compenser leurs trop faibles conductivités électriques. Il apparaît donc clairement que seuls les semi-conducteurs peuvent atteindre des bons facteurs de mérite Z [15,16].

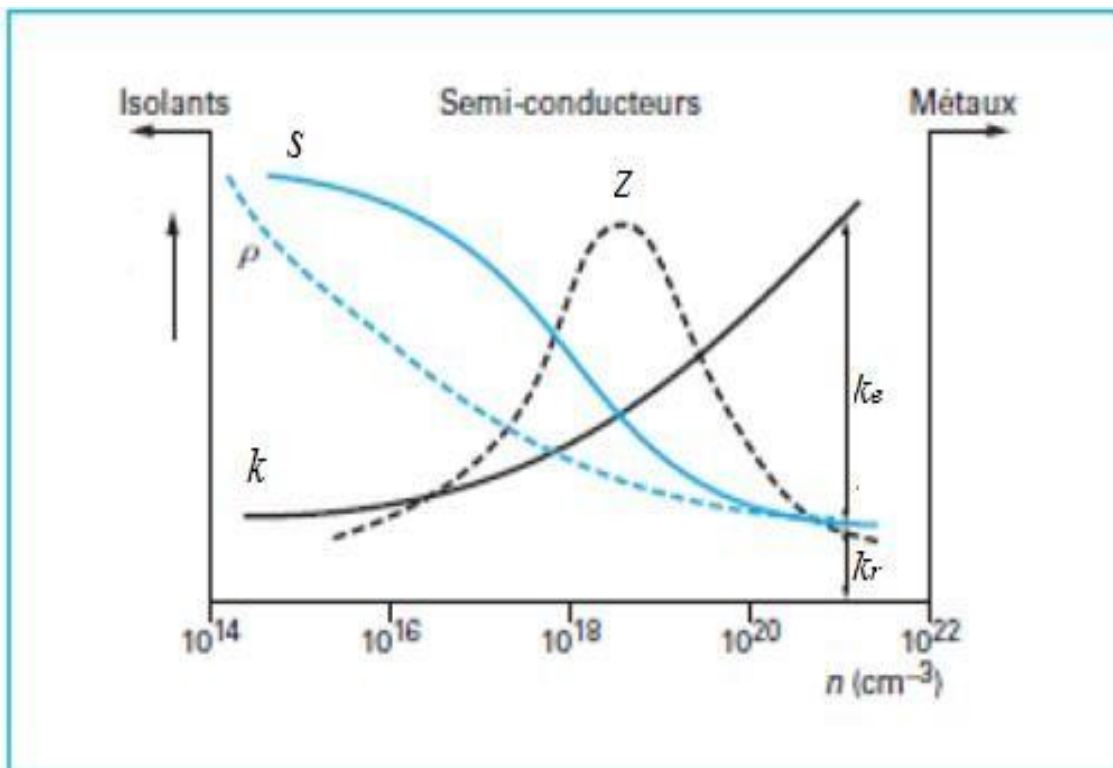


Figure II.4 : Coefficient S , ρ ($\sigma = 1/\rho$), κ , Z en fonction de la concentration des porteurs à température ambiante [10].

Donc d'après **la figure II.4**, les meilleures valeurs du facteur de mérite sont observées dans la gamme de concentration de porteurs de charges 10^{18} à 10^{19} cm^{-3} et que

celle-ci correspond au domaine des semi-conducteurs [17]. Ainsi, H. J. Goldsmid [18] a montré en 1986 que les semi-conducteurs sont les matériaux thermoélectriques les plus adaptés, car ils ont une grande mobilité de porteur, une grande masse effective, et une faible conductivité thermique.

II.8.2. Le Rendement de conversion thermoélectrique

Si un convertisseur thermoélectrique est supposé opérer comme un générateur idéal dans lequel il n'y a aucune perte de chaleur, l'expression de son rendement est alors définie comme étant le rapport de la puissance électrique W délivrée dans la charge à la puissance thermique absorbée du côté chaud Q_H , soit :

$$\phi = \frac{W}{Q_H} \quad (\text{II. 12})$$

La puissance électrique W s'exprime en fonction de l'effet Seebeck et de la différence de température ΔT , selon l'équation suivante :

$$W = (S_p - S_n) \times I \times \Delta T \quad (\text{II. 13})$$

Par ailleurs, Le flux de chaleur diffusif ϕ se calcule par le produit de la conductivité thermique totale κ et la différence de température ΔT , soit :

$$\phi = \kappa \times \Delta T \quad (\text{II. 14})$$

Dans cette équation, κ représente la conductivité thermique des matériaux n et p placés en parallèle. Quant à la puissance thermique absorbée Q_H , elle est la résultante de la somme du flux de chaleur et de l'effet Seebeck, soit :

$$Q_H = (S_p - S_n) \times I \times T_H + \kappa \times \Delta T \quad (\text{II. 15})$$

Ainsi, en négligeant les résistances de contact au niveau des jonctions chaudes et froides devant la somme des résistances des bras, nous obtenons finalement l'expression du rendement :

$$\phi = \frac{(S_p - S_n) \times I \times \Delta T}{(S_p - S_n) \times I \times T_H + \kappa \times \Delta T} \quad (\text{II. 16})$$

II.9. Le module thermoélectrique

La structure élémentaire d'un dispositif thermoélectrique est constituée de deux branches de matériaux semi-conducteurs (thermocouples), l'un de type p ($S > 0$) et l'autre de type n ($S < 0$), connectées électriquement en série et thermiquement en parallèle (**Figure II.5**). Sous l'effet d'un courant électrique imposé, les porteurs de charges (électron et trous) se déplacent de la source froide à la source chaude. Le flux thermique (transfert d'entropie) se fait donc de la source froide vers la source chaude, s'opposant à celui de la conduction thermique. Si le premier effet est plus important que le second, la chaleur sera transférée de la source froide à la source chaude faisant ainsi un matériau réfrigérant. Dans le cas de la génération d'électricité, c'est le flux de chaleur qui entraîne un déplacement des porteurs de charge et donc l'apparition d'un courant électrique.

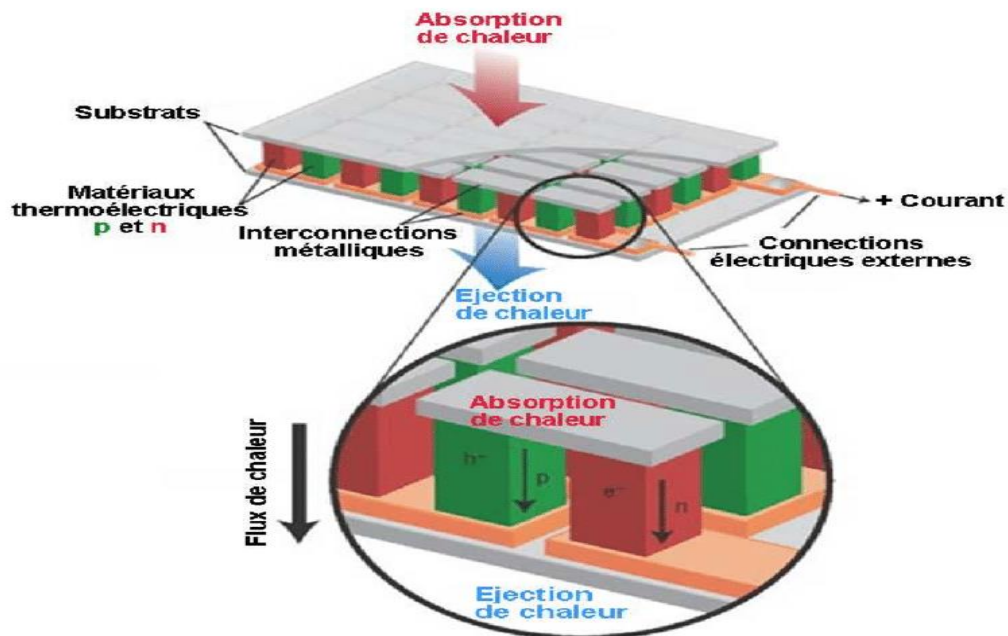


Figure II.5: Représentation schématique d'un module thermoélectrique.

type silicium-germanium [19]. Ces ensembles ont été définis en fonction de leur gamme de température optimale comme l'illustre la figure II.7. On peut distinguer trois gammes de température :

➤ Les matériaux pour les basses températures et autour de la température ambiante

Pour les basses températures (de l'ambiante jusqu'à $\sim 450\text{K}$), le matériau le plus utilisé actuellement en réfrigération thermoélectrique est à base de bismuth et de tellure Bi_2Te_3 , de meilleures performances sont obtenues lorsqu'il est combiné à Sb_2Te_3 ou Bi_2Se_3 . Les alliages à base de bismuth et d'antimoine sont les meilleurs matériaux thermoélectriques de type n. Il n'existe pas de bon matériau de type p à très basse température. Le meilleur facteur de mérite **ZT** obtenu est de 1,1 à $\pm 50\text{ K}$ autour de la température ambiante, avec un coefficient Seebeck $S \sim 225\ \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, une conductivité électrique $\sigma \sim 105\ \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ et une conductivité thermique $\kappa \sim 1,5\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [20]. Au-delà de 450 K, les composés à base de Bi_2Te_3 ne sont plus stables chimiquement.

➤ Les matériaux pour les températures intermédiaires

Pour une utilisation à moyenne température (550 K-750 K à peu près), le matériau le plus utilisé est le tellure de plomb **PbTe** et ses dérivés (**PbSn**) Te (Sn = étain). Les deux composés PbTe et SnTe peuvent former une solution solide complète ce qui permet d'optimiser le gap (bande interdite du semi-conducteur) à la valeur désirée. Les meilleurs matériaux obtenus ont des facteurs de mérite proches de l'unité autour de 700 K [21]. Cependant, ces valeurs sont obtenues uniquement dans les matériaux de type n. Le PbTe ne peut donc à l'heure actuelle constituer à lui seul les deux branches d'un thermo-élément. Alors, la branche p est donc généralement constituée d'un matériau de type TAGS (Tellure-Antimoine-Germanium-Argent), qui lui permet d'obtenir des facteurs de mérite supérieurs à l'unité à 700 K uniquement en type p [22]. Il est nécessaire de développer un nouveau matériau qui peuvent être utilisés à la fois en type p et en type n pour les températures intermédiaires. Il est en effet plus facile industriellement d'utiliser le même type de matériau pour les deux branches (et cela permettrait de plus d'éliminer le tellure fortement toxique). [23]

➤ Les matériaux pour les hautes températures

Dans les hautes températures les alliages utilisés sont à base de silicium et de germanium (SiGe). C'est un alliage de ce type qui fut utilisé par les sondes spatiales voyager pour les fournir en électricité. Ces matériaux possèdent des bonnes propriétés thermoélectriques au-dessus de 1000 K [24,25].

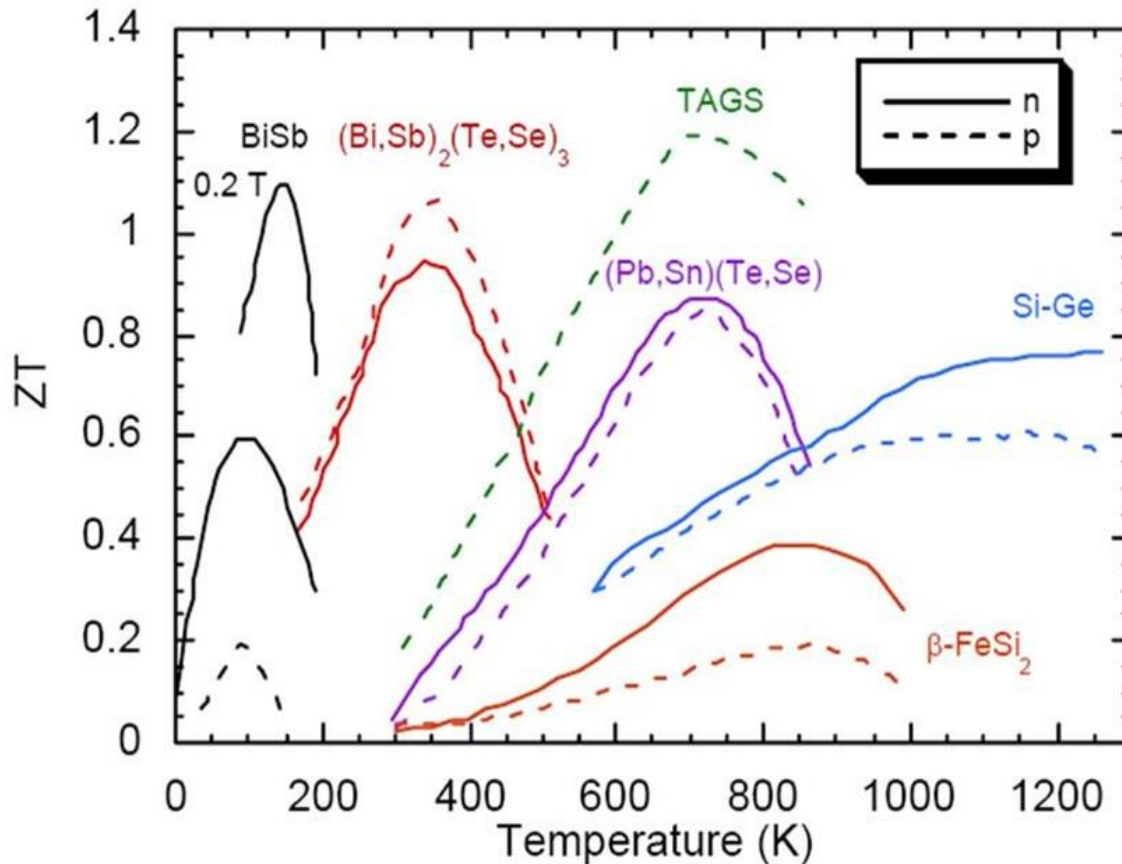


Figure II.7 : Evolution du facteur de mérite de différents matériaux conventionnels en fonction de la température [26].

II.10. 2. Nouveaux matériaux thermoélectriques

Ces dernières années ont vu un développement important de nouveaux matériaux thermoélectriques. Ces nouveaux matériaux sont des matériaux intermétalliques qui sont représentés par les familles suivants :

➤ Les Skutterudites

Les Skutterudites ont une structure cubique (de type CoAs_3) composée de 8 octaèdres TX_6 (avec $T = \text{Co, Rh, Ir}$ et $X = \text{P, As, Sb}$) qui sont liés entre eux par les sommets (**Figure II.8**). Les vibrations de l'atome inséré dans le site vacant va permettre de diminuer la conductivité thermique du matériau par diffusion des phonons et permet d'améliorer ainsi les performances thermoélectriques du matériau [27]. Leurs structures laissent deux emplacements vides permettant d'insérer des espèces dans le réseau. Ce remplissage favorise la modification de (conductivité électrique) et de (conductivité thermique) permettant une augmentation du facteur de puissance ZT (jusqu'à 1,4)

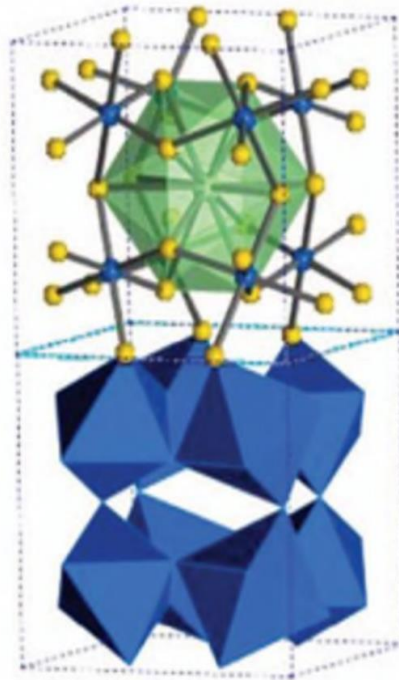


Figure II.8: Structure cristallographique d'une Skutterudites.

L'atome hôte se situe dans la structure verte, entourée d'atomes jaunes (éléments Bi, Sb, As, P ou N). Les sites métalliques sont représentés en bleu. L'environnement octaédrique de ces sites est représenté en bleu dans la partie inférieure de la figure [28].

➤ Clathrates

Les clathrates sont des solides périodiques dans lesquels des atomes (typiquement Si, Ge ou Sn), reliés entre eux sous forme de tétraèdres, vont former un réseau de cages dans lesquelles peuvent être insérés d'autres types d'atomes [29] **Figure II.9**. Dans ces structures, les atomes de remplissage peuvent se comporter comme des « rattlers » du fait de cages sur-proportionnées par rapport aux dimensions de l'atome [30]

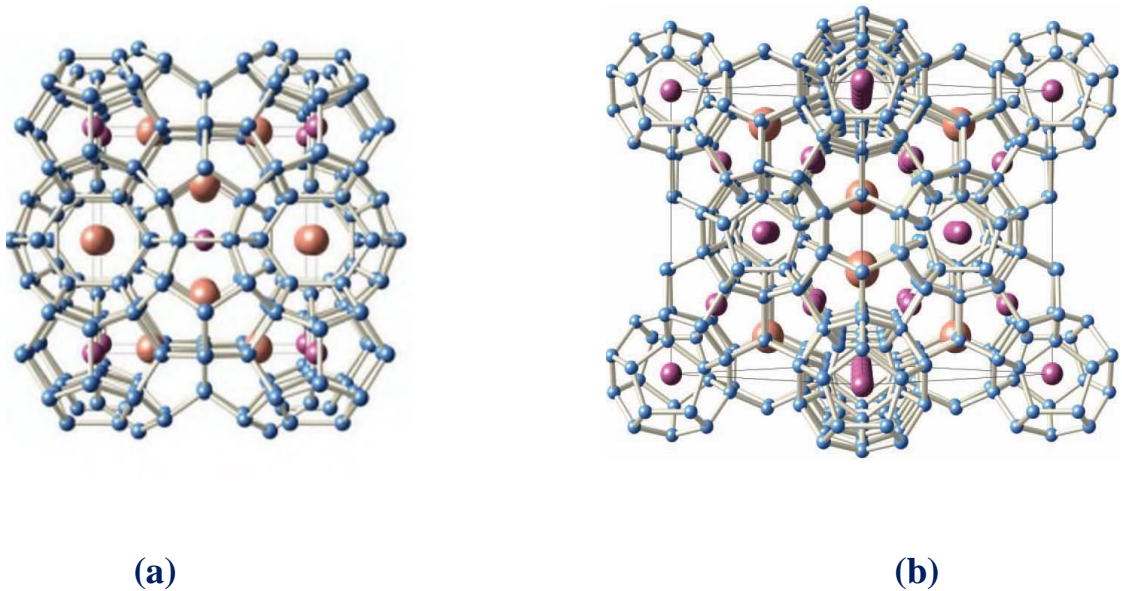


Figure II.9 : Structure cristallographique d'un clathrate de type I (a) et de type II (b). Le réseau atomique est représenté en bleu tandis les atomes hôtes sont représentés en orange et violet en fonction de la cage qu'il occupe [27].

➤ Les oxydes

Les recherches entreprises sur les oxydes datent de 1997, année de la découverte du comme matériau thermoélectrique. Ils présentent une stabilité chimique en atmosphère oxydante particulièrement intéressante. Beaucoup des oxydes ont un coefficient de Seebeck élevé ($S > 100 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$) et une conductivité thermique faible (κ) mais leur utilisation est limitée par une résistance électrique forte. Les oxydes de type p (à base de cobalt) présentent une performance thermoélectrique élevée et un facteur de mérite de l'ordre de l'unité. Pour l'instant les oxydes de type n ont un ZT inférieur à 1. La recherche de matériaux plus stables a conduit certains groupes de recherche à se focaliser sur l'étude d'oxydes thermoélectriques.

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans ces nouvelles voies de recherche, avec l'étude d'une nouvelle famille de matériaux en couche (les oxychalcogénures) qui semblent prometteurs pour des applications en thermoélectricité, ces matériaux de formule générale $MCuChO$; où M est un cation trivalent et Ch un ion chalcogène ont été découverts dans les années 80.

Cette étude porte la présentation d'un composé particulier de cette famille est un oxychalcogénure quaternaire, de formule $BiCuSeO$. Il appartient à la famille des «1111», qui possède une structure de type $ZrCuSiAs$ [31], reportée pour la première fois par Johnson et Jeitschko en 1974 [32] puis par Palazzi et al. En 1980 [33]. L'une des particularités de cette structure est la nature électroniquement distincte des couches qui la composent : la couche oxyde Bi_2O_2 étant dite « isolante », tandis que la couche chalcogène Cu_2Se_2 est dite « conductrice » [34].

Cette structure possède des meilleures propriétés thermoélectriques : (un coefficient de Seebeck relativement élevé, une conductivité électrique élevée, une conductivité thermique faible par conséquent un facteur de mérite ZT élevé.). Et pour calculer ces coefficients de transports en fait rappel sur la théorie de transport semi-classique de Boltzmann.

II.11. La théorie de transport semi-classique de Boltzmann

La théorie de transport traite le flux des charges et le flux de chaleur qui passent à travers un matériau solide sous l'effet d'un champ externe (champ électrique et/ou gradient de température). Les mouvements des porteurs (électrons ou phonons) sont résultant les effets de transports. Les principaux effets de transport sont : la conductivité électrique et thermique, les effets thermoélectriques. D'autre part, les interactions ont pour conséquence que la conduction des porteurs ne se fait pas dans leurs états d'équilibre. Il existe deux approches pour un tel transport en état hors équilibre, la théorie de Green-Kubo [35] et la théorie de transport semi-classique de Boltzmann [36]. Cette dernière considère les effets des diverses diffusions dans les mécanismes des propriétés de transport, en termes de temps de relaxation.

La théorie de transport semi-classique de Boltzmann a prouvé sa validité dans de nombreuses applications, où les coefficients de transport calculés peuvent être

facilement comparés avec les résultats expérimentaux et elle est basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de transport de Boltzmann.

II.11.1 Equation de Boltzmann

L'équation de Boltzmann, donnée par Ludwig Boltzmann en 1872 (et James Clerk Maxwell 1866), modélise les collisions entre particules dans des gaz raréfiés [37]. Cette équation déterminée par la fonction de distribution semi-classique $f(r, k, t)$. Elle donne la probabilité de trouver une particule dans la région $(r, r+dr)$ et $(k+dk)$ au temps t . Les moments de la fonction de distribution nous donnent l'information sur la densité de particules, la densité de courant et la densité d'énergie. La théorie de Boltzmann décrit le système d'électrons par l'introduction de la fonction de distribution qui est donnée par la fonction de Fermi où les électrons sont dans leurs états d'équilibre. Dans les états hors équilibre, la fonction de distribution peut dépendre des coordonnées spatiales r et le temps t , et sera caractérisée par $f_n(r, k, t)$. La fonction de distribution $f_n(r, k, t)$ au voisinage de r , peut changer en raison des mécanismes suivants :

- La diffusion : les électrons de vitesse $v(k)$ restent au voisinage de r des régions adjacentes, tandis que les autres partent, à cause de la diffusion.
- Les champs externes : les électrons sont entraînés par des forces générées par les champs externes, qui sont dans ce cas le champ électrique et le gradient de température.
- Les collisions : les électrons sont dispersés d'un état à un autre par diverses interactions, incluant les interactions électron-phonon, électron-électron, électron-impureté et ainsi de suite.

Le taux total de la variation de la fonction de distribution est alors :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Diff} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Champ} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Coll} \quad (II-17)$$

f est la nouvelle fonction de distribution.

L'équation de Boltzmann permet de décrire la réponse du système aux champs extérieurs, et pour calcul des coefficients nécessitent la résolution de cette équation. Ceci est évidemment compliqué dans le cas général. La première simplification provient du fait que pour la plupart des mesures on peut considérer que le système est dans un régime stationnaire.

Donc le premier terme de l'équation (II. 17) disparaît $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Diff} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Champ} = -\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Coll} \quad (II-18)$$

Si nous connaissons la distribution de la charge dans le temps et dans l'espace, le flux de la charge peut être déterminé. La répartition des charges en fonction du temps peut être décrite comme suit [38] :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{dr}{dt} \cdot \nabla_r f + \frac{dP}{dt} \cdot \nabla_P f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_C \quad (II-19)$$

r : est la position des électrons.

P : est l'élan.

Ainsi, l'équation ci-dessus indique le changement de répartition de la charge après une collision. Et ensuite, l'approximation du temps de relaxation est supposée ici.

$$\frac{\partial f}{\partial t_{Coll}} = -\frac{f-f_0}{\tau} \quad (II-20)$$

$$\text{Où} \quad f - f_0 = C e^{-t/\tau} \quad (II-21)$$

De l'équation (II. 19) et (II. 21), on peut obtenir

$$f(k) = f_0(k) + e \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \tau \cdot v \cdot E \quad (II-22)$$

Le transport de charge se produit lorsqu'un champ électrique et / ou un gradient thermique est présent. Ce phénomène peut être décrit comme indiquer ci-dessous [39].

$$J = e \sum f v = \sigma E \quad (II-23)$$

J : est le flux de charge.

e : est la charge électronique.

f : est la répartition des charges.

v : est la vitesse de charge.

E : est le champ électrique.

σ : est la conductivité électrique.

D'après les équations (II-22) et (II-23), la conductivité électrique peut être décrite comme

$$\sigma = e^2 \sum \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) v^2 \cdot \tau \quad (\text{II-24})$$

Cette équation peut être réécrite sous la forme de tenseur dans les calculs de structure électronique donnés en tant que [40.41].

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{e^2}{N\Omega} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \sum_{n,k} \tau_{n,k} \vec{v}_{n,k} \vec{v}_{n,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) \quad (\text{II-25})$$

Ω : est le volume de la cellule unitaire.

e : est la charge du transporteur.

ε : est l'énergie de la bande.

N : est le nombre de points-k utilisés dans le calcul.

f_0 : est la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

τ : est le temps de relaxation.

v : est la vitesse de groupe des charges.

δ : est la fonction delta.

et la vitesse, v , peut être estimée à partir de la structure de bande avec la relation suivante:

$$\vec{v}_{n,k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{n,k}}{\partial k} \quad (\text{II-26})$$

\hbar : est la constante de Planck.

Lorsqu'une différence de température est présente, le champ électrique total est différent de l'équation (II-23) en raison du champ provenant de l'effet Seebeck, puis l'équation (II-23) est modifiée en

$$J = \sigma E - \sigma S \nabla T \quad (\text{II-27})$$

Et le flux de chaleur (q) produit à partir de la différence de température peut être décrit comme

$$q = T J_s = S T J - K \nabla T \quad (\text{II-28})$$

J_s : est le flux d'entropie.

En utilisant les équations (II.27) et (II.28), nous pouvons obtenir le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique électronique (κ_e) obtenus à partir du calcul de la structure de bande. Les résultats sont présentés ci-dessous [40.41]:

$$S = \frac{e K_B}{N \Omega} \sigma^{-1} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left(\frac{\varepsilon - \mu}{K_B T} \right)^2 \sum_{n,k} \tau_{n,k} \vec{v}_{n,k} \vec{v}_{n,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) \quad (\text{II-29})$$

$$\kappa_e = \frac{K_B^2 T}{N \Omega} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left(\frac{\varepsilon - \mu}{K_B T} \right)^2 \sum_{n,k} \tau_{n,k} \vec{v}_{n,k} \vec{v}_{n,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) - T \sigma S^2 \quad (\text{II-30})$$

K_B : est la constante de Boltzmann.

μ : est le potentiel chimique.

La valeur du temps de relaxation n'est pas encore connue. Si nous supposons que le temps de relaxation varie moins à l'intérieur de la fenêtre d'énergie considérée, à savoir, en supposant que le temps de relaxation soit constant, le coefficient de Seebeck peut être déduit de la structure de bande sans paramètre d'ajustement car le temps de relaxation constant dans le numérateur et le dénominateur disparaît. Bien entendu, le temps de relaxation dépend de l'énergie de la bande dans les matériaux réels. La plupart des codes pour les propriétés de transport électrique, tels que BoltzTrap et BoltzWann, évaluent les propriétés avec une approximation du temps de relaxation constant et avec l'énergie des bandes obtenues à partir de très fines mailles dans les réseaux réciproques.

II .12. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté les différentes notions sur la thermoélectricité et les effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier, Thomson). Nous avons cité les différentes grandeurs physiques pouvant intervenir dans l'optimisation des matériaux thermoélectriques (conductivité électrique et thermique, facteur de mérite, facteur de puissance et rendement de conversion).

Une classification des matériaux thermoélectrique selon la température dans laquelle ils ont les meilleures performances a été présentée. Les nouvelles tendances et les nouvelles voies de recherches permettant d'obtenir de meilleures performances ont été abordées. Nous avons aussi décrit les fondements de la théorie semi-classique de Boltzmann pour étudier les propriétés de transport thermoélectriques.

Références bibliographiques du Chapitre II

[1] T. J. Seebeck, MagnetischePolarisation der Metalle und Erze durch Temperatur Differenz, Abhandlungen der KöniglichPreußischenAkademie der Wissenschaftenzu Berlin 265(1823).

[2] T. J. Seebeck, “Magnetische Polarisation der Metalle und Erze Durch TemperaturDifferenz,” in Ostwald’s Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 70 (1895). Seebeck Biography 1. Seebeck Biography 2., 1822.

[3] T. J. Seebeck, Abhand. Deut. Akad. Wiss, Berlin, (1822).

[4] J. C. Peltier, Ann. Chem. LVI, 371-387 (1834).

[5] W. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 91-98, (1851).

G. S. Nolas, J. Sharp, et H. J. Goldsmid, Thermoelectric: basic principles and new materials developments. Springer, 2001.

[6] T.J. Seebeck, A.J.V. Ottingen, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur–Differenz, Leipzig W. Engelmann, Germany, (1895).

[7] J.C. Peltier, Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électrique, Ann. Chim. Phys. 56(371) (1834) 371–386.

[8] T. M. Tritt. Thermoelectric materials: principles, structure, properties, and applications. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2nd ed., 2002.

[9] H.J. Goldsmid, H.B. Lyon, J.W. Sharp, “A simplified theory of phonon boundary scattering in solid solutions”, Proceedings of the 14th International Conference on Thermoelectric, (St Petersburg, Russia, June 27-30), pp. 16-9, 1995.

[10] B. Lenoir, “Thermoélectricité : des principes aux applications,” Transport, (1990)1–19.

[11] H.J. Goldsmid, H.B. Lyon, J.W. Sharp, “A simplified theory of phonon boundary scattering in solid solutions”, Proceedings of the 14th International Conference on Thermoelectrics, (St Petersburg, Russia, June 27-30), pp. 16-9, 1995.

- [12] G. S. Nolas, J. Sharp, et H. J. Goldsmid, Thermoelectrics: basic principles and new materials developments. Springer, 2001.
- [13] V. Richoux « Elaboration électrochimique en mode pulse de Tellure de Bismuth Bi_2Te_3 et de l'alliage ternaire $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sbx})_2\text{Te}_3$ », Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, 2008.
- [14] Altenkirch E. Elektrothermische Kälteezeugung und reversible elektrische Heizung. Phys Zeitschrift 1911;10:560–580.
- [15] J. Fairbanks, « Thermoelectric Applications in Vehicles-Status 2008 », presented at the 6th European Conference on Thermoelectric, Paris, France, 2008, p. 1-8.
- [16] M. Quiret, « Quand la chaleur se mue en électricité », Echos, no. 19818, p. 14,2006.
- [17] Ioffe A.F. et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 106, 931 (1956).
- [18] H.J. GOLDSMID, "Electronic Refrigeration (European conference on thermophysical properties)", published by V. Penguin, (1986).
- [19] P. Bellanger « Etude de l'influence des paramètres nano et microstructuraux sur les propriétés thermoélectriques des siliciures de magnésium $(\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn}))$ de type -n », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2014.
- [20] H. Le-Quoc, « Matériaux thermoélectriques du type $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_2\text{Sn}$ élaborés en couches minces par co-pulvérisation assistée par plasma », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2006.
- [21] Z. H. Dughaish, Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation, Physica B, Vol. 322 (2002), pp. 205.
- [22] J. W. Sharp, some properties of Ge-Te based thermoelectric materials, Proc 22nd International Conference on Thermoelectrics, La Grande Motte, France, 20 [23] fiche Internationale de sécurité pour le tellure: <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn0986.html>
- [24] B. Abeles, D. S. Beers, G. D. Cody et coll., Thermal conductivity of Ge-Si alloys at high temperatures, Physical Review, Vol. 125 (1962), pp. 44.

- [25] O. Yamashita and N. Sadatomi, Thermoelectric properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x < 0.10$) with alloy and dopant segregations, *Journal of Applied Physics*, Vol. 88, No. 1 (2000), pp. 245.
- [26] R. Zirmi « Etude et élaboration du siliciure de manganèse semi-conducteur pour applications thermoélectrique » Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2013.
- [27] G.S. Nolas, D.T. Morelli, T.M. Tritt, Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications, *Annual Review of Materials Science*, 29 (1999) 89.
- [28] G.S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis, Recent developments in bulk thermoelectric materials, *MRS Bulletin*, 31 (2006).
- [29] J.S. Kaspar, P. Hagemuller, M. Pouchard et al., Intermetallic clathrates, *Science*, 150 (1965)1713.
- [30] Nolas, G., et al., Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications. *Applied Physics Letters*, 1998. 73(2): p. 178-180.
- [31] Zhao, L.-D.; He, J.; Berardan, D.; Lin, Y.; Li, J.-F.; Nan, C.-W.; Dragoe, N. BiCuSeO oxyselenides: New promising thermoelectric materials. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 2900.
- [32] V. Johnson and W. Jeitchko, "ZrCuSiAs a "filled" PbFCl type," *Solid State Chemistry* 11, p. 161, 1974.
- [33] M. Palazzi, C. Carcaly, and J. Flahaut, "Un nouveau conducteur ionique (LaO)AgS," *Journal of Solid State Chemistry* 35, p. 150, 1980.
- [34] Lan JL, Zhan B, Liu YC, Zheng B, Liu Y, Lin YH, Nan CW. Doping for higher thermoelectric properties in p-type BiCuSeO oxyselenide. *Appl Phys Lett.* 2013;102(12):123905.
- [35] R. Kubo, *Journal of the Physical Society of Japan* 12 (1957) 570.
- [36] J. M. Ziman, 'Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids' (Oxford University Press, USA, 2001).

[37] L. Boltzmann. Weitere studien über das wärme gleichgewicht unfer gas moläkuler. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, 66:275_370, 1872.

[38] MW. Oh, DM. Wee, SD. Park, BS. Kim, and HW. Lee, “Electronic Structure and Thermoelectric Transport Properties of AgTlTe: First-Principles Calculations,” Phys Rev B, 77 [16] (2008) 165119.

[39] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, “BoltzTraP. A Code for Calculating Band Structure Dependent Quantities,” Comput. Phys. Commun, 175 [1] (2006) 67-71.

[40] MW. Oh, DM. Wee, SD. Park, BS. Kim, and HW. Lee, “Electronic Structure and Thermoelectric Transport Properties of AgTlTe: First-Principles Calculations,” Phys Rev B, 77 [16] (2008) 165119.

[41] Sun X., Cronin S.B., Liu J., Wang K.L., Koga T., Dresselhauss M.S., Chen G., Proceeding of the 18th International Conference on Thermoelectrics, Baltimore, USA (1999) 652.



« Dans la nature, tout a toujours une raison. Si tu comprends cette raison, tu n'as plus besoin de l'expérience »

Léonard De Vinci

III.1. Introduction

Les matériaux semi-conducteurs ont joué un rôle important dans les technologies électroniques et le domaine thermoélectrique où ce dernier représente l'axe principal de ce travail. Nous allons étudier les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée première), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle), et les propriétés thermoélectriques qui sont également appelées coefficients de transport (coefficient de Seebeck S , la conductivité électrique σ , la conductivité thermique κ et facteur de mérite ZT) sous l'effet du potentiel chimique (μ) à des températures fixes puis en fonction de température {50K,100K, ...,1200K} de composé **BiCuSeO**. Les calculs ont été effectués par l'utilisation du code (WIEN2k), basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) détaillés dans le premier chapitre. Les coefficients de transport auront été calculés en utilisant le code BoltzTrap qui va résoudre l'équation de transport semi-classique de Boltzmann sous l'approximation du temps de relaxation constant.

III.2. Détails de calcul

Dans cette étude, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k qui est une implémentation de la méthode (FP-LAPW) dans le cadre de la (DFT). On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbit est négligé). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [1].

Pour améliorer le gap énergétique :

- L'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [2]

La première étape dans ce genre de calculs consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul. Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}) donnés en unités atomiques (u.a). Pour le composé **BiCuSeO** nous avons choisi les valeurs de R_{MT} basé sur deux critères:

1. S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin tin).
2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
 - Le paramètre de coupure $R_{mt}^{min} * K_{max}$, R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
 - (G_{max}) est la norme du plus grand vecteur réciproque utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
 - Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Le composé	L'approximation	$R_{mt} * K_{max}$	K_{Points}	G_{max}	$R_{MT}(Bi)$	$R_{MT}(Cu)$	$R_{MT}(Se)$	$R_{MT}(O)$
BiCuSeO	mBJ-GGA	10	3000	14	2.4300	2.4500	2.3300	1.9900

Tableau III.1 : Les valeurs de $R_{mt} * K_{max}$, K_{Points} , G_{max} , $R_{MT}(Bi)$, $R_{MT}(Cu)$, $R_{MT}(Se)$, $R_{MT}(O)$ pour le composé BiCuSeO.

III.3. Les propriétés structurales du composé BiCuSeO

III.3.1. Structures cristallographiques de BiCuSeO

Le composé examiné dans ce travail est un oxychalcogénure quaternaire, de formule BiCuSeO, qui possède une structure de type ZrCuSiAs et cristallise dans une structure tétragonale avec un groupe d'espace (P4/nmm) l'une des particularités de cette structure est la nature électroniquement distincte des couches qui la composent : la couche oxyde Bi_2O_2 étant dite « isolante », tandis que la couche chalcogène Cu_2Se_2 est dite « conductrice » [3,4]. La représentation schématique de la structure BiCuSeO est donnée sur la figure. III-1 :

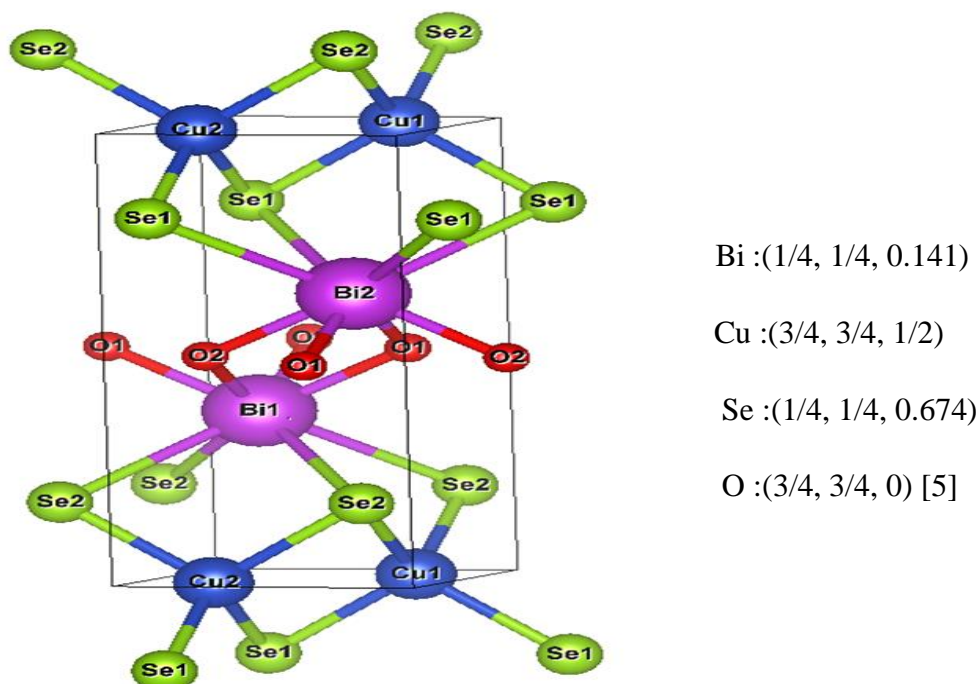


Figure III.1: La structure cristalline tétragonale du composé BiCuSeO.

La configuration électronique du composé BiCuSeO donnée dans le tableau suivant :

Elément	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique
Bi	83	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
Cu	29	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Se	34	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
O	8	1s ² 2s ² 2p ⁴

Tableau III.2 : les configurations électroniques de chaque élément du composé BiCuSeO.

III.3.2. Détermination des paramètres structuraux du composé BiCuSeO

La détermination des propriétés structurales du matériau étudié c'est une étape très importante dans un calcul ab-initio, elle permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, thermoélectriques...).

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs des paramètres du réseau \mathbf{a} et \mathbf{c} prises au voisinage de la valeur expérimentale. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Monaghan (1944) [6]

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

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 :

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

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

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du volume (**figure III.2**), puis la variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du rapport c/a (**figure III.3**) pour le composé BiCuSeO, en utilisant l'approximation GGA et nous les représentons dans les figures ci-dessous. Les résultats trouvés (les paramètres de maille a et c , le rapport c/a , le module de compressibilité B et sa dérivée B') sont reportés sur le **tableau III.3**, nous avons aussi présenté les valeurs expérimentales disponibles et les travaux théoriques et expérimentaux précédents. Comme le montre le tableau, les valeurs des paramètres obtenues par la GGA sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales dans l'ensemble général. Ces résultats viennent confirmer l'efficacité de la GGA.

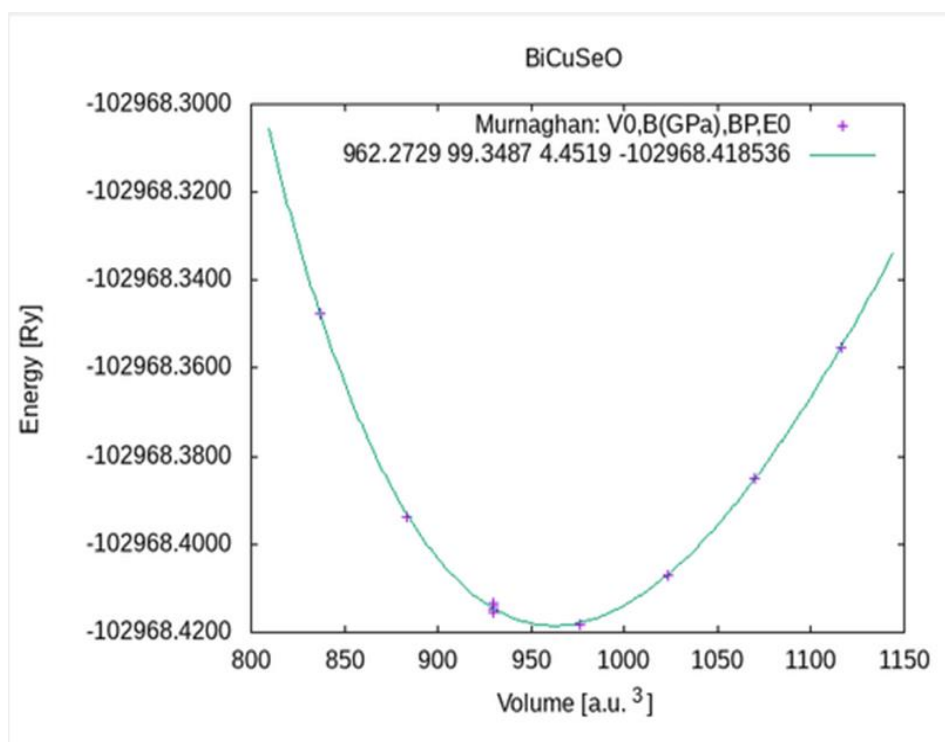


Figure III.2: La variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du volume du composé BiCuSeO .

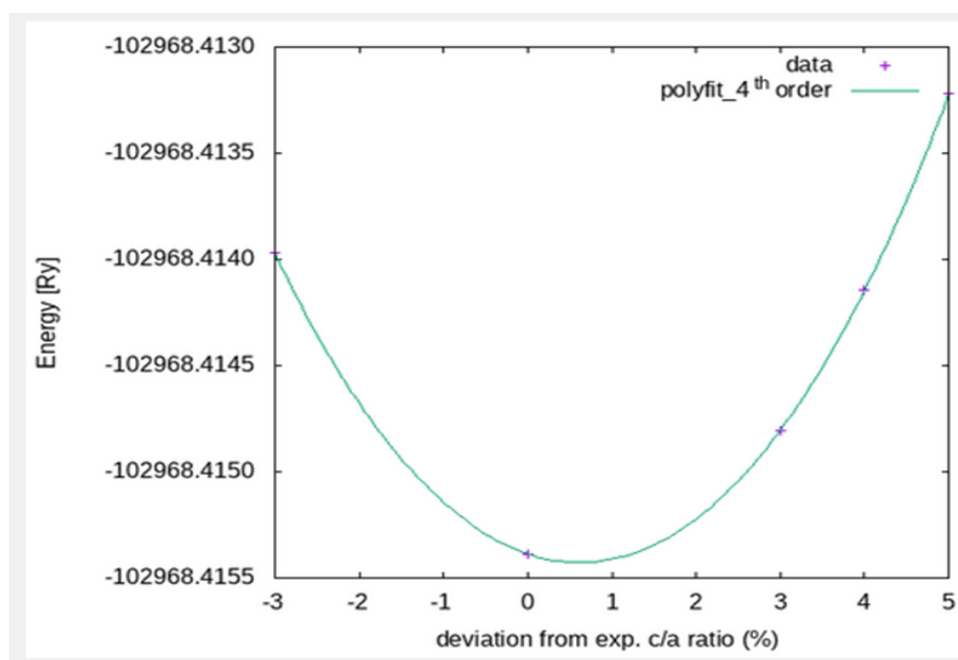


Figure III.3: La variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du rapport c/a pour le composé BiCuSeO .

Le composé	Les paramètres	GGA	Autres calculs	Résultats expérimentaux [9]
BiCuSeO	a(A°)	3,921	3.964 [7] 3.955 [8]	3.927
	c(A°)	8,966	9.037 [7] 9.123 [8]	8.929
	c/a	2.287	2.280[7] 2.307 [8]	2.273
	B(GPa)	99.3487	-	-
	B'	4.4519	-	-
	E _{min} (Ry)	-102968.418536	-	-

Tableau III.3 : Les propriétés structurales du composé BiCuSeO : le paramètre du réseau a(A°) et c(A°), c/a, le module de compressibilité B, sa dérivée B' et l'énergie minimale E_{min}(Ry).

III.4. Les propriétés électroniques de composé BiCuSeO

L'étude des propriétés électronique d'un matériau permet de connaître plusieurs informations (préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur, analyser et comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau, énergie de gap et distribution des charges).

III.4.1. La structure de bandes

La théorie des bandes d'énergie donne les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. On

définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. La première zone de Brillouin de la structure tétragonale est illustrée dans la figure III.4

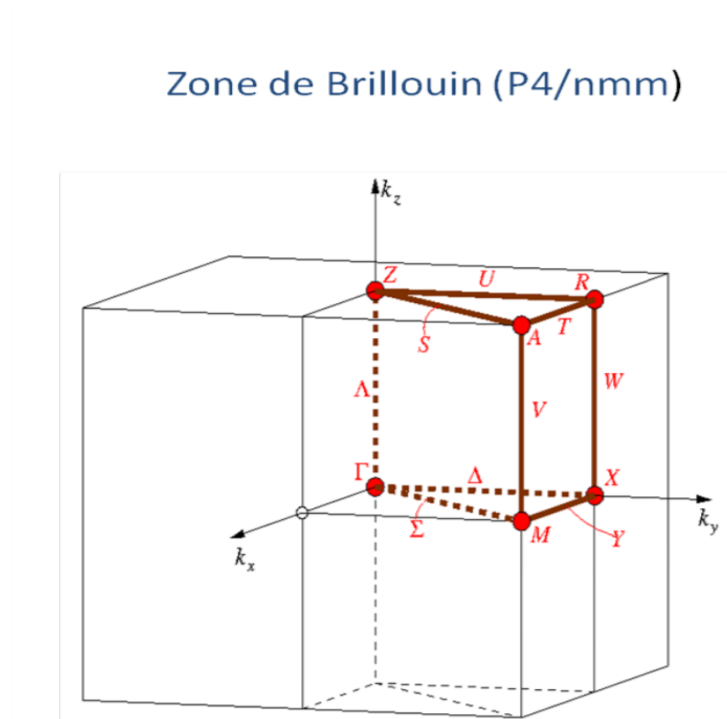


Figure III.4 : la Représentation graphique de la première Zone de Brillouin (tétragonale).

Les structures de bandes de composé BiCuSeO calculées, 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.5**, le niveau de Fermi est y représenté aussi.

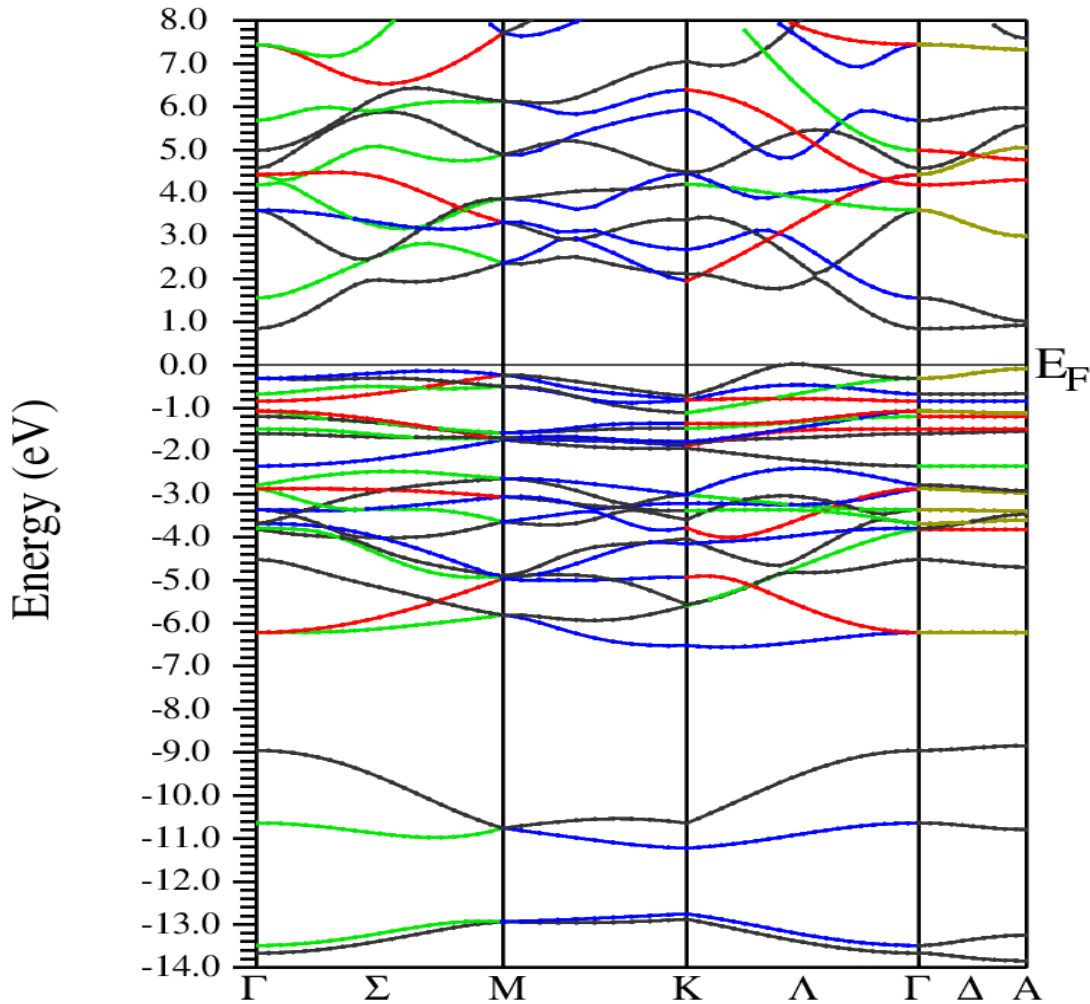


Figure III.5 : La structure des bandes du composé **BiCuSeO** calculée par l'approximation mBJ-GGA.

Le calcul de structure de bandes électroniques notamment au voisinage du niveau de Fermi, montre que BiCuSeO est un semi-conducteur à gap indirect puisque le maximum de la bande de valence (VBM) se produit au point Λ et le minimum de la bande de conduction (CBM) située dans différent point Γ dans la zone de Brillouin, les valeurs du gap sont montrées dans le (tableau III.4) nos calculs du gap d'énergie par l'approximation mBJ qui permet la correction d'énergie de gap est plus efficace que l'approximation GGA et en bon accord avec les résultats expérimentaux et les études théoriques mentionnés dans le tableau ci-dessous, qui permet de prendre nos résultats comme un référence.

Le composé	Gap d'énergie (eV)			
BiCuSeO	GGA	mBJ-GGA	Autre calcul	Résultat expérimentaux
	0,443	0,964	0.45 [10] 0.66 [11]	0.82 eV [12]

Tableau III.4 : les valeurs du gap d'énergie pour le composé BiCuSeO par les approximations GGA, mBJ-GGA.

III.4.2. Les densités d'états totales et partielles (DOS)

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** Density 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 **BiCuSeO**, sont illustrées sur les figures (III.6 et III.7) montrent la contribution de chaque orbitale à la structure électronique. La première région est localisée à environ [-6 eV à -2.406 eV], elle est composée principalement par les états p de l'atome O avec une deuxième contribution des états p de l'atome Se. La seconde région est localisée entre [-2.406 eV à E_F] est dominée par les états d de l'atome Cu. La troisième région comprise entre [0.852eV à 6eV] constitué principalement par des états p de l'atome Bi. En effet, comme le montre la densité d'état, la couche chalcogène constituée des éléments de cuivre et de sélénium contribuent majoritairement à la conduction électronique.

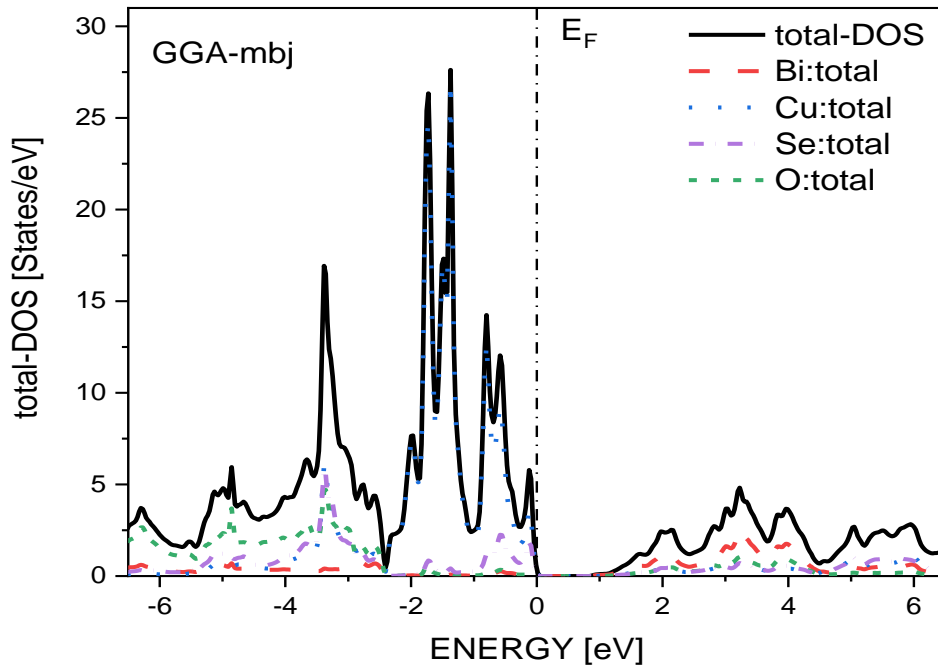


Figure III.6 : Densité d'états totale (TDOS) calculée pour le composé BiCuSeO par l'approximation **mBJ-GGA**.

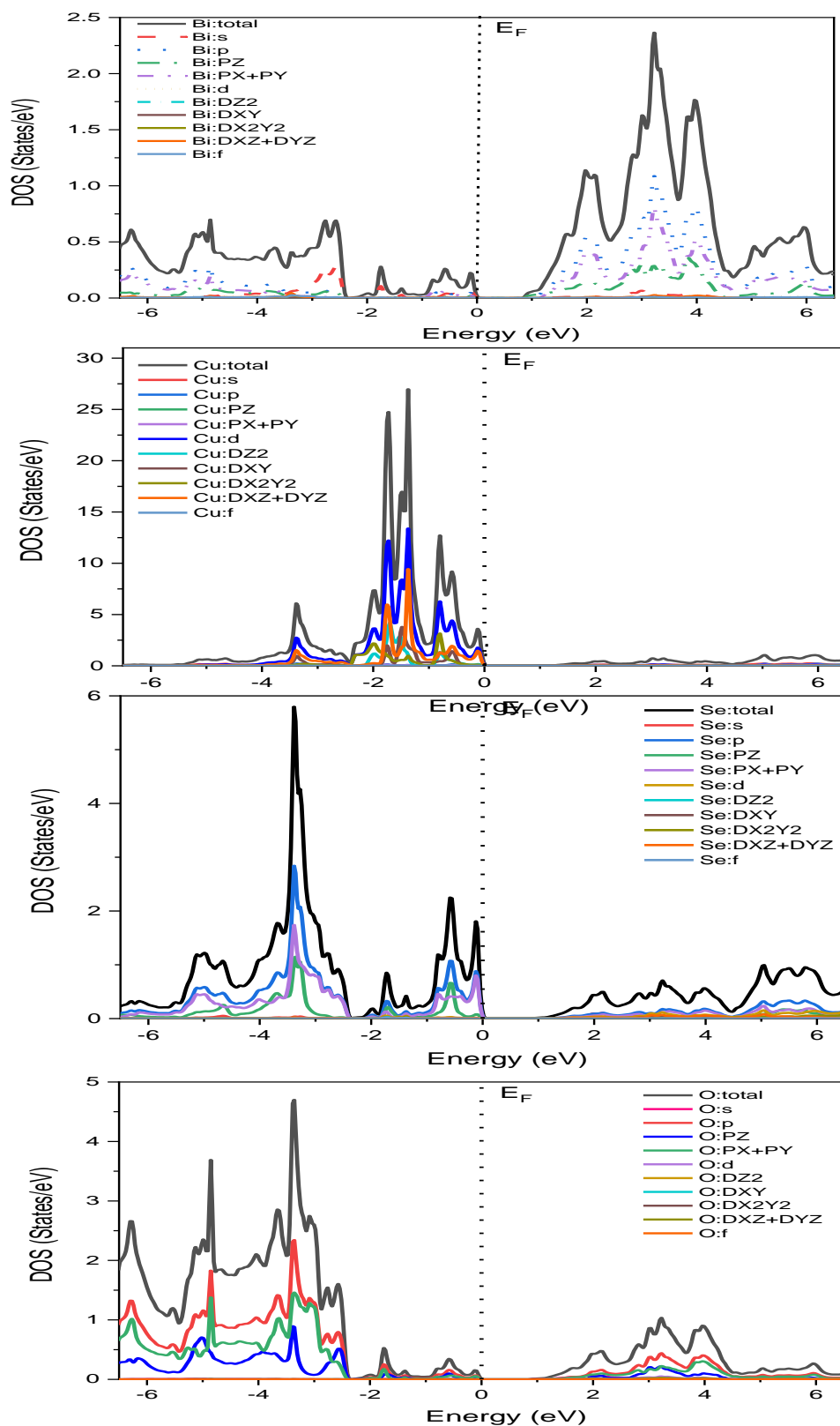


Figure III.7 : La densité d'états partielle de BiCuSeO calculée par l'approximation **mBJ-GGA**.

III.5. Les propriétés de transport thermoélectrique du composé BiCuSeO

La production d'électricité dans les générateurs thermoélectriques repose sur la conversion physique directe de la chaleur en électricité. Ce phénomène physique a poussé les chercheurs à développer des matériaux caractérisés par des bonnes propriétés thermoélectriques (une faible conductivité thermique κ , une conductivité électrique σ 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 $ZT = TS^2\sigma/\kappa$.

Dans ce travail on va étudier les propriétés de transport thermoélectriques du composé **BiCuSeO** et calculer les constantes thermoélectriques telles que le coefficient de Seebeck, la conductivité thermique et la conductivité électrique en utilisant le code BoltzTrap, qui va résoudre l'équation de transport semi-classique de Boltzmann sous l'approximation du temps de relaxation constant.

III.5.1. Coefficient de Seebeck S

Le coefficient Seebeck, également appelé « pouvoir thermoélectrique » (en anglais thermo power), est défini comme une différence de potentiel créée par le gradient de température entre deux matériaux différents. Le mouvement des électrons libres va de la température la plus haute vers la température la plus basse.

La figure III.8 représente la variation du coefficient de Seebeck pour le composé **BiCuSeO** à des températures différentes: 300 K, 500 K, 700 K et 900K en fonction du potentiel chimique $\mu - \mu_0$ avec $\mu_0 = E_F = 0.51864$ Ry.

Le signe positif du coefficient de Seebeck suggère une conduction du matériau faite par des trous (un semi-conducteur de type p), tandis qu'un coefficient de Seebeck négatif reflète une conduction du matériau faite par des électrons (un semi-conducteur de type n). Il est clair d'après la figure III.8 que les valeurs du coefficient de Seebeck diminuent avec l'augmentation de la température. Le tableau ci-dessous présente ces valeurs limites.

T(K)	Type de conduction	$\mu - \mu_0$ (eV)	S(V/K)
300	n	0.5298	-1.28×10^{-3}
	P	0.4086	1.439×10^{-3}
900	n	0.6480	-4.624×10^{-4}
	P	0.3590	4.764×10^{-4}

Tableau III.5 : les valeurs du coefficient de Seebeck correspondant le type de conduction (n ou p) en fonction du potentiel chimique.

Nous avons aussi calculé l'évolution du coefficient de Seebeck dans toute la gamme de température (de 50K à 1200 K), en fixant le potentiel chimique sur la valeur $\mu_0 = 0.51839$ eV et en variant la température (voir la figure **III.9**). Cette figure montre que les valeurs du coefficient Seebeck augmentent avec la température (de 3.97×10^{-5} V/K à T = 50K jusqu'à 1.74×10^{-4} V/K à T= 450 K) ensuite il diminue légèrement à partir de T= 550k. Ce dernier atteint une valeur la plus élevée 1.74×10^{-4} V/K à T= 450K.

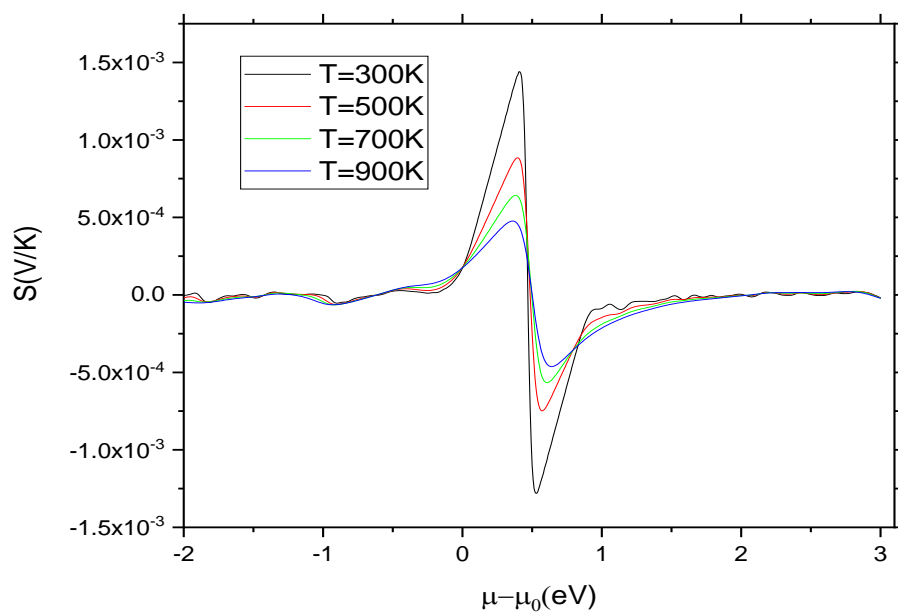


Figure III.8 : Coefficient de Seebeck du composé **BiCuSeO** en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K, 700 K et 900 K.

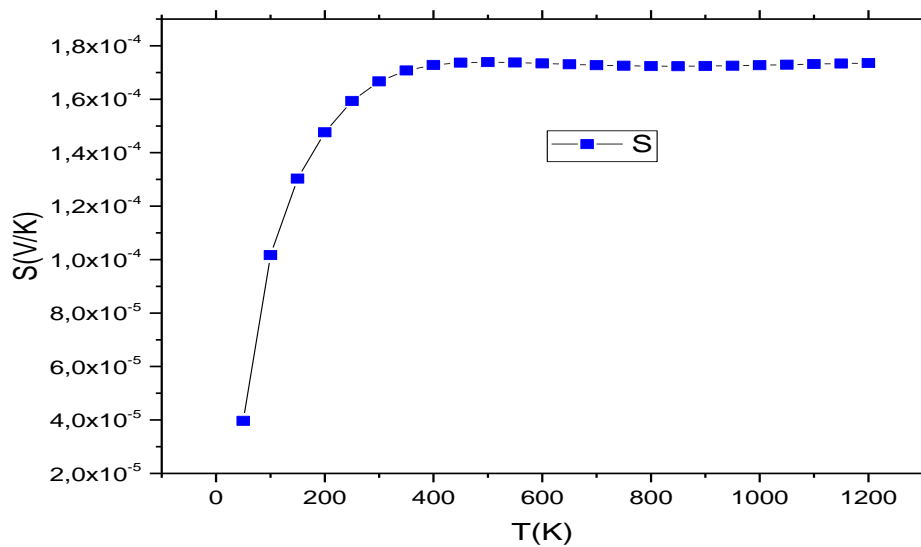


Figure III.9 : Coefficient de Seebeck du composé **BiCuSeO** en fonction de la température.

Nous avons comparé les résultats obtenus pour le coefficient de Seebeck avec les résultats expérimentaux (tableau III.6). On remarque que la valeur du coefficient de Seebeck obtenus est très proche de (S) trouvé expérimentalement.

T(K)	S (V/K)	
	Nos calculs	Résultats expérimentaux
300	1.67×10^{-4}	0.43×10^{-4} [5]

Tableau III.6 : Comparaison entre les résultats obtenus pour le coefficient du Seebeck et les résultats expérimentaux.

L'étude de la densité totale et partielle autour du niveau de fermi joue un rôle important dans les propriétés de transport, puisqu'on remarque que la valeur du coefficient de Seebeck est corrélée avec la valeur du gap. L'état Cu-d est responsable des effets thermoélectriques.

III.5.2. La conductivité électrique

La conductivité électrique σ/τ dépend de la mobilité des porteurs, ces derniers sont influencés par les impuretés et les défauts. Les électrons se déplacent dans un matériau de la région chaude vers la région froide, le courant est produit à la suite de ce phénomène. Pour un bon dispositif thermoélectrique, les matériaux doivent avoir une conductivité électrique élevée [13].

La conductivité électrique sur le temps de relaxation σ/τ du composé étudié (**BiCuSeO**) est illustrée dans les figures (**III.10**, **III.11**) par rapport à le potentiel chimique et la température respectivement. La courbe de la figure **III.10** montre que la conductivité électrique est minimale autour de $\mu - \mu_0 = 0\text{eV}$. Les valeurs de la conductivité électrique de type P moins que les valeurs de la conductivité électrique de

type n à cause de la différence entre la mobilité des électrons et la mobilité des trous $\mu(n) > \mu(p)$. Les courbes pour les quatre températures : 300k, 500k, 700 K et 900k se rapprochent. Nous pouvons également observer que la valeur maximale de la conductivité électrique à température ambiante pour le type n qui peut aller jusqu'à $3.53 \times 10^{20} (\Omega \cdot m \cdot s)^{-1}$ à un potentiel chimique égale $\mu - \mu_0 = 2.125$ eV.

Pour plus détails nous avons résumé les résultats illustrés dans le tableau suivant :

T(K)	Type de conduction	$\mu - \mu_0$ (eV)	$\sigma/\tau (\Omega \cdot m \cdot s)^{-1}$
300	n	2.125	3.53×10^{20}
	P	-0.581	1.28×10^{20}
900	n	2.070	3.07×10^{20}
	P	-0.600	1.55×10^{20}

Tableau III.7: les valeurs de la conductivité électrique σ/τ en fonction de potentiel chimique pour 300K et 900K.

D'autre part la figure **III.11** représente la variation de la conductivité électrique sur le temps de relaxation σ/τ de **BiCuSeO** en fonction de la température dans une large gamme de température {50K,100K, 150K,...,1200K}, on remarque clairement que la conductivité électrique σ/τ augmente avec l'augmentation de la température pour T=300K correspondent $\sigma/\tau = 7.49 \times 10^{18} (\Omega \cdot m \cdot s)^{-1}$ et pour T=1200K $\sigma/\tau = 2.05 \times 10^{19} (\Omega \cdot m \cdot s)^{-1}$.

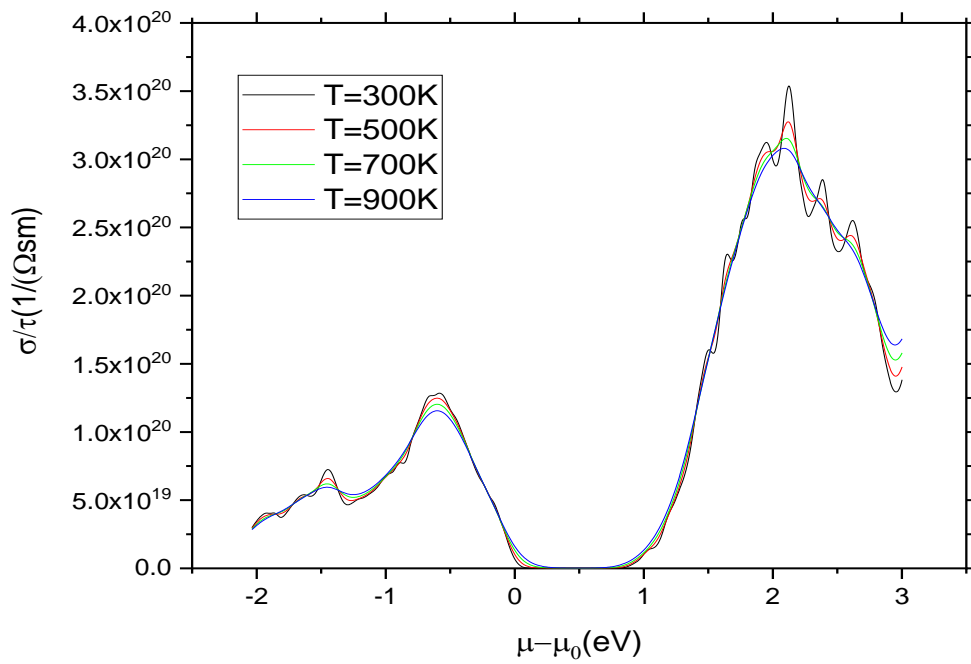


Figure III.10: La conductivité électrique sur le temps de relaxation σ/τ de **BiCuSeO** en fonction du potentiel chimique à 300, 500, 700 et 900 K.

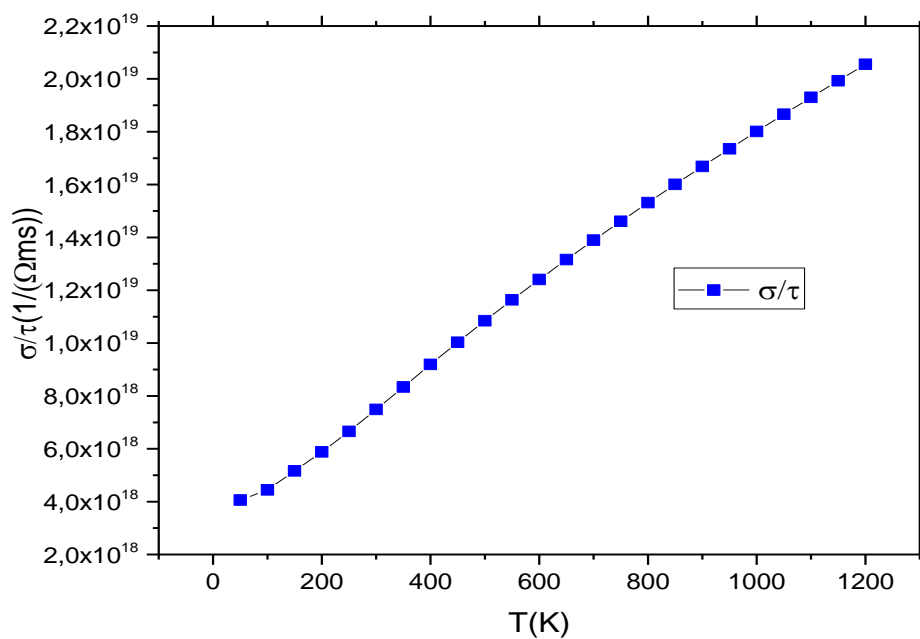


Figure III.11: La conductivité électrique sur le temps de relaxation σ/τ de **BiCuSeO** en fonction de la température.

Le tableau ci-dessous présente une comparaison entre les résultats de la conductivité électrique obtenus et les résultats théoriques disponibles. Ce tableau montre l'approche des valeurs.

T(K)	$\sigma/\tau(\Omega.m.s)^{-1}$	
300	Notre calcul	Autre calcul
	7.49×10^{18}	4×10^{18} [10]

Tableau III.8 : Comparaison entre les résultats obtenus pour la conductivité électrique et les résultats théoriques.

III.5.3. La Conductivité thermiques

L'optimisation des matériaux thermoélectriques dépend également d'un facteur très important appelé la conductivité thermique κ / τ . La conductivité thermique se décompose en deux contributions : la contribution des phonons (dite du réseau) et la contribution électronique. Dans les calculs actuels, la partie électronique de la conductivité thermique κ_{el} , est obtenue en supposant qu'elle est indépendante du temps de relaxation τ , auquel on donne κ_{el}/τ . Les bons matériaux thermoélectriques ont une faible conductivité thermique.

La figure III.12 donne l'évolution de la conductivité thermique sur le temps de relaxation κ/τ en fonction du potentiel chimique pour les températures suivantes : 300 K, 500 K, 700 K et 900 K. On remarque que la conductivité thermique augmente lorsque l'on s'éloigne de $\mu - \mu_0 = 0\text{eV}$, l'importance de cette augmentation est liée à la définition du potentiel chimique qui peut être décrite comme une force d'attraction entre les atomes qui provoque les vibrations [14]. Et presque nulle autour du niveau de Fermi.

Les valeurs très faibles de la conductivité thermique sont comparables à celles des meilleurs matériaux thermoélectriques. La faible conductivité thermique de BiCuSeO peut être expliquée à l'aide de plusieurs facteurs tels que la structure en couche du composé.

T(K)	Type de conduction	$\mu - \mu_0$ (eV)	κ/τ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ s ⁻¹)
300	n	2.0460	2.43×10^{15}
	P	-0.6210	9.05×10^{15}
900	n	2.2528	6.13×10^{15}
	P	-0.7870	1.97×10^{15}

Tableau III.9 : les valeurs de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique.

La courbe de la figure III.13 montre que la conductivité thermique pour le composé étudié dans ce travail est directement proportionnelle avec l'augmentation de la température puisque cette dernière dépend fortement de la température. Ceci est dû à la concentration accrue d'électrons et donc à l'augmentation des collisions conduisant à une conductivité thermique accrue. La plus faible valeur de la conductivité thermique est 5.01×10^{12} à température ambiante.

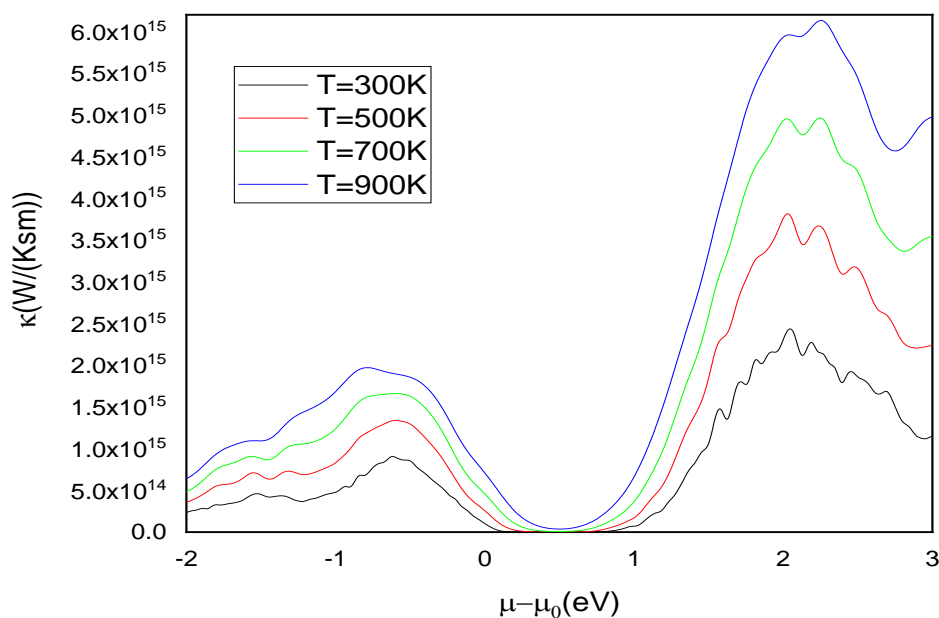


Figure III.12 : La conductivité thermique sur le temps de relaxation κ/τ de **BiCuSeO** en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K et 700 K et 900 K.

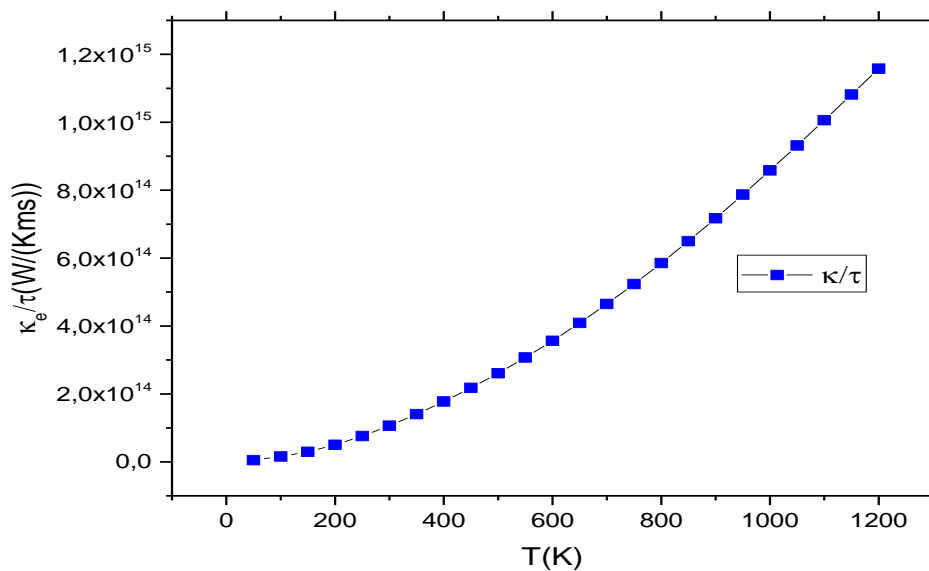


Figure III.13 : La conductivité thermique sur le temps de relaxation κ/τ de **BiCuSeO** en fonction de la température.

Ce qui concerne la conductivité thermique on observe un bon accord entre nos calculs et les résultats expérimentaux et théoriques disponibles

T(K)	K τ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)		
	Nos calculs	Résultats expérimentaux	Autres calculs
300	1.06×10 ¹⁴	0.97[15]	-
800	5.85× 10 ¹⁴	0.45[15]	6.6 × 10 ¹⁴ [10]

Tableau III.10 : Comparaison entre les résultats obtenus pour la conductivité thermique et les résultats expérimentaux et théoriques.

III.5.4. Le facteur de mérite ZT

Comme nous l'avons dit précédemment, le facteur de mérite est un nombre sans dimensions caractérise les matériaux thermoélectriques. Le matériau TE définit par un ZT supérieur ou égal à l'unité représente le meilleur élément pour les dispositifs thermoélectriques [16].

La figure **III.14** représente le facteur de mérite de **BiCuSeO** en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K, 700 K et 900 K.

Les chiffres relevés de cette figure sont caractérisés par des valeurs de facteurs de mérite élevés, les valeurs de ZT pour le types p est très proche de l'unité et supérieure à l'unité pour le type n (voir le **tableau III.8**). Ces valeurs sont dérivées en raison de sa faible conductivité thermique principalement donc le matériau examiné présente un facteur de mérite supérieure à 1 et peuvent être utilisés comme meilleure choix pour les dispositifs thermoélectriques.

T(K)	Type de conduction	$\mu-\mu_0$ (eV)	ZT
300	n	0.5689	0.970
	P	0.2521	0.877
500	n	0.6394	0.967
	P	0.2768	0.919
700	n	0.7157	1.048
	P	0.3079	0.956
900	n	0.7538	1.070
	P	0.3373	0.981

Tableau III.11 : les valeurs de la figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K, 700 K et 900 K.

Avec les propriétés de transport électrique et thermiques calculées en fonction de température, la valeur de facteur de mérite ZT de **BiCuSeO** aussi peut être obtenus en fonction de la température entre la gamme de température {50K, 100k.... ,1200K} comme le montre la **figure III.15**. D'après l'analyse des chiffres de cette courbe on observe l'accroissement des valeurs de facteur de mérite ZT d'une manière très légère avec l'augmentation de température à partir de 0.06376 à T=50K jusqu'à 0.64125 pour T =1200K.

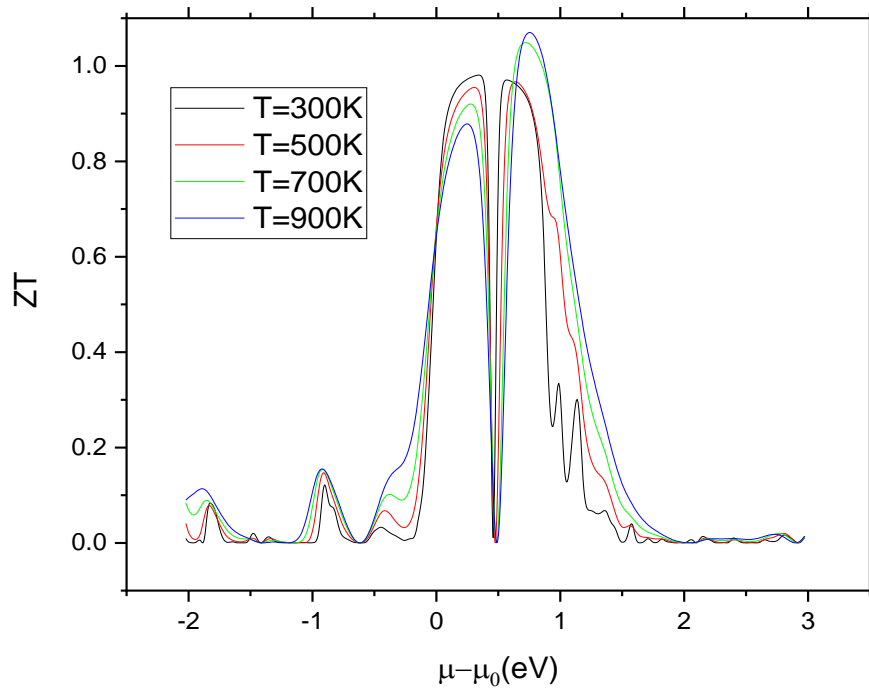


Figure III.14 : Le facteur de mérite ZT de BiCuSeO en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K, 700 K et 900 K.

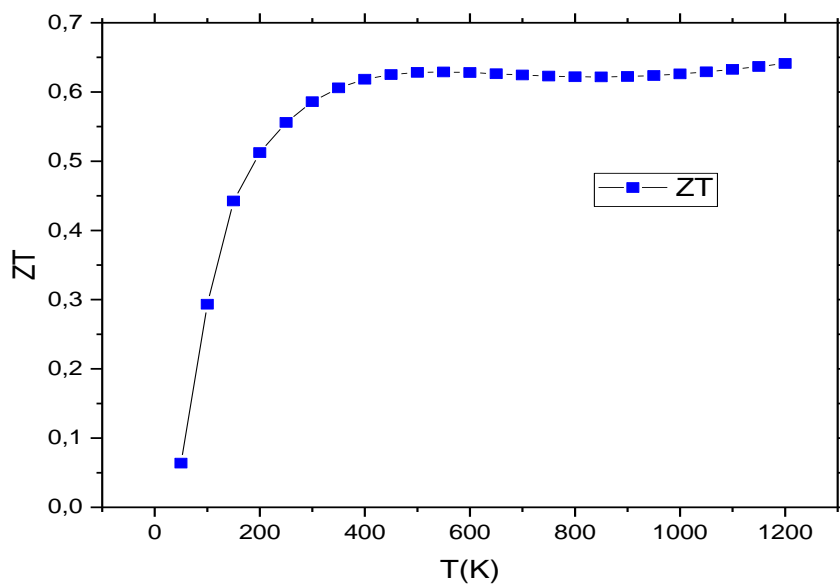


Figure III.15 : Le facteur de mérite de BiCuSeO en fonction de la température.

T(K)	ZT	
	Nos calculs	Résultats expérimentaux
300	0.586	0.06[5]
800	0.62192	0.70 [17]
900	1.07	1.4[18]

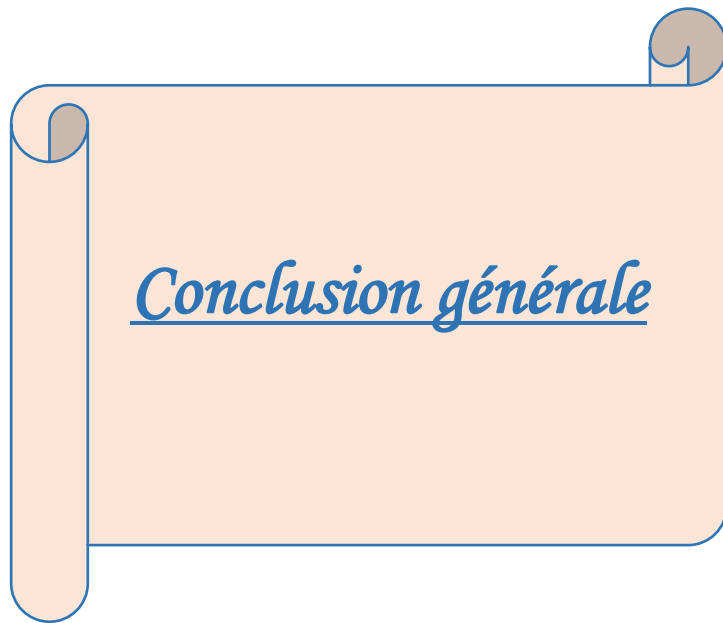
Tableau III.12 : Comparaison entre les résultats obtenus pour le facteur de mérite ZT et les résultats expérimentaux.

Finalement et d'après l'analyse de tous les chiffres qui concernent les propriétés thermoélectriques on confirme la fiabilité de matériaux étudié **BiCuSeO** pour les applications thermoélectriques (une valeur de facteur de mérite ZT supérieur à l'unité 1.07 à T = 900k) comme la réfrigération ou le chauffage thermoélectrique, réfrigérateurs thermoélectriques dans la température ambiante et l'application des générateurs thermoélectriques dans les dispositifs industriels pour les hautes températures. Donc, le matériau étudié a la capacité de minimiser les pertes thermiques et répondre aux exigences de la crise énergétique dans le monde, en particulier dans les régions à haute température

Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [2] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124. 221101 (2006).
- [3] Kamihara, Y.; Hiramatsu, H.; Hirano, M.; Kawamura, R.; Yanagi, H.; Kamiya, T.; Hosono, H. Iron-based layered superconductor: LaOFeP. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 10012–10013.
- [4] Kamihara, Y.; Watanabe, T.; Hirano, M.; Hosono, H. Iron-based layered superconductor La[O_{1-x}F_x] FeAs (x = 0.05–0.12) with T_c = 26 K. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 3296–3297.
- [5] C. BARRETEAU, Matériaux céramiques thermoélectriques pour la production d'électricité propre, Thèse Doctorat, en Chimie des Matériaux, sous la direction de Nita DRAGOE, Paris, École doctorale de Chimie de Paris Sud Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay,2013,43-52.
- [6] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [7] Z, Chunpeng.; L, Chihou .; Z, Daifeng.; L, Yunya. Uniaxial Tensile Strain Induced the Enhancement of Thermoelectric Properties in **n**-Type BiCuOCh (Ch= Se, S): A First Principles Study. Materials 2020, 13, 1755.
- [8] Ding, J.X.; Xu, B.; Lin, Y.H.; Nan, C.W.; Liu, W. Lattice vibration modes of the layered material BiCuSeO and first principles study of its thermoelectric properties. New J. Phys. 2015, 17, 83012.
- [9] L. D. Zhao, J. Q. He, D. Berardan, Y. H. Lin, J. F. Li, C. W. Nan, and N. Dragoe, Energy Environ. Sci. 7, 2900 (2014). 5
- [10] W. Khan et al. Optoelectronic structure and related transport properties of BiCuSeO-based oxychalcogenides: First principle calculations. Solid State Sciences 58 (2016) 86-93.

-
- [11] Zou D, Xie S, Liu Y, Lin J and Li J Electronic structures and thermoelectric properties of layered BiCuOCh oxychalcogenides (Ch = S, Se and Te): first-principles calculations J. Mater. Chem. A. 2013
- [12] Hiramatsu H, Yanagi H, Kamiya T, Ueda K, Hirano M, Hosono H. Crystal structures, optoelectronic properties, and electronic structures of layered oxychalcogenides MCuOCh (M = Bi, La; Ch = S, Se, Te): effects of electronic configurations of M³⁺ ions. Chem Mater. 2008;20(1):326.
- [13] O. Rabin, L. Yu-Ming, M.S. Dresselhaus, Applied Physics Letters,79.81 (2001).
- [14] M.Bilal, B.Khan ,H.A. R Aliabad, M. Maqbool,S. J. Asadabadif, I. Ahmad Physics Communications 185 1394 (2014)
- [15] D. Bérardan, J. Li, E. Amzallag, S. Mitra, J. Sui, W. Cai and N. Dragoë, Structure and Transport Properties of the BiCuSeO-BiCuSO Solid Solution, MPDI. Mater, 2015, 8, 1043-1058.
- [16] M. Bilal,1,2 I. Ahmad, S.J. Asadabadi,3R Ahmad, M Maqbool, Electron. Mater11,466,(2015)
- [17] L. D. Zhao, D. Berardan, Y. L. Pei, C. Byl, L. Pinsard-Gaudart and N. Dragoë, Appl. Phys. Lett., 2010, 97, 092118.
- [18] J. H. Sui, J. Li, J. Q. He, Y. L. Pei, D. Berardan, H. J. Wu, N. Dragoë, W. Cai and L. D. Zhao, Energy Environ. Sci., 2013, 6, 2916-2920.



Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail concerne le développement et l'application des méthodes ab-initio qui sont basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour modéliser des matériaux thermoélectriques ayant des applications prometteuses. La plupart des résultats sont comparés directement aux mesures expérimentales. Un certain nombre d'investigations théoriques ont été stimulées par des travaux expérimentaux.

L'optimisation et la prédiction des structures géométriques et électroniques ont été effectuées avec le code Wien2k pour le composé examiné **BiCuSeO**, le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans l'approximation GGA pour calculer l'énergie totale. Par ailleurs, l'approche « modified Becke Johnson Potentiel » mBJ est utilisée pour calculer les propriétés électroniques.

Les propriétés de transport quant à elles, ont été déterminées par le logiciel BoltzTrap qui va résoudre l'équation de transport semi-classique de Boltzmann sous l'approximation du temps de relaxation constant. La combinaison de ces approches fournit une description cohérente des propriétés thermoélectriques.

L'étude des propriétés structurales de ce composé a montré que le paramètre de réseau et le rapport tétragonale, le module de compressibilité du BiCuSeO sont généralement comparables avec les données disponibles. Pour les propriétés électroniques et à partir des calculs effectués, nous avons conclu que le composé BiCuSeO est un semi-conducteur multi bande avec un gap indirect égale à $\sim 0,964$ eV (le gap trouvé par l'approximation mBJ-GGA). Les calculs de la densité d'états totales (DOS) au voisinage du niveau de Fermi a permis de montrer la contribution de chaque orbitale à la structure électronique.

Le calcul des coefficients de transport du composé **BiCuSeO** en fonction du potentiel chimique et en fonction de la température entre 50K et 1200K, révèle des valeurs de coefficients de Seebeck et conductivités électriques élevées. Tandis que la conductivité thermique est faible d'après ces résultats. En effet, avec des valeurs inférieures à celles des meilleurs matériaux thermoélectriques.

L'analyse des différents résultats présentés dans ce manuscrit comme le coefficient de Seebeck S , la conductivité électrique σ/τ et la conductivité thermique κ/τ , les permettent donc

de montrer que BiCuSeO est un matériau très prometteur pour des applications dans le domaine de la thermoélectricité (pour la production de l'électricité), notamment pour les hautes températures.

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية و الكهروحرارية للمركب BiCuSeO. (الحسابات تمت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW) والتي تتركز على نظرية دالية الكثافة المدمجة في برنامج wien2k حيث تم استعمال تقريب التدرج المعمم GGA لإيجاد كمون تبادل - ارتباط لحساب الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة البلورية ، معامل الانضغاطية و معامل النسبة الرباعي) و لحساب الخصائص الإلكترونية (عصابة الطاقة، كثافة الحالات). قمنا باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA كذا تقريب modified Becke Johnson mBJ للتحقيق فجوة الطاقة. النتائج المحصل عليها تتوافق جيدا مع النتائج النظرية والتجريبية المتاحة. قمنا أيضا بدراسة الخواص الكهرو-حرارية التي تمثل نقطة البحث المحورية لهذا العمل باستخدام نظرية بولتزمان شبه الكلاسيكية المطبقة في برنامج BoltzTrap. حسبنا خصائص النقل مثل معامل Seebeck وناقلية الكهربية، الحرارية ومعامل الجدارة ZT لهذا المركب و تم مقارنتهم مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية: WIEN2K , mBJ-GGA , BiCuSeO, الكهروحرارية, معامل Seebeck, الناقلية الكهربية, الناقلية الحرارية ومعامل الجدارة ZT.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques du composé BiCuSeO (les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéaires **FP-LAPW**), qui basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui implantée dans le code **Wien2k**. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralise (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales tel que (le paramètre de réseau cristallin, le module de compressibilité et le rapport tétragonale) et pour les propriétés électroniques (structure de bandes (les gaps), la densité d'états totale et partielle) on a utilisé l'approximation du gradient généralise (GGA) et l'approximation potentielle de Becke Johnson (**mBJ**) modifiée, qui corrige avec succès le problème de bande interdite, a été utilisée pour les calculs de structure de bande. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles. Nous avons également étudié les propriétés thermoélectriques qui présenté le point principale de ce manuscrit en utilisant la théorie semi-classique de **Boltzmann** qui est appliquée dans le code **BoltzTrap** pour calculer les coefficients de transport telles que la conductivité thermique, électrique, le facteur de mérite ZT et le coefficient de Seebeck les résultats obtenus sont comparés avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Les mots clés : WIEN2K, mBJ-GGA, BiCuSeO, la thermoélectricité, la conductivité thermique, la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck, le facteur de mérite ZT

Abstract:

In this work, We have performed a theoretical study about structural, electronic and thermoelectric properties of BiCuSeO compound using the full potential linearized augmented plane wave method (**FP-LAPW**) based on the density functional theory (**DFT**), implemented in the **WIEN2K** software, We used the generalized gradient approximation (GGA) for the term of the exchange and correlation potential (XC) to calculate the structural properties such as the compressibility modulus and the tetragonal relation) and for the electronic properties (band structure, the total and partial density of states) we used the generalized gradient approximation (GGA) and the modified Becke Johnson potential approximation (mBJ), which successfully corrects the band gap problem, mBJ was used also for the band structure calculations. The obtained results are in full agreement with the theoretical and experimental results available. We also have calculated thermoelectric properties which presented the principal point of this manuscript using the semi-classical theory of **Boltzmann** which is applied in the **BoltzTrap** code to calculate the transport coefficients such as thermal and electrical conductivities, electrical, figure of merit ZT and the Seebeck coefficient, the results are compared with the theoretical results studied and experimental available.

Keywords: WIEN2K, mBJ-GGA, BiCuSeO, thermoelectricity, electrical conductivity, Seebeck coefficient, thermal conductivity, figure of merit ZT.