

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

و البحث العلمي وزارة التعليم العالي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي

معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de physique

*Laboratoire : Laboratoire de la physique quantique  
de la matière et de la modélisation mathématique*

## THESE de DOCTORAT

Spécialité matériaux pour la thermoélectricité

Intitulée

***Amélioration des propriétés thermoélectriques des  
matériaux à base de chalcogénides***

***Présentée par*** : Djelid Khadidja

**Le** 24 / 06 / 2023 à 14:30

**Devant le jury :**

Président	BALTACH Hadj	Pr	Université de Mascara
Examineur	RIANE Houaria	MCA	Université de Mascara
Examineur	BOUHANI BENZIANE Hamida	MCA	Université de Chlef
Examineur	TERKHI Sabria	MCA	Université de Mostaganem
Encadreur	SEDDIK Taïeb	MCA	Université de Mascara
Co-encadreur	MERABIHA Omar	MCB	Université de Mascara

Année Universitaire : 2022-2023



# Table des matières

Remerciement.....	i
Dédicaces.....	iii
Liste des tableaux.....	iv
Liste des figures .....	v
Résumé.....	viii
Introduction Générale .....	1
<b>Chapitre I : Généralités sur la thermoélectricité</b>	
I.1 Introduction .....	10
I.2 Générateurs thermoélectrique.....	10
I.3 Principe de la conversion de l'énergie thermoélectrique.....	11
I.4 Efficacité de conversion des modules thermoélectriques .....	12
I.5 Les matériaux thermoélectriques.....	14
I.5.1 Les chalcogénures .....	15
I.5.2 Les skutterudites .....	16
I.5.3 Les polymères semiconducteurs .....	18
I.5.4 Les composés de Zintl .....	18
I.5.5 Les composés de Heusler .....	19
I.5.6 Les pérovskites .....	20
I.6 Techniques d'amélioration des performances thermoélectriques .....	22
I.7 Conclusion .....	23
Référence.....	24
<b>Chapitre II : Cadre théorique des calculs ab- initio</b>	
II.1 Introduction.....	31
II.2 Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité : théorèmes et	

approximations.....	31
II.3 Méthodes de Résolution des équations de Kohn et Sham.....	35
II.4 Le code Wien2K.....	38
II.5 La théorie de transport de Boltzmann.....	40
II.6 Le code BoltzTrap.....	43
II.7 Conclusion.....	44
Références.....	45
<b>Chapitre III : Etude théorique des propriétés thermoélectriques des alliages <math>\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2</math></b>	
III.1 Introduction.....	50
III.2 Détails des calculs.....	51
III.3 Structure cristalline et paramètres de calculs.....	51
III.4 Propriétés structurales.....	53
III.5 Propriétés électroniques.....	54
III.6 Les coefficients thermoélectriques.....	61
III.7 Figure du mérite $ZT$ .....	63
III.8 Conclusion.....	68
Références.....	69
<b>Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés <math>\text{AGaTe}_2</math> (A=Ag, Cu)</b>	
IV.1 Introduction.....	75
IV.2 Détails de calcul.....	76
IV.3 Structure cristalline et paramètres de calculs : .....	77
IV.4 Propriétés structurales.....	78
IV.5 Propriétés électroniques.....	82
IV.6 Les coefficients thermoélectriques.....	87
IV.7 Figure de Merite.....	91



<b>IV.8 Conclusion.....</b>	<b>94</b>
<b>Référence .....</b>	<b>95</b>
<b>Conclusion Générale et perspectives.....</b>	<b>100</b>

## Remerciement

Tout d'abord, Je remercie **Allah le tout puissant** de m'avoir aidé, et de m'avoir donné le courage et l'honneur d'être Docteur en physique. J'espère bien être à la hauteur de ce titre.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Professeur **SEDDIK Taïeb**, ainsi que mon Co-directeur Dr. **MERABIHA Omar** pour leur patience, disponibilité et surtout leurs judicieux conseils, tout au long de ces cinq années de thèse, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je tiens à remercier Pr.**BALTACH Hadj** pour avoir accepté de présider mon jury de thèse et pour sa participation scientifique ainsi que le temps qu'il a consacré à ma recherche.

Je remercie également tous les Membres du jury à savoir Pr.**RIANE Houaria** de l'université de Mascara Pr. **BOUHANI BENZIANE Hamida** de l'université de Chlef et Pr. **TERKHI Sabria** de l'université de Mostaganem ; Qu'ils veuillent trouver ici toute ma reconnaissance pour la peine qu'ils ont prise afin d'examiner et d'évaluer ce travail.

Je remercie également Mr Pr. **BELFEDAL Abdelkader** recteur de l'université Mustapha Stambouli de Mascara.

Je remercie tout le personnel du laboratoire **LPQ3M** à leur tête Mr.Pr. **Khenata Rabah** sans oublier tous les membres de la faculté des sciences Exactes :Pr. **YAHIAOUI Ahmed** , Pr. **MOUCHAAL YOUNES**, Pr. **DAHOU Fatima Zohra** et Pr. **Bakhti Benaoumeur** ainsi que de la faculté des Sciences et Technologie : Pr. **SIAD-BEKHTI AMARIA** de l'université Mustapha Stambouli de Mascara.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs : Dr.**SIAD Benameur**, Pr.**MESSEKINE Souad**, Dr. **MEKKAOUI fatiha** , et Pr.**SAHNOUN Mohammed** ; qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Pr.**Gökay Uğur** et à sa femme Pr.**Sule Uğur** ainsi à Dr.**Ali Emre GENÇ** Professeurs à Ghazi Universitesi d'Ankara Turquie ainsi que Mr.**Alptuğ ÖZDEMİR** qui m'ont accueilli pendant mon stage au sein du laboratoire.

Merci à tous les membres de ma famille, et mes collègues : Dr.**BATOUCHE Mohammed**, Dr. **Mouacher Readh**, Dr. **Rezini Billel**, Dr. **Hamidi Djamel**, Dr.**Bettir Kaddour**, Dr. **Zouaneb Chahrazed**, Dr.**Moukhefi Nour Elhouda**, Dr. **Benhlime Zoulikha** et Dr.**Baira Naïma** qui par leur support et encouragement, m'ont permis de m'investir entièrement dans mes études.

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme. Alors, je tiens à remercier toutes les personnes qui, directement ou indirectement ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Merci pour tous vos encouragements

## Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes chers parents ma mère et mon père

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs  
encouragements.

A ma précieuse fille Raghad.

A mon très cher frère Redha.

A mes sœurs Hadia et Amina et leurs maris.

A mes chères nièces adorées Miral & Wissal, mes  
chers neveux Manil, Kamil & Yahia.

A mon cher mari, ainsi que ma belle-famille.

Mes oncles et tantes ainsi que leurs épouses, époux et  
enfants.

Khadija.

## Liste des tableaux :

<b>Tableau III.1:</b>	Les paramètres de réseau calculés ( $a$ et $c$ , en Å), le module de compressibilité ( $B$ , en GPa) et sa dérivée ( $B'$ ), ainsi que l'énergie de formation ( $E_f$ , en kJ/mol).	54
<b>Tableau III.2:</b>	Les valeurs des énergies de gap $E_g$ (eV) des composés $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$ ( $x = 0.00, 0.25$ et $0.50$ ) par les différentes approximations.	55
<b>Tableau III.3:</b>	Les valeurs des masses effectives $m^*$ (en $m_0$ ) calculées des électrons $m_e^*$ et des trous $m_t^*$ pour les alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$ ( $x = 0.00, 0.25$ et $0.50$ ).	56
<b>Tableau IV.1:</b>	Paramètres du réseau des composés non déformés.	79
<b>Tableau IV.2:</b>	Paramètres des réseaux optimisés après l'application de la contrainte.	82
<b>Tableau IV.3:</b>	Les valeurs des énergies de bande interdite calculés par les différentes approximations.	84

## Liste des figures :

<b>Figure I.1 :</b>	Structure de principe d'un thermogénérateur classique à structure vertical.	11
<b>Figure I.2 :</b>	Modes de conversion thermoélectrique (a) génération électrique (effet Seebeck) et (b) réfrigération (effet Peltier).	12
<b>Figure I.3 :</b>	Evolution qualitative des conductivités électrique et thermique, du coefficient Seebeck et du facteur de mérite $Z$ en fonction de la densité de porteurs.	14
<b>Figure I.4 :</b>	Structure cristalline des chalcopyrites.	16
<b>Figure I.5 :</b>	Structure cristalline des skutterudites.	17
<b>Figure I.6 :</b>	Exemples de structures moléculaires thermoélectriques organiques (OTE) de type p et n à haute performance.	18
<b>Figure I.7 :</b>	Structure cristalline des composés Zintl.	19
<b>Figure I.8 :</b>	Structure cristalline des composés Heusler.	20
<b>Figure I.9 :</b>	Les matériaux thermoélectriques.	21
<b>Figure II.1 :</b>	Schéma d'un calcul auto-cohérent.	36
<b>Figure II.2:</b>	Répartitions des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin-Tin (I) et en une région interstitielle (II).	37
<b>Figure II.3:</b>	Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système sous le programme Wien2K.	39
<b>Figure III.1:</b>	Structures cristallines de (a) $\text{CuTiSe}_2$ , (b) $\text{Cu}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{TiSe}_2$ (lorsque $\text{Cu}_1$ est remplacé), et (c) $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TiSe}_2$ (lorsque $\text{Cu}_1$ et $\text{Cu}_2$ sont remplacés). Cu (●), Ti (●), Se (●), Na (●).	52
<b>Figure III.2:</b>	Structure de bande calculée du $\text{CuTiSe}_2$ .	56
<b>Figure III.3:</b>	Structure de bande calculée de l'alliage $\text{Cu}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{TiSe}_2$ .	57
<b>Figure III.4:</b>	Structure de bande calculée de l'alliage $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TiSe}_2$ .	57
<b>Figure III.5a:</b>	Densité d'états du $\text{CuTiSe}_2$ .	58
<b>Figure III.5b:</b>	Densité d'états des alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TiSe}_2$ ( $x = 0.25$ et $0.50$ ).	59

<b>Figure III.6:</b>	Tracés des contours de la distribution de la densité de charge en échelle de couleur, $\Delta n(r)$ : nuances de la résolution du rendu de la densité de charge, pour les alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$ ( $x = 0.00, 0.25$ et $0.50$ ). La couleur rouge (+0,0) représente l'absence de charge, tandis que la couleur rose (+1,0) représente le site d'accumulation maximale de la charge.	60
<b>Figure III.7:</b>	Le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique électronique et le facteur de puissance des alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$ ( $x = 0.00, 0.25$ et $0.50$ ) aux températures absolues de 300 K, 600 K et 800 K.	63
<b>Figure III.8:</b>	La conductivité thermique du réseau $\kappa_l$ estimée pour les alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$ ( $x = 0.00, 0.25$ et $0.50$ ).	64
<b>Figure III.9:</b>	Le temps de relaxation des trous/électrons calculé pour les alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$ ( $x = 0.00, 0.25$ et $0.50$ ).	65
<b>Figure III.10:</b>	Figure de mérite aux températures absolues de 300 K, 600 K et 800 K pour les alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$ ( $x = 0.00, 0.25$ et $0.50$ ).	66
<b>Figure III.11:</b>	Variation de $\eta_{max}$ en fonction de la différence de température $\Delta T$ pour les alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$ ( $x = 0.00, 0.25$ et $0.50$ ).	67
<b>Figure IV.1 :</b>	Structure cristalline du $\text{AgGaTe}_2$ .	78
<b>Figure IV.2 :</b>	Variation de l'énergie en fonction du volume.	80
<b>Figure IV.3 :</b>	Variation de l'énergie en fonction du rapport c/a.	81
<b>Figure IV.4 :</b>	Structures de bandes des composés $\text{AgGaTe}_2$ et $\text{CuGaTe}_2$ avec et sans déformation.	83
<b>Figure IV.5 :</b>	Les DOS calculées pour les deux composés $\text{AgGaTe}_2$ et $\text{CuGaTe}_2$ non déformés.	85
<b>Figure IV.6 :</b>	Les DOS totales calculées pour le $\text{AgGaTe}_2$ déformé.	86
<b>Figure IV.7 :</b>	Les DOS totales calculées pour le $\text{CuGaTe}_2$ déformé.	86
<b>Figure IV.8 :</b>	Variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs n et p pour les températures 300 K, 600 K et 900 K du composé $\text{AgGaTe}_2$ .	87

<b>Figure IV.9 :</b>	Variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs n et p pour les températures 300 K, 600 K et 900 K du composé CuGaTe <sub>2</sub> .	88
<b>Figure IV.10 :</b>	Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs n et p pour les températures 300 K, 600 K et 900 K du composé AgGaTe <sub>2</sub> .	89
<b>Figure IV.11 :</b>	Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs n et p pour les températures 300 K, 600 K et 900 K du composé CuGaTe <sub>2</sub> .	89
<b>Figure IV.12:</b>	Variation de la conductivité thermique totale en fonction de la concentration des porteurs n et p pour les températures 300 K, 600 K et 900 K du composé AgGaTe <sub>2</sub> .	90
<b>Figure IV.13:</b>	Variation de la conductivité thermique totale en fonction de la concentration des porteurs n et p pour les températures 300 K, 600 K et 900 K du composé CuGaTe <sub>2</sub> .	91
<b>Figure IV.14 :</b>	Le facteur de mérite ZT du AgGaTe <sub>2</sub> sous contrainte en fonction de la concentration des porteurs à 300 K, 600 K et 900 K.	92
<b>Figure IV.15 :</b>	Le facteur de mérite ZT du CuGaTe <sub>2</sub> sous contrainte en fonction de la concentration des porteurs à 300 K, 600 K et 900 K.	92
<b>Figure IV.16 :</b>	Le rendement de conversion de l'AgGaTe <sub>2</sub> et CuGaTe <sub>2</sub> en fonction de la différence de temperature.	93



## Résumé :

Dans les dernières années la thermoélectricité est devenue très attractive comme nouvelle application qui utilise une source d'énergie « propre ». Alors, de nombreux projet sont en cours d'étudier l'application des thermo-générateurs Seebeck dans différents domaines telle que le domaine automobile, microélectronique, médical.....etc. Ces thermo-générateurs sont typiquement réalisés par des semi-conducteurs fortement dopés ou des semi-métaux, tels que SiGe ou Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Ces matériaux classiques de la thermoélectricité présentent des valeurs de ZT proches de 1, mais leur utilisation peut être relativement contraignante et restreinte. Il est donc nécessaire de poursuivre la recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques afin d'augmenter le facteur de mérite ZT, et de trouver des matériaux facilement utilisables à l'air, constitués d'éléments abondants et non toxiques. C'est pourquoi, en utilisant les méthodes ab initio basée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), nous tentons à améliorer les propriétés thermoélectriques des matériaux à base de chalcogenide par deux méthodes différentes. La première par la substitution par le Sodium dans les sites de Cu du composé CuTlSe<sub>2</sub> qui a augmenté le rendement de conversion thermoélectrique de 0.6 à 5.5% ; et la deuxième methode par l'application d'une déformation biaxile par traction et compressionsur le AGaTe<sub>2</sub> (A=Ag, Cu) qui a augmenté le rendement de conversion thermoélectrique de 3.9 à 4.8 pour le AgGaTe<sub>2</sub> et de 4.7 à 6.5 pour le CuGaTe<sub>2</sub>.

**Mots clés :** DFT ; méthode abinitio ; propriété thermoélectriques ; facteur de mérite ZT ; chalcogenide.

## Summary:

In recent years thermoelectricity has become very attractive as a new application that uses a "clean" energy source. So, many projects are underway to study the application of Seebeck thermogenerators in different fields such as automotive, microelectronics, medical.....etc. These thermo-generators are typically made of highly doped semiconductors or semi-metals, such as SiGe or Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. These classical thermoelectricity materials have ZT values close to 1, but their use can be relatively constrained and restricted. Therefore, it is necessary to continue the search for new thermoelectric materials in order to increase the ZT figure of merit, and to find materials that can be easily used in air, made of abundant and non-toxic elements. Therefore, using ab initio methods based on density functional theory (DFT), we attempt to improve the thermoelectric properties of chalcogenide-based materials by y two different methods. The first involved Sodium substitution in the Cu sites of the CuTlSe<sub>2</sub> compound, which increased the thermoelectric conversion efficiency from 0.6 to 5.5%; and the second was the application of biaxial deformation by traction and compression to AGaTe<sub>2</sub> (A=Ag, Cu), which enhanced the thermoelectric conversion efficiency from 3.9 to 4.8 for AgGaTe<sub>2</sub> and from 4.7 to 6.5 for CuGaTe<sub>2</sub>.

**Key words :** DFT; abinitio method; thermoelectric properties; ZT factor of merit; chalcogenide.

## ملخص

اصبحت الكهرباء الحرارية في السنوات الاخيرة محل اهتمام الفاعلين في ميدان الطاقة بحيث تستخدم كمصدر لطاقة نظيفة. ولذلك يتم دراسة العديد من المشاريع لاستعمال المولدات الحرارية في مجالات مختلفة مثل السيارات، الالكترونيات الدقيقة و المجال الطبي. تصنع هذه المولدات عادة من اشباه موصلات او اشباه معادن مشابهة بشدة، مثل Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> او SiGe. هذه

المواد لكهروحرارية الكلاسيكية لها قيم  $ZT$  قريبة من 1، و هذا ما يجعل استعمالها محدودا نسبيا. لذلك من الضروري مواصلة البحث عن مواد كهروحرارية جديدة من اجل زيادة رقم الجدارة  $ZT$ ، ايجاد مواد يمكن استخدامها بسهولة في درجة حرارة معتدلة، و مكونة من عناصر وفيرة و غير سامة. لهذا السبب، باستخدام طرق *ab initio* القائمة على نظرية  $DFT$ ، نحاول تحسين الخواص الكهروحرارية للمواد القائمة على الكالكوجينيد بطريقتين. الاولى تخص استبدال عناصر النحاس بالصوديوم في  $CuTlSe_2$ ، مما ادى الى رفع المردودية من 0.6 الى 5.5%. اما الطريقة الثانية فتتمثل في تطبيق تشويه ثنائي المحور على  $AGaTe_2$  ( $A=Ag, Cu$ )، مما ادى الى رفع المردودية من 3.9 الى 4.8 بالنسبة لـ  $AgGaTe_2$  و من 4.7 الى 6.5 بالنسبة لـ  $CuGaTe_2$ .

# Introduction Générale

## Introduction Générale

L'énergie est un enjeu majeur de notre société. Elle peut exister sous de nombreuses formes : cinétique, potentielle, électrique, chimique, nucléaire et thermique. Toute forme d'énergie peut être transformée en une autre forme. La production de cette dernière repose largement sur les combustibles fossiles qui sont sur le point de s'épuiser, comme en témoignent la forte hausse des prix du pétrole et les dernières estimations alarmantes des réserves énergétiques mondiales.

De plus, la combustion de ces derniers libère des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, contribuant ainsi au changement climatique. C'est pourquoi il est de plus en plus important de chercher des sources d'énergie renouvelables et durables pour répondre à nos besoins énergétiques à l'avenir. Les énergies vertes, ou énergies renouvelables, sont des sources d'énergie qui se régénèrent naturellement et sont considérées comme respectueuses de l'environnement. Ces énergies comprennent l'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique, l'énergie géothermique, l'énergie de biomasse et l'énergie des vagues et des marées. La chaleur est une source d'énergie abondante mais souvent gaspillée. Le chauffage domestique, les moteurs automobiles et les processus industriels génèrent tous une énorme quantité de chaleur résiduelle inexploitée qui pourrait être récoltée et convertie en électricité grâce à la thermoélectricité [1]. La thermoélectricité est un domaine de la physique qui étudie les phénomènes de conversion entre la chaleur et l'électricité, en utilisant des modules thermoélectriques. Ainsi, la récolte de seulement une partie de cette énorme quantité d'énergie est très prometteuse pour une société plus durable [2].

Les matériaux candidats à la fabrication de dispositifs TE sont des semi-conducteurs efficaces à certaines gammes de températures. Cette efficacité est quantifiée par le facteur de mérite adimensionnel  $ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_l}$  où  $\sigma$  représente la conductivité électrique,  $S$  le coefficient Seebeck,  $\kappa_e$  la conductivité thermique électronique,  $\kappa_l$  la conductivité thermique du réseau, et  $T$  est la température absolue. Les matériaux tels que les clathrates [3], les skutterudites [4] et les phases de Zintl [5], se sont avérées être des matériaux TE efficaces. Les chalcogénures sont parmi les meilleurs matériaux utilisés dans la construction des générateurs thermoélectriques. Han et al. [6] ont catégorisé sur la base de la littérature récente les chalcogénures métalliques ainsi que leurs derniers développements et les stratégies derrière leurs hautes performances

thermoélectriques. Cependant, ces matériaux ont une faible efficacité par rapport à celles d'autres technologies d'énergie renouvelable, telles que l'énergie solaire et l'éolien. L'efficacité thermoélectrique pourrait être considérablement améliorée par plusieurs méthodes telles que la convergence des vallées de bandes électroniques [7], l'ajout d'impuretés ou la création de défauts ponctuels par alliage [8-13], la fabrication de super-réseaux à partir de couches minces [14] et la nanostructuration [15, 16]. Les déformations [17, 18] peuvent également modifier la structure de bande et ainsi affecter les propriétés de transport thermique.

Parmi les matériaux TE les plus utilisés et les plus appropriés actuellement, figurent les composés  $\text{CuTlSe}_2$ ,  $\text{AgGaTe}_2$  et  $\text{CuGaTe}_2$ . Ces derniers ont fait l'objet de plusieurs recherches théoriques [19-23] et expérimentales [24-27]. Dans notre étude nous avons choisi d'étudier et d'améliorer les propriétés thermoélectriques de ces matériaux. Certains groupes de chercheurs ont essayé d'améliorer les propriétés thermoélectriques de ces chalcopyrites par l'introduction de centres de localisation d'électrons et de diffusion de phonons [28]; l'incorporation d'un ion magnétique [29, 30]; substitution isoélectronique [31] et par des défauts substitutifs [32]. L'efficacité du dopage a également été développée. Le dopage au Na diminue effectivement la conductivité thermique en raison de l'intensification de la diffusion des défauts et de la distorsion du réseau [33]. L'ingénierie des déformations est elle aussi une méthode pratique pour régler et améliorer les caractéristiques physiques des chalcopyrites [18, 34-36].

Dans ce contexte, nous proposons une stratégie pour augmenter l'efficacité thermoélectrique de  $\text{CuTlSe}_2$  en lui faisant un alliage avec l'atome de Na; et du  $\text{AgGaTe}_2$  et  $\text{CuGaTe}_2$  par l'application d'une déformation biaxiale, par le biais de calculs *ab initio* en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité et la théorie semi-classique du transport.

Ce manuscrit est organisé comme suit :

- Le chapitre I présente les différents effets thermoélectriques; les matériaux thermoélectriques ainsi que les techniques d'amélioration de leur efficacité thermoélectrique.
- Le chapitre II résume les fondements de la théorie fonctionnelle de la densité et la théorie de transport de Boltzmann utilisée pour le calcul des propriétés étudiées.
- Le chapitre III expose les résultats de l'effet de substitution par le sodium dans les sites du cuivre du  $\text{CuTlSe}_2$

- Le chapitre IV traduit les résultats de l'effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés  $\text{AgGaTe}_2$  et  $\text{CuGaTe}_2$ .

## Références :

- [1] G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials,” *Mater. Sustain. Energy A Collect. Peer-Reviewed Res. Rev. Artic. from Nat. Publ. Gr.*, vol. 7, no. February, pp. 101–110, 2010, doi: 10.1142/9789814317665\_0016.
- [2] M. Massetti *et al.*, “Unconventional Thermoelectric Materials for Energy Harvesting and Sensing Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 121, no. 20, pp. 12465–12547, 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00218.
- [3] J. A. Dolyniuk, B. Owens-Baird, J. Wang, J. V. Zaikina, and K. Kovnir, “Clathrate thermoelectrics,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 108, pp. 1–46, 2016, doi: 10.1016/j.mser.2016.08.001.
- [4] Z. Benhalima and M. Sahnoun, “Theoretical analysis of thermoelectric performance in p-type CoSb<sub>3</sub> based skutterudite by simultaneous partially void filling and Sn substitution,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 145, no. April, p. 109545, 2020, doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109545.
- [5] C. Chen *et al.*, “Zintl-phase Eu<sub>2</sub>ZnSb<sub>2</sub>: A promising thermoelectric material with ultralow thermal conductivity,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 116, no. 8, pp. 2831–2836, 2019, doi: 10.1073/pnas.1819157116.
- [6] C. Han, Q. Sun, Z. Li, and S. X. Dou, “Thermoelectric Enhancement of Different Kinds of Metal Chalcogenides,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 15, 2016, doi: 10.1002/aenm.201600498.
- [7] A. Banik, U. S. Shenoy, S. Anand, U. V. Waghmare, and K. Biswas, “Mg alloying in SnTe facilitates valence band convergence and optimizes thermoelectric properties,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 581–587, 2015, doi: 10.1021/cm504112m.
- [8] P. G. Klemens, “Theory of thermal conductivity of solids at high temperatures.,” *High Temp. - High Press.*, vol. 15, no. 3, pp. 249–254, 1983.
- [9] R. He *et al.*, “Achieving high power factor and output power density in p-type half-Heuslers Nb<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>FeSb,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 113, no. 48, pp. 13576–13581, 2016, doi: 10.1073/pnas.1617663113.
- [10] D. E. Si Mohammed, T. Seddik, M. Batouche, O. Merabiha, and A. Zanoun, “Improvement of electronic and thermoelectric properties of the metallic LaS by sodium substitution: From first-principles calculations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 9, 2018, doi: 10.1063/1.5011466.

- [11] H. Xie *et al.*, “High Thermoelectric Performance in Chalcopyrite Cu(1-x)Ag(x)GaTe(2)-ZnTe: Nontrivial Band Structure and Dynamic Doping Effect.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 144, no. 20, pp. 9113–9125, May 2022, doi: 10.1021/jacs.2c02726.
- [12] Z. Zhang *et al.*, “P-type doping of transition metal elements to optimize the thermoelectric properties of CuGaTe<sub>2</sub>,” *Chem. Eng. J.*, vol. 427, p. 131807, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131807>.
- [13] J.-H. Pöhls, M. MacIver, S. Chanakian, A. Zevalkink, Y.-C. Tseng, and Y. Mozharivskyj, “Enhanced Thermoelectric Efficiency through Li-Induced Phonon Softening in CuGaTe<sub>2</sub>,” *Chem. Mater.*, vol. 34, no. 19, pp. 8719–8728, Oct. 2022, doi: 10.1021/acs.chemmater.2c01869.
- [14] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O’Quinn, “Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit,” *Nature*, vol. 413, no. 6856, pp. 597–602, 2001, doi: 10.1038/35098012.
- [15] U. ur Rehman *et al.*, “Enhanced thermoelectric power generation performance of mixed-phase FeS/FeS<sub>2</sub> nanostructures by controlling the reaction time duration,” *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 1, pp. 512–517, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.018>.
- [16] L. Bo, F. Li, Y. Hou, M. Zuo, and D. Zhao, “Enhanced Thermoelectric Performance of Cu<sub>2</sub>Se via Nanostructure and Compositional Gradient,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 4, 2022. doi: 10.3390/nano12040640.
- [17] J. Dutta, Z.-Y. Gong, A. Mitra, and C.-P. Liu, “Enormous enhancement of thermoelectric properties via piezo-gating effect,” *Nano Energy*, vol. 108, p. 108246, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108246>.
- [18] M. Godara and N. Ray, “Strain dependence of the thermoelectric properties of perovskite MgSiO<sub>3</sub>: A first principles study,” *J. Appl. Phys.*, vol. 133, no. 2, p. 25101, Jan. 2023, doi: 10.1063/5.0123556.
- [19] S. Sharma, B. Singh, and P. Kumar, “A comparative study of thermoelectric properties of CuGaTe<sub>2</sub> by using PBE and MBJ potentials,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1942, pp. 0–4, 2018, doi: 10.1063/1.5029167.
- [20] V. Kumar Gudelli, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, and N. E. Christensen, “Thermoelectric properties of chalcopyrite type CuGaTe<sub>2</sub> and chalcostibite CuSbS<sub>2</sub>,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 22, 2013, doi: 10.1063/1.4842095.



- [21] S. Hasan, S. San, K. Baral, N. Li, P. Rulis, and W. Y. Ching, “First-Principles Calculations of Thermoelectric Transport Properties of Quaternary and Ternary Bulk Chalcogenide Crystals,” *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 8, 2022, doi: 10.3390/ma15082843.
- [22] K. Kotmool, P. Tsuppayakorn-ae, W. Luo, R. Ahuja, and T. Bovornratanaraks, “High-Pressure Structural Transformation Pathway and Electronic Properties of AgGaTe<sub>2</sub>: Ab Initio Evolutionary Structural Searching,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, no. 33, pp. 14236–14244, Aug. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c02416.
- [23] J. Bu, X. Yang, G. Ge, G. Yang, and J. Yang, “DFT insights on the electronic and thermoelectric properties of CuGaTe<sub>2</sub> under pressure,” *Solid State Commun.*, vol. 352, p. 114836, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2022.114836>.
- [24] J. Shen, Z. Chen, S. Lin, L. Zheng, W. Li, and Y. Pei, “Single parabolic band behavior of thermoelectric p-type CuGaTe<sub>2</sub>,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 1, pp. 209–214, 2015, doi: 10.1039/c5tc03325j.
- [25] Y. Qin *et al.*, “Optimized thermoelectric properties in pseudocubic diamond-like CuGaTe<sub>2</sub> compounds,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 4, pp. 1277–1289, 2016, doi: 10.1039/c5ta09584k.
- [26] Y. Cao *et al.*, “Origin of the Distinct Thermoelectric Transport Properties of Chalcopyrite ABTe<sub>2</sub> (A = Cu, Ag; B = Ga, In),” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 51, pp. 1–13, 2020, doi: 10.1002/adfm.202005861.
- [27] M. Wu *et al.*, “Significantly Enhanced Thermoelectric Performance Achieved in CuGaTe<sub>2</sub> through Dual-Element Permutations at Cation Sites,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 26, pp. 30046–30055, Jul. 2022, doi: 10.1021/acsami.2c07557.
- [28] L. Huang *et al.*, “Synergistically optimized electrical and thermal properties by introducing electron localization and phonon scattering centers in CuGaTe<sub>2</sub> with enhanced mechanical properties,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 22, pp. 7534–7542, 2020, doi: 10.1039/d0tc00795a.
- [29] F. Ahmed, N. Tsujii, and T. Mori, “Thermoelectric properties of CuGa<sub>1-x</sub>MnxTe<sub>2</sub>: power factor enhancement by incorporation of magnetic ions,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 16, pp. 7545–7554, 2017, doi: 10.1039/c6ta11120c.
- [30] F. Ahmed, N. Tsujii, and T. Mori, “Microstructure analysis and thermoelectric properties of iron doped CuGaTe<sub>2</sub>,” *J. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 221–227, 2018, doi: 10.1016/j.jmat.2018.02.002.

- [31] S. Deng *et al.*, “Structural features and thermoelectric performance of chalcopyrite Cu(In, Ga)Te<sub>2</sub> system by isoelectronic substitution,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 26, no. March, pp. 24–34, 2021, doi: 10.1016/j.cap.2021.03.013.
- [32] J. Shen *et al.*, “Substitutional defects enhancing thermoelectric CuGaTe<sub>2</sub>,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 11, pp. 5314–5320, 2017, doi: 10.1039/c6ta10770b.
- [33] F. Yu, X. Meng, L. Li, and C. Wen, “Enhancement of the thermoelectric properties of Zintl phase SrMg<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub> by Na-doping,” *Dalt. Trans.*, vol. 51, no. 4, pp. 1513–1520, 2022, doi: 10.1039/D1DT03704H.
- [34] Q. Wang, L. Han, L. Wu, T. Zhang, S. Li, and P. Lu, “Strain Effect on Thermoelectric Performance of InSe Monolayer,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 14, no. 1, 2019, doi: 10.1186/s11671-019-3113-9.
- [35] S. D. Guo, “Biaxial strain tuned thermoelectric properties in monolayer PtSe<sub>2</sub>,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 39, pp. 9366–9374, 2016, doi: 10.1039/c6tc03074b.
- [36] S. Bhattacharyya, T. Pandey, and A. K. Singh, “Effect of strain on electronic and thermoelectric properties of few layers to bulk MoS<sub>2</sub>,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 46, 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/46/465701.

# Chapitre I

## Généralités sur la thermoélectricité

## Table des matières

<b>I.1 Introduction</b> .....	10
<b>I.2 Générateurs thermoélectrique</b> .....	10
<b>I.3 Principes de la conversion de l'énergie thermoélectrique</b> .....	11
<b>I.4 Efficacité de conversion des modules thermoélectriques</b> .....	12
<b>I.5 Les matériaux thermoélectriques</b> .....	14
<b>I.5.1 Les chalcogénures</b> .....	15
<b>I.5.2 Les skutterudites</b> .....	16
<b>I.5.3 Les polymères semiconducteurs</b> .....	18
<b>I.5.4 Les composés de <i>Zintl</i></b> .....	18
<b>I.5.5 Les composés de Heusler</b> .....	19
<b>I.5.6 Les pérovskites</b> .....	20
<b>I.6 Techniques d'amélioration des performances thermoélectriques</b> .....	22
<b>I.7 Conclusion</b> .....	23
<b>Références</b> .....	24

### I.1 Introduction

La thermoélectricité englobe un ensemble de phénomènes physiques mettant en corrélation des flux de chaleur ou de charge avec des gradients de température ou des champs électriques[1]. Cette conversion est réalisée par l'utilisation de matériaux thermoélectriques souvent utilisés dans des applications telles que les générateurs ou refroidisseurs thermoélectriques, les capteurs de température et les pompes à chaleur.

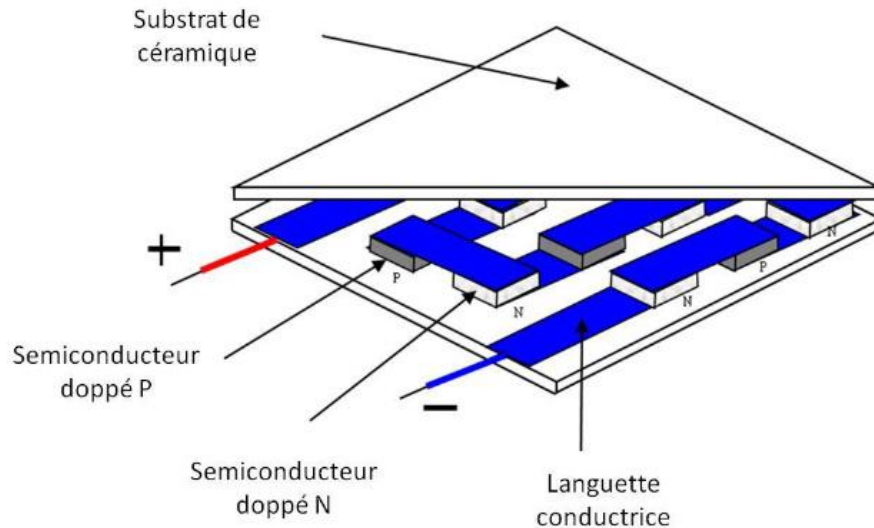
Le rendement de conversion thermoélectrique est relativement faible, ce qui limite actuellement les applications pratiques des matériaux thermoélectriques. Cependant, des recherches sont en cours pour améliorer les performances des matériaux thermoélectriques et pour développer de nouvelles applications pour cette technologie prometteuse.

Ce chapitre est consacré à la représentation des générateurs thermoélectriques, leurs principes et efficacité de conversions ainsi que les matériaux thermoélectriques et les techniques d'améliorations de leurs performances.

### I.2 Générateurs thermoélectrique

Un générateur thermoélectrique est un dispositif qui consomme une quantité d'énergie thermique, et procure de l'énergie électrique. Il est constitué par des éléments semi-conducteurs de type  $n$  et  $p$  disposés en parallèle sur le plan thermique et en série sur le plan électrique appelée module. La face supérieure du module, à tendance froide, est susceptible d'absorber de la chaleur au niveau de température  $T$ , en provenance de la source chaude. La face inférieure, qui a tendance à se réchauffer, est susceptible de dégager de la chaleur au niveau de température  $T$ , de la source froide. La jonction des éléments  $n$  et  $p$  du côté de la source chaude est faite par le biais d'une plaque conductrice, généralement en cuivre[2].

La preuve empirique de la possibilité de provoquer une tension électrique par l'application d'une différence de température remonte à Volta en 1794 [3], mais ce phénomène a été découvert indépendamment en 1821 par Seebeck. L'effet inverse a en revanche été signalé pour la première fois par Peltier en 1834.



*Figure I.1 : Structure de principe d'un thermogénérateur classique à structure verticale[4].*

### I.3 Principes de la conversion de l'énergie thermoélectrique

L'effet Seebeck[5] peut être défini par l'apparition d'une différence de potentiel entre les extrémités d'un matériau (métallique ou semi-conducteur) soumises à une différence de température. En l'absence de gradient, les porteurs libres se répartissent uniformément, mais lorsqu'apparaît une différence de température, les porteurs côté chaud présentent alors une énergie cinétique plus élevée que côté froid, et diffusent statistiquement vers celui-ci[6], créant un champ électrique. Cet effet est utilisé en thermométrie pour la mesure et/ou le contrôle précis, sensible et fiable de la température en temps réel [4].

L'effet Peltier est l'absorption ou le dégagement d'énergie/chaueur qui accompagne le passage d'un courant électrique à travers une jonction isotherme constituée de deux métaux (ou de deux semi-conducteurs) différents, en régime permanent[2]. Cet effet est utilisé pour le refroidissement dans certaines applications[7].

L'effet Thomson est le changement réversible de la chaleur contenue dans un conducteur quelconque dans un gradient de température lorsqu'un courant électrique traverse le conducteur[8].

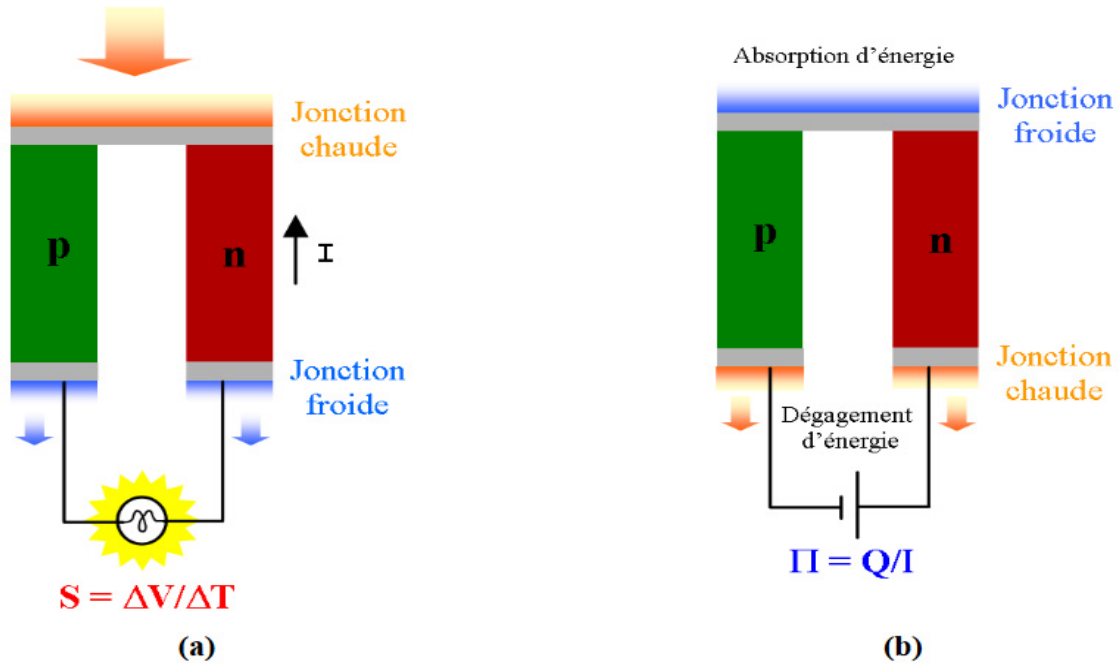


Figure 1.2 : Modes de conversion thermoélectrique (a) génération électrique (effet Seebeck) et (b) réfrigération (effet Peltier)[9].

#### I.4 Efficacité de conversion des modules thermoélectriques

C'est sur la base de la théorie de Kelvin qu'Altenkirch [10], en 1911, a pu déterminer les conditions dans lesquelles une conversion efficace de l'énergie thermoélectrique pouvait être réalisée. Et il a introduit le concept du facteur de mérite,  $ZT$ , qui a aidé les chercheurs à développer des matériaux des thermocouples[8]

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (\text{I.1})$$

où  $S$  est le coefficient Seebeck,  $\sigma$  la conductivité électrique,  $\kappa$  la conductivité thermique, et  $T$  la température absolue.

- le coefficient Seebeck est donné par

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

Où  $k_B$  la constante de Boltzman,  $m^*$  est leurs masse effective,  $e$  la charge de l'électron,  $h$  la constante de Planck, et  $n$  est la concentration des porteurs,

- La conductivité électrique ( $\sigma$ ) et la résistivité électrique ( $\rho$ ) sont liées à  $n$  par la mobilité des porteurs  $\mu$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad (\text{I.3})$$

- La conductivité thermique dans les matériaux thermoélectriques provient de deux sources :
  - (1) le transport de la chaleur par les électrons et les trous ( $\kappa_e$ )
  - (2) le déplacement des phonons à travers le réseau ( $\kappa_l$ ).
- Le terme électronique ( $\kappa_e$ ) est défini par le biais de la loi de Wiedemann-Franz :

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (\text{I.4})$$

Où L désigne le nombre de Lorenz.

- la conductivité thermique du réseau est exprimée par la relation de Debye :

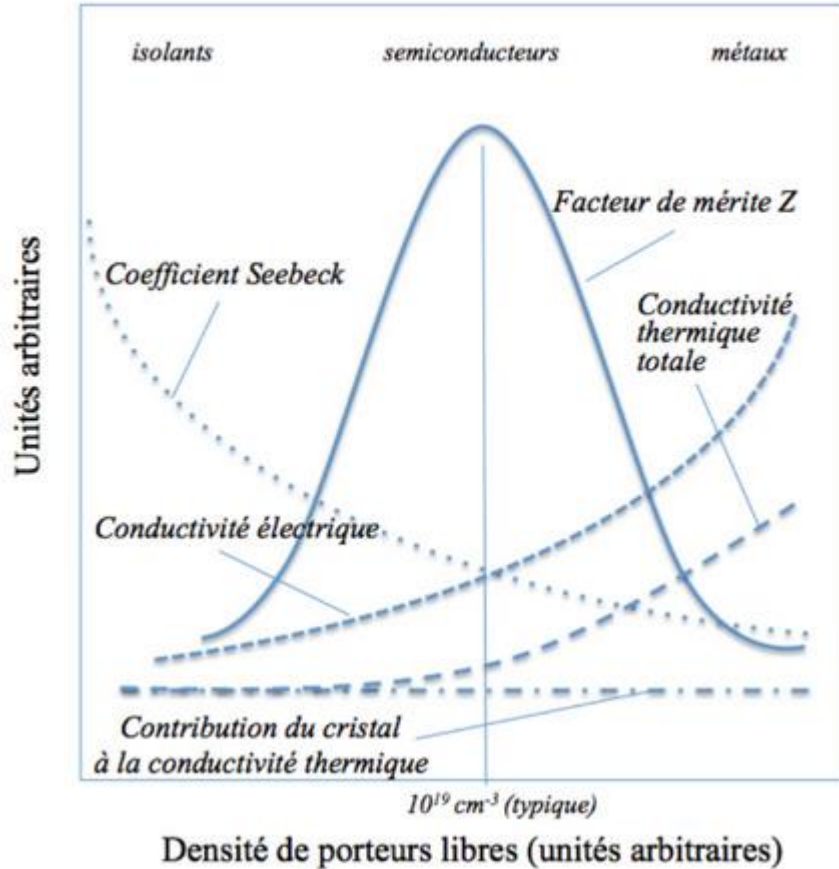
$$\kappa_l = \frac{1}{3} C_V v l \quad (\text{I.5})$$

$C_V$  étant la Chaleur spécifique volumique ;  $v$  et  $l$  sont la vitesse de son et le libre parcours moyen des phonons

Un bon matériau thermoélectrique (TE) doit avoir un coefficient Seebeck important pour produire la tension requise, une conductivité électrique élevée pour minimiser le bruit thermique, et une faible conductivité thermique pour diminuer les pertes thermiques des jonctions du thermocouple [11]. Ce qui est plus compliqué, c'est que ces paramètres sont fortement corrélés. La figure I.3 montre la dépendance des paramètres des matériaux thermoélectriques en fonction de la concentration des porteurs.

On remarque que même si l'augmentation de la concentration de porteurs permet d'obtenir une conductivité électrique élevée, elle entraînera simultanément une diminution du coefficient Seebeck et une augmentation de la conductivité thermique. Dans ce contexte de relation d'échange extrêmement complexe, le matériau TE ne présente une performance maximale qu'à une concentration de porteurs spécifique. Par conséquent, il est très important de réaliser une régulation précise de la concentration de porteurs afin d'obtenir un transport électrique et thermique équilibré, ce qui est la clé pour permettre une nouvelle percée dans l'optimisation de la valeur de ZT [12].





**Figure 1.3 :** Evolution qualitative des conductivités électrique et thermique, du coefficient Seebeck et du facteur de mérite Z en fonction de la densité de porteurs[4].

L'efficacité  $\eta$ , d'un dispositif thermoélectrique (pour la production d'énergie ou le refroidissement) est liée à la valeur  $ZT$  du matériau et à la différence de température  $\Delta T$  par l'équation suivante [13]:

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + (T_C/T_H)} \quad (I.6)$$

Où  $T_H$  est la température du côté chaud et  $T_C$  est celle du côté froid.

## I.5 Les matériaux thermoélectriques

Des efforts considérables ont été déployés dans la recherche des matériaux thermoélectriques à la fin des années 1950 et dans les années 1960, après que Loffe ait proposé pour la première fois d'étudier les matériaux semi-conducteurs en vue de leur utilisation dans des applications thermoélectriques [1].

### I.5.1 Les chalcogénures

Les propriétés semi-conductrices des chalcogénures de plomb sont connues depuis plus d'un siècle. En 1865, Stefan a observé le pouvoir thermoélectrique et la conductivité de type n et p dans le sulfure de plomb [14].

Le terme "chalcogène" a été proposé vers 1930 par Werner Fischer, alors qu'il travaillait dans le groupe de Wilhelm Biltz à l'Université de Hanovre, pour désigner les éléments du groupe 16, à savoir l'oxygène, soufre, sélénium et tellure, et leurs composés chalcogénures (chalcogénides)[15]. Dans les premiers modèles de générateurs thermoélectriques à semi-conducteurs, le bras négatif d'un thermocouple était en PbS et le bras positif en ZnSb. Les premières unités de refroidissement à semi-conducteurs étaient composées de thermocouples en PbTe (bras négatif) et en ZnSb (bras positif). Plus tard, les chalcogénures de plomb ont été remplacés dans les unités de refroidissement thermoélectriques par des matériaux de type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, qui se sont avérés plus efficaces à basse température[16]. Cependant, les chalcogénures de plomb, en particulier le PbTe, sont toujours parmi les meilleurs matériaux utilisés dans la construction des générateurs thermoélectriques, notamment ceux fonctionnant à des températures modérément élevées (600-1000°K) [17]. Han et al [18] ont catégorisés sur la base de la littérature récente les chalcogénures métalliques ainsi que leurs derniers développements et les stratégies derrière leurs hautes performances thermoélectriques. Les Chalcogénures ternaires A-B-X, dans lesquels A est principalement Ag et Cu (groupe 11 ou IB), B est un élément du groupe III A, IVA, et VA (groupes 13-15, Al, Ga, In, Ge, Sn, As, Sb, Bi), et X est le chalcogène (S, Se, Te dans le groupe 16 ou VI A) , peuvent varier et être généralement classés en trois types [18]:

- Le premier type présente des structures semblables à celles du diamant (ou des structures de diamant déformées) et il s'agit généralement de composés stœchiométriques ABX<sub>2</sub>. Les structures cristallines déformées entraînent une conductivité thermique relativement faible, et la force de liaison moyenne offre une conductivité électrique modérée.
- Le deuxième type est constitué de composés A-B-X "non stœchiométriques" (le rapport atomique A:B:X n'est pas de 1:1:2), qui possèdent des structures cristallines complexes et se comportent comme les cristaux électroniques en verre phononique (PGEC).
- Le troisième type a une structure amorphe avec des arrangements atomiques totalement aléatoires, qui présente généralement une conductivité thermique et électrique

extrêmement faible. En contrôlant le degré de cristallinité, la conductivité électrique de ce type de composés A-B-X peut être améliorée tout en conservant une conductivité thermique relativement faible.

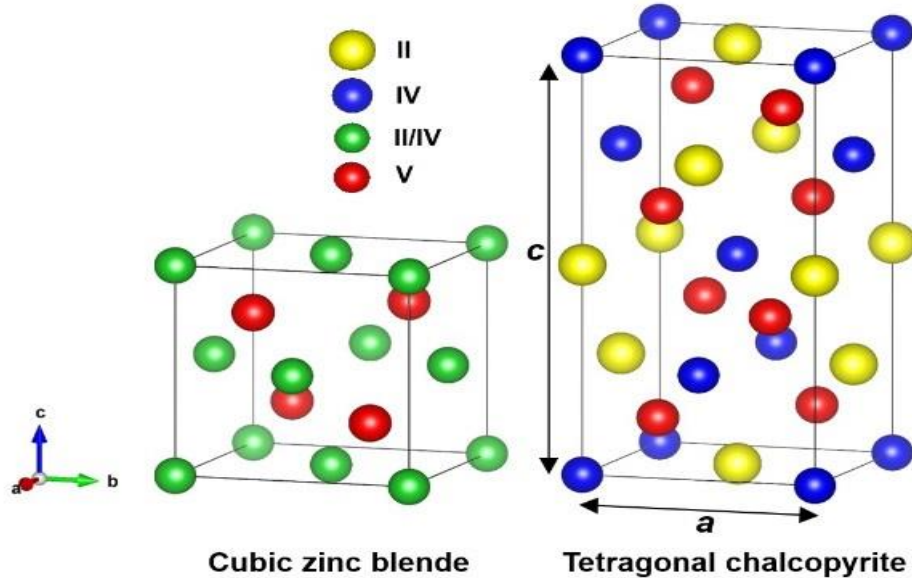


Figure I.4 : structure cristalline des chalcopyrites.

Leur structure (Figure I.4) peut être considérée comme l'analogue ternaire de la structure binaire du zinc-blende, consistant en deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrées [19]. Dans cette relation, les chalcopyrites (CP) présentent une symétrie cellulaire réduite en raison de la présence de deux types de cations. Par conséquent, la cellule primitive de la CP contient 16 atomes (quatre unités de formule par cellule unitaire), contrairement à la cellule primitive de la structure de la blende de zinc, qui contient deux atomes. Le réseau de Bravais de la CP est un réseau tétragonal centré avec une symétrie tétragonale. Chaque atome A et B est en liaison tétraédrique avec quatre atomes C, tandis que chaque atome C est à nouveau en liaison tétraédrique avec deux atomes A et deux atomes B impliquant une hybridation  $sp^3$ . Il existe également deux réseaux cationiques, ce qui donne lieu à deux réseaux cationiques voisins [20].

### I.5.2 Les skutterudites

En 1994, le professeur Slack[21] a souligné que les skutterudites sont un excellent exemple de son paradigme Phonon-Glass-Electron-Crystal (PGEC) conduisent l'électricité comme un solide cristallin, mais la chaleur comme un verre.[1]. Le mot "skutterudites" a été utilisé pour

la première fois par Haidinger (1845)[22] comme nom d'un nouveau minéral de formule chimique (Co, Ni, Fe)As<sub>3</sub> trouvé dans une mine de cobalt à "Skutterud", Modum, Norvège. De nos jours, "skutterudite" est utilisé comme nom pour une série de composés cubiques avec la formule chimique TX<sub>3</sub> (T = Co, Ni, Rh, etc. ; X = pnictogène). Leur structure cristalline a été déterminée pour la première fois par Oftedal (1927)[23]. Dans l'unité cubique conventionnelle composée de huit cubes comme est montré dans la Figure I.5, il y a deux grands espaces vides autour des cercles pointillés entourés de 12 pnictogènes appelés ci-après comme une cage, et la skutterudite remplie est la version remplie de la cage par un élément A qui pourrait être une terre rare, un actinide, un élément alcalin ou alcalino-terreux [24]. La structure cristalline de la skutterudite remplie ATX<sub>12</sub> appartient au groupe spatial Im3 (N°204) et les positions atomiques des ions A, du métal de transition T et du pnictogène X sont respectivement (0, 0, 0), (1/4, 1/4, 1/4) et (0, u, v). Les valeurs des paramètres u et v dépendent de la combinaison de A, T et X, autour de u = 0.335-0.360 et v = 0,14-0.16 [24- 26]. La cage icosaédrique déformée est formée par 12 atomes de pnictogène, et un ion de terre rare est situé au centre de la cage. Les ions de métal de transition T sont situés entre les cages, formant un sous-réseau cubique simple. La taille de la cage icosaèdre formée par les ions pnictogène augmente avec l'augmentation du rayon ionique du pnictogène comme P→As→Sb. La constante de réseau reflète cette caractéristique [24]. En 1996, des propriétés thermoélectriques excellentes au-dessus de la température ambiante ont été découvertes pour certaines skutterudites de lanthanides [28] ce qui a considérablement accentué l'intérêt de ces matériaux pour les applications thermoélectriques. En plus des composés stœchiométriques de skutterudite remplie de la forme RM<sub>4</sub>X<sub>12</sub>, un grand nombre d'alliages apparentés ont également été étudiés comme matériaux thermoélectriques possibles [29].

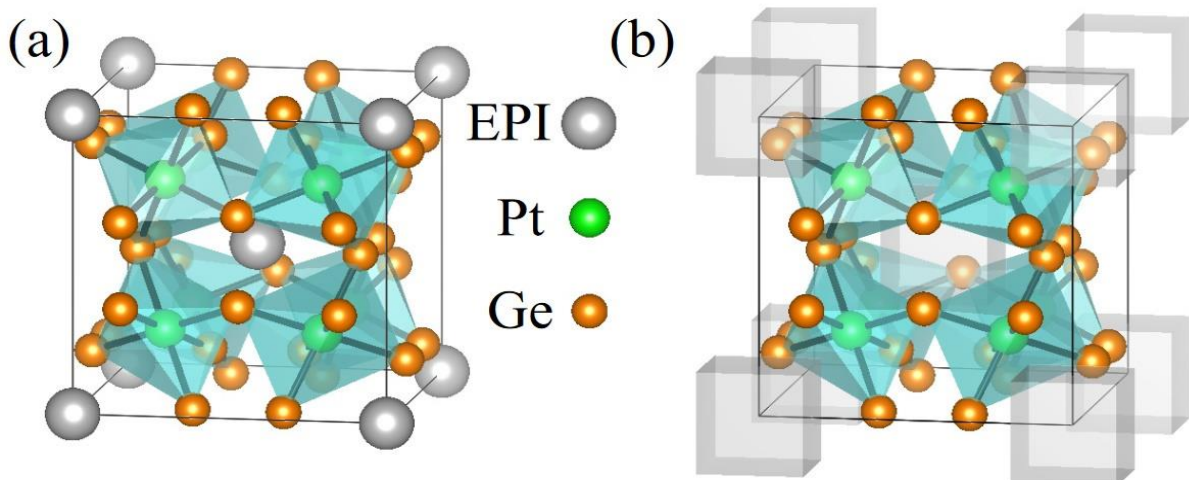


Figure I.5: Structure cristalline des skutterudites.

De plus, le remplissage, en particulier avec plusieurs types d'espèces de charge, est exceptionnellement efficace pour supprimer la conductivité thermique en affectant une gamme plus large de fréquences de phonons. La combinaison d'excellentes propriétés électroniques et de très faibles conductivités thermiques de réseau fait des skutterudites remplies des matériaux thermoélectriques exceptionnels pour les applications de production d'énergie. L'attrait supplémentaire des skutterudites réside dans leurs éléments chimiques non toxiques et facilement disponibles. Ce sont des matériaux thermoélectriques destinés à la récupération de la chaleur perdue dans la plage de température comprise entre 500 et 850 K [30].

### I.5.3 Les polymères semiconducteurs

Les polymères semiconducteurs (Figure I.6) pourraient fournir des dispositifs flexibles de production d'énergie ou de chauffage / refroidissement permettant des applications impossibles à réaliser avec les matériaux thermoélectriques traditionnels. Ils sont compatibles avec des méthodes de développement peu coûteuses et évolutives ; et possèdent souvent une grande flexibilité mécanique telle que celle qui nécessite une interaction avec le corps humain [13].

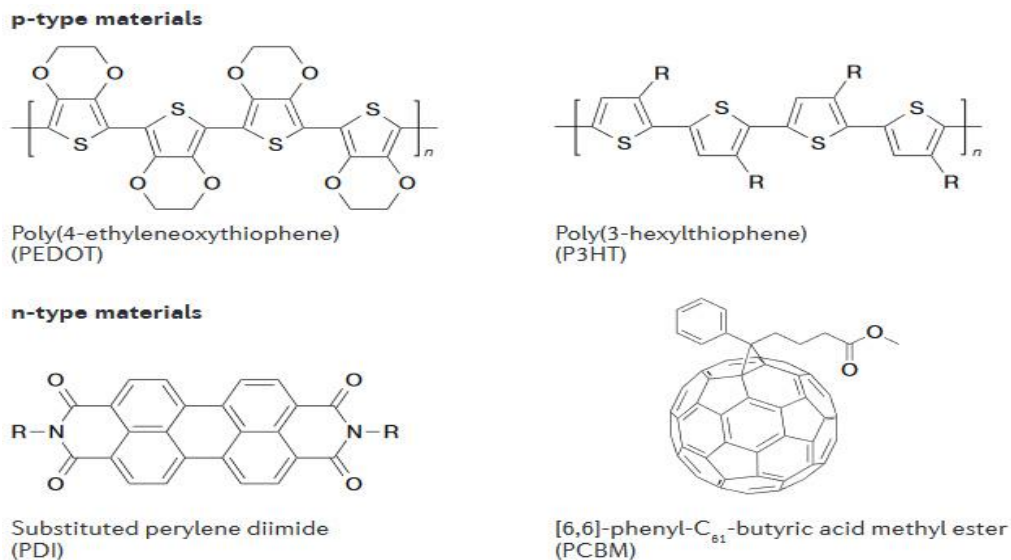


Figure I.6: Exemples de structures moléculaires thermoélectriques organiques (OTE) de type p et n à haute performance[13].

### I.5.4 Les composés de Zintl

Les composés de *Zintl* de par leur structure PGEC sont reconnus comme des matériaux thermoélectriques potentiels. Les anions de Zintl fournissent la structure électronique et les

cations de Zintl jouent le rôle de "centre de diffusion des phonons" pour une conductivité thermique de réseau extrêmement faible. À ce jour, les phases de Zintl présentant d'excellentes propriétés TE comprennent principalement  $AB_2X_2$  (type 1-2-2),  $A_{14}BX_{11}$  (type 14-1-11),  $A_9B_{4.5}X_9$  (type 9-4.5-9), et  $A_5B_2X_6$  (type 5-2-6) dont A est un élément alcalino-terreux ou un élément divalent de terres rares B est un élément du groupe principal ou un métal de transition, et X est Sb ou Bi.[31]

Les composés  $AB_2X_2$  (Figure I.7) peuvent être décrits comme étant des monocouches de cations  $A^{2+}$  dans le plan a-b séparant des couches de  $[B_2X_2]^{2-}$  [32].

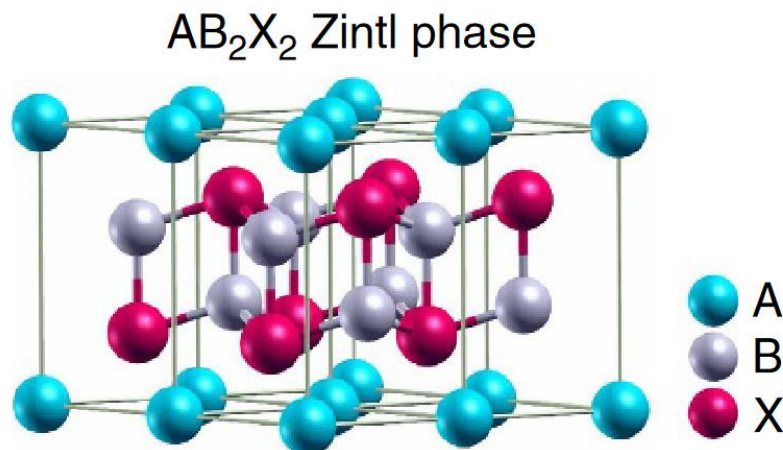


Figure I.7 : Structure cristalline des composés Zintl.

### I.5.5 Les composés de Heusler

La grande famille des composés intermétalliques ternaires et quaternaires, connus collectivement sous le nom de "composés de **Heusler**" (Figure I.8), est très importante pour le développement des matériaux thermoélectriques[33] on distingue :

- Les structures de Half-Heusler sont adoptées par les composés ternaires avec une composition de 1:1:1
- Les structures de full et inverse par des composés ternaires ayant une composition de 2:1:1 (ou 1:2:1, en fonction de la séquence des éléments écrits dans une formule)
- Les structures quaternaires par des composés quaternaires avec une composition de 1:1:1:1.

L'observation empirique suggère que toutes les combinaisons ne sont pas permises. Le fait de se limiter aux combinaisons d'un métal du bloc d précoce, d'un métal du bloc d tardif et d'un métal ou d'un métalloïde du bloc p, qui constituent la plupart des composés ternaires de Heusler



connus, réduit le nombre de possibilités, mais l'apparition fréquente de désordres de site et de défauts de vacuité complique les choses.

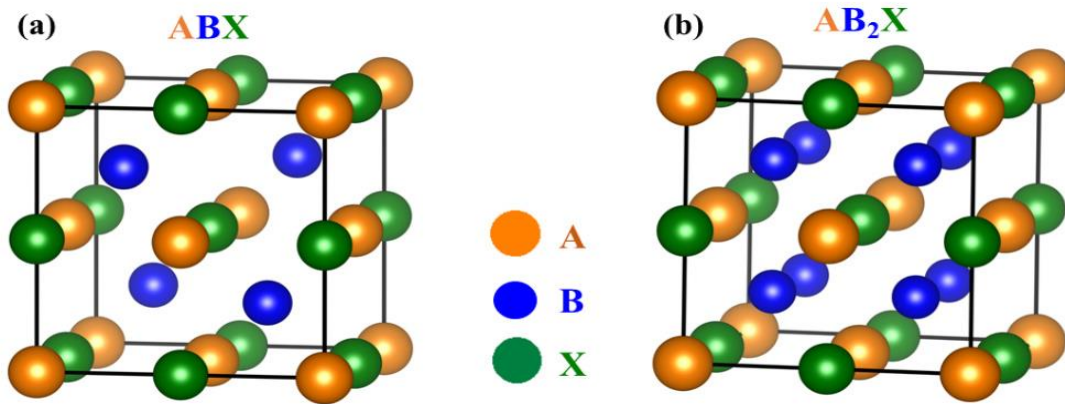


Figure 1.8 : Structure cristalline des composés Heusler.

### I.5.6 Les pérovskites

Les pérovskites font de plus en plus l'objet d'études thermoélectriques en raison de leur très faible conductivité thermique, de leur grande mobilité des porteurs de charge et de leur coefficient Seebeck élevé, ainsi que de leur faible coût et de leur facilité de fabrication [34]. Ils ont la formule  $ABX_3$  où A représente un cation à forte charge électropositive, B est un métal de transition, et X est généralement un ion oxyde ou halogène. Les pérovskites doubles ont la formule générale  $A_2BB'O_6$  proposée par Longo et Ward [35] où A est un alcalino-terreux et B et B' sont des métaux de transition 3d, 4d et/ou 5d [36].

Le schéma de la figure I.9 regroupe les différents matériaux thermoélectriques.

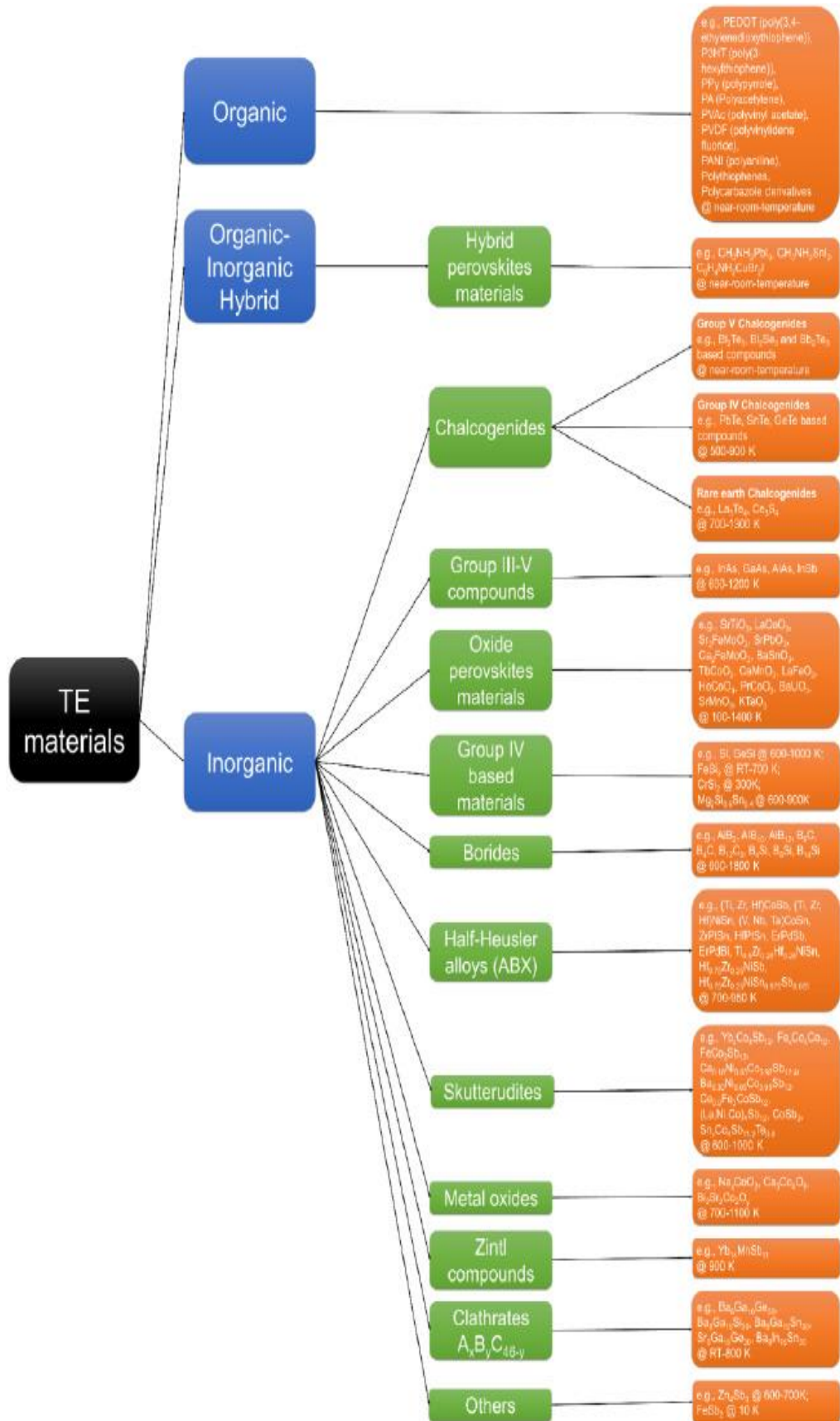


Figure I.9 : Les matériaux thermoélectriques[37].



### I.6 Techniques d'amélioration des performances thermoélectriques

Suite à une consommation d'énergie en perpétuelle augmentation et à l'épuisement des réserves de combustibles fossiles, il est urgent de développer des technologies pour la conservation de l'énergie, l'efficacité énergétique et les sources d'énergie renouvelables. La technologie des matériaux thermoélectriques utilisés pour la conversion directe et réversible de l'énergie thermique en énergie électrique est devenue une cible de recherche intensive au cours des années récentes. L'interdépendance entre  $\sigma$ ,  $S$  et  $\kappa$  rend inévitable l'augmentation du  $ZT$ . Le développement de lignes directrices plus précises et leur utilisation pour mettre au point des matériaux améliorés ont été le fruit de plusieurs études scientifiques. G. Jeffrey Snyder et Eric S. Toberer ont reporté les stratégies utilisées pour améliorer la puissance thermique et réduire la conductivité thermique :

- Pour s'assurer que le coefficient Seebeck est grand, il ne doit y avoir qu'un seul type de porteur. Une conduction mixte de type n et de type p entraînera les deux porteurs de charge se déplacent vers l'extrémité froide, annulant les tensions de Seebeck induites. Cependant, une faible concentration de porteurs entraîne également une faible conductivité électrique [38]. Donc pour avoir des valeurs optimales du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique la concentration des porteurs doit être comprises entre  $10^{19}$  et  $10^{21}$  porteurs/cm<sup>3</sup>.
- Il existe trois principales stratégies pour abaisser la conductivité thermique du réseau qui ont été expérimentées avec succès [38] :
  - ✓ La première consiste à disperser les phonons dans la cellule unitaire en créant des défauts ponctuels tels que des interstitiels, des lacunes ou par alliage.
  - ✓ La seconde stratégie est d'utiliser des structures cristallines complexes pour séparer les électrons du cristal phononique. L'objectif est ici de pouvoir obtenir un verre à phonons sans perturber la cristallinité de la région de transport des électrons.
  - ✓ Une troisième stratégie consiste à diffuser les phonons au niveau des interfaces. Ces matériaux nanostructurés peuvent être formés en tant que super-réseaux de couches minces ou en tant que structures composites intimement mélangées.

Zhi-Yuan LIU et Al [39] affirment que l'optimisation à l'échelle atomique-moléculaire dans les skutterudites peut se faire par l'introduction d'autres atomes dans le vide icosaédrique pour former des skutterudites remplies. Le sujet des effets de dimension est devenu important dans la recherche sur les matériaux thermoélectriques car des améliorations théoriques et

expérimentales du facteur de mérite adimensionnel  $ZT$  ont été signalées pour des structures de faible dimension. De nombreux groupes de chercheurs ont exploré les matériaux 2D afin de concevoir une nouvelle classe de matériaux thermoélectriques à haute performance. T. Seddik & M. Batouche [40] ont analysé les recherches théoriques effectuées pour développer et concevoir les nouveaux matériaux thermoélectriques 2D ; ainsi que les différentes stratégies pour améliorer leurs performance thermoélectrique La déformation d'un matériau peut avoir un effet significatif sur ses propriétés thermoélectriques. Elle peut modifier la structure cristalline du matériau, ce qui peut affecter la conductivité électrique et la conductivité thermique. La déformation peut également créer des défauts dans la structure du matériau, tels que des dislocations et des lacunes, qui peuvent altérer la diffusion des électrons et des phonons, entraînant une modification de la conductivité électrique et thermique. En général, la déformation peut causer une diminution du coefficient Seebeck, mais des études ont montré qu'une déformation ciblée peut également augmenter le coefficient Seebeck dans certains matériaux. L'efficacité thermoélectrique pourrait être considérablement améliorée par le confinement quantique des porteurs de charge électroniques. Les bandes d'énergie des électrons dans une structure à confinement quantique sont progressivement plus étroites à mesure que le confinement augmente et que la dimensionnalité diminue. Ces bandes étroites devraient produire des masses effectives élevées et donc de coefficients Seebeck élevés.

### **I.7 Conclusion**

La thermoélectricité est utilisée dans les domaines de la conversion de la chaleur perdue en électricité, la récupération de l'énergie, la mesure de la température et la thermographie. Cette conversion nécessite des matériaux thermoélectriques classés selon leur efficacité qui reste relativement faible. Le développement de nouveaux matériaux et la mise en œuvre des méthodes d'amélioration est donc nécessaire pour avoir un meilleur rendement.

### Références

- [1] D. Narducci, G. J. Snyder, and C. Fanciulli, *Advances in Thermoelectricity: Foundational Issues, Materials and Nanotechnology*: IOS Press, 2021. [Online]. Available: <https://books.google.dz/books?id=51A2EAAAQBAJ>
- [2] L. Borel and D. Favrat, *Thermodynamique et énergétique*, no. vol.~1. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005. [Online]. Available: <https://books.google.dz/books?id=ApHgAgC8lG0C>
- [3] A. Volta, “Nuova memoria sull’ elettricità animale,” *Lett. al signor Abate Ant. Maria Vassalli*, 1794.
- [4] J. M. Dilhac and V. Boitier, *Autonomie énergétique des systèmes embarqués sans fil et sans batterie: Applications aéronautiques*. ISTE Editions Limited, 2017. [Online]. Available: <https://books.google.dz/books?id=EQtjDwAAQBAJ>
- [5] T. J. Seebeck, “Magnetic polarization of metals and minerals,” *Abhandlungen der Dtsch. Akad. der Wissenschaften zu Berlin*, vol. 265, pp. 1822–1823, 1822.
- [6] A.-M. Merle, “La naissance de la Thermodynamique : Mémoire de Carnot. Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance,” *Cah. Fontenay*, pp. 49–68, 1980, [Online]. Available: [https://www.persee.fr/doc/cafon\\_0395-8418\\_1980\\_num\\_18\\_1\\_1184](https://www.persee.fr/doc/cafon_0395-8418_1980_num_18_1_1184)
- [7] H. Lilen, *La belle histoire des révolutions numériques: De l’ électronique aux défis de l’ intelligence artificielle*. De Boeck supérieur, 2019. [Online]. Available: <https://books.google.dz/books?id=hhS4DwAAQBAJ>
- [8] N. M. Ravindra, B. Jariwala, A. Bañobre, and A. Maske, *Thermoelectrics: Fundamentals, Materials Selection, Properties, and Performance*. Springer International Publishing, 2018. [Online]. Available: <https://books.google.dz/books?id=hBxrDwAAQBAJ>
- [9] D. Kenfai, “Étude des propriétés mécaniques et thermoélectriques des matériaux Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> texturés pour la conversion d’ énergie,” no. March 2010, 2014.

- [10] E. Altenkirch, “Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung,” *Phys. Zeitschrift*, vol. 12, pp. 920–924, 1911.
- [11] H. S. Lee, *Thermal Design: Heat Sinks, Thermoelectrics, Heat Pipes, Compact Heat Exchangers, and Solar Cells*. Wiley, 2010. [Online]. Available: <https://books.google.dz/books?id=tAxzqKuqHaoC>
- [12] D. Zhu, *Organic Thermoelectrics: From Materials to Devices*. Wiley, 2022. [Online]. Available: <https://books.google.dz/books?id=JsOWEAAAQBAJ>
- [13] B. Russ, A. Glauddell, J. J. Urban, M. L. Chabinye, and R. A. Segalman, “Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 10, 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2016.50.
- [14] D. Khokhlov, *Lead Chalcogenides: Physics and Applications*. Taylor & Francis, 2002. [Online]. Available: <https://books.google.dz/books?id=y4P4Kf399I8C>
- [15] M. Bouroushian, *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. [Online]. Available: <https://books.google.dz/books?id=B8WgWHjN54oC>
- [16] H. Mamur, M. R. A. Bhuiyan, F. Korkmaz, and M. Nil, “A review on bismuth telluride (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) nanostructure for thermoelectric applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. October, pp. 4159–4169, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.10.112.
- [17] I. U. I. Ravich, *Semiconducting Lead Chalcogenides*. Springer US, 2013. [Online]. Available: <https://books.google.dz/books?id=XmfmBwAAQBAJ>
- [18] C. Han, Q. Sun, Z. Li, and S. X. Dou, “Thermoelectric Enhancement of Different Kinds of Metal Chalcogenides,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 15, 2016, doi: 10.1002/aenm.201600498.
- [19] J. L. Shay and H. Jack, “Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications,(Vol. 7 of International Series on Science of the Solid State),” 1975.
- [20] M. Y. Rudysh *et al.*, “AgGaTe<sub>2</sub> – The thermoelectric and solar cell material: Structure, electronic, optical, elastic and vibrational features,” *Infrared Phys. Technol.*, vol. 111,

- no. August, p. 103476, 2020, doi: 10.1016/j.infrared.2020.103476.
- [21] G. A. Slack and D. M. Rowe, “CRC Handbook for Thermoelectrics. 407-440.” Boca Raton, FL, CRC Press. Ref Type: Edited Book, 1995.
- [22] W. Haidinger, *Handbuch der bestimmenden Mineralogie: enthaltend die Terminologie, Systematik, Nomenklatur und Charakteristik der Naturgeschichte des Mineralreiches*. Braumüller & Seidel, 1845. [Online]. Available: [https://books.google.dz/books?id=X%5C\\_5PAAAAcAAJ](https://books.google.dz/books?id=X%5C_5PAAAAcAAJ)
- [23] D. G. Von Cao, I. Oftedal, D. Reihe, C. Cas, and C. Cate, “Die Gitterkonstanten von CaO,” no. 8, pp. 154–158.
- [24] K. H. J. Buschow, *Handbook of Magnetic Materials*. Elsevier Science, 2009. [Online]. Available: <https://books.google.dz/books?id=Dwsh-bXKnB4C>
- [25] J. W. Kaiser and W. Jeitschko, “Antimony-rich parts of the ternary systems calcium, strontium, barium and cerium with iron and antimony; structure refinements of the LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>-type compounds SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and CeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>; the new compounds CaOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and YbOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>,” *J. Alloys Compd.*, vol. 291, no. 1–2, pp. 66–72, 1999, doi: 10.1016/S0925-8388(99)00252-2.
- [26] B. C. Sales, “Filled Skutterudites,” *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, vol. 33, pp. 1–34, 2003, doi: 10.1016/S0168-1273(02)33001-0.
- [27] C. Uher, *Roadmap for skutterudites: Prospective novel thermoelectrics*, vol. 111. 2022. doi: 10.1016/bs.semsem.2022.08.003.
- [28] J. P. Fleurial, A. Borshchevsky, T. Caillat, D. T. Morelli, and G. P. Meisner, “High figure of merit in Ce-filled skutterudites,” *Int. Conf. Thermoelectr. ICT, Proc.*, vol. 3, pp. 91–95, 1996, doi: 10.1109/ict.1996.553263.
- [29] K. A. Gschneidner, J. C. G. Bunzli, and V. K. Pecharsky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, no. vol.~33. Elsevier Science, 2003. [Online]. Available: [https://books.google.dz/books?id=jBg%5C\\_d7gfd50C](https://books.google.dz/books?id=jBg%5C_d7gfd50C)
- [30] Z. Mi and H. H. Tan, *Roadmap for Skutterudites and Point Defects in GaN*. Elsevier Science, 2022. [Online]. Available:

<https://books.google.dz/books?id=w6CSEAAAQBAJ>

- [31] C. Chen *et al.*, “Zintl-phase  $\text{Eu}_2\text{ZnSb}_2$  : A promising thermoelectric material with ultralow thermal conductivity,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 116, no. 8, pp. 2831–2836, 2019, doi: 10.1073/pnas.1819157116.
- [32] J. Zhang *et al.*, “Designing high-performance layered thermoelectric materials through orbital engineering,” *Nat. Commun.*, vol. 7, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1038/ncomms10892.
- [33] A. Mar, A. S. Gzyl, and A. O. Oliynyk, “Half-heusler structures with full-heusler counterparts: Machine-learning predictions and experimental validation,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 20, no. 10, pp. 6469–6477, 2020, doi: 10.1021/acs.cgd.0c00646.
- [34] P. A. Finn, C. Asker, K. Wan, E. Bilotti, O. Fenwick, and C. B. Nielsen, “Thermoelectric Materials: Current Status and Future Challenges,” *Front. Electron. Mater.*, vol. 1, no. August, pp. 1–13, 2021, doi: 10.3389/femat.2021.677845.
- [35] J. Longo and R. Ward, “Magnetic Compounds of Hexavalent Rhenium with the Perovskite-type Structure,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, no. 13, pp. 2816–2818, 1961, doi: 10.1021/ja01474a007.
- [36] A. Bekhti-Siad, M. Baira, A. B. Siad, M. E. Monir, and F. Z. Dahou, “Behavior of the cubic double perovskite compound  $\text{Pb}_2\text{FeTaO}_6$  through mechanical, electronic and magnetic properties via Ab-initio calculations,” *Res. Sq.*, pp. 2–9, 2020, [Online]. Available: [https://www.researchsquare.com/article/rs-87550/latest?utm\\_source=researcher\\_app&utm\\_medium=referral&utm\\_campaign=RESR\\_MRKT\\_Researcher\\_inbound](https://www.researchsquare.com/article/rs-87550/latest?utm_source=researcher_app&utm_medium=referral&utm_campaign=RESR_MRKT_Researcher_inbound)
- [37] T. Wu and P. Gao, “Development of perovskite-type materials for thermoelectric application,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 6, pp. 1–32, 2018, doi: 10.3390/ma11060999.
- [38] G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials,” *Mater. Sustain. Energy A Collect. Peer-Reviewed Res. Rev. Artic. from Nat. Publ. Gr.*, vol. 7, no. February, pp. 101–110, 2010, doi: 10.1142/9789814317665\_0016.

- [39] Z. Y. Liu, J. L. Zhu, X. Tong, S. Niu, and W. Y. Zhao, “A review of CoSb<sub>3</sub>-based skutterudite thermoelectric materials,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 9, no. 6, pp. 647–673, 2020, doi: 10.1007/s40145-020-0407-4.
- [40] T. Seddik and M. Batouche, “Bulk to Low Dimensional 2D Thermoelectric Materials: Latest Theoretical Research and Future View BT - Progress in Nanoscale and Low-Dimensional Materials and Devices: Properties, Synthesis, Characterization, Modelling and Applications,” H. Ünlü and N. J. M. Horing, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2022, pp. 571–588. doi: 10.1007/978-3-030-93460-6\_20.

# Chapitre II

## Cadre théorique des calculs ab-initio



## Table des matières

<b>II.1 Introduction</b> .....	31
<b>II.2 Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité : théorèmes et approximations</b> .....	31
<b>II.3 Méthodes de Résolution des équations de Kohn et Sham</b> .....	35
<b>II.4 Le code Wien2K</b> .....	38
<b>II.5 La théorie de transport de Boltzmann</b> .....	40
<b>II.6 Le code BoltzTrap</b> .....	43
<b>II.7 Conclusion</b> .....	44
<b>Références</b> .....	45

## II.1 Introduction

Dans de nombreux domaines des sciences physiques et de l'ingénierie, la clé du progrès scientifique et technologique réside dans la compréhension et le contrôle des propriétés de la matière au niveau des atomes et des molécules individuels. La théorie de la fonctionnelle de la densité, une approche au succès phénoménal pour trouver des solutions à l'équation fondamentale qui décrit le comportement quantique des atomes et des molécules, l'équation de Schrödinger, dans des contextes de valeur pratique. Cette approche a évolué en quelques années, passant d'un art spécialisé pratiqué par un petit nombre de physiciens et de chimistes aux limites de la théorie de la mécanique quantique à un outil utilisé régulièrement par un grand nombre de chercheurs en chimie, physique, science des matériaux, génie chimique, géologie et autres disciplines [1].

Ce chapitre est consacré au développement de la théorie fonctionnelle de la densité et la théorie de transport de Boltzman nécessaire la détermination des propriétés des matériaux, ainsi que les codes utilisés pour effectuer les calculs.

## II.2 Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité : théorèmes et approximations

Le concept principal de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est une différente alternative à la mécanique quantique, et tout comme les méthodes basées sur la fonction d'onde, certaines méthodes DFT n'utilisent pas de paramètres empiriques et sont dérivées du premier principe. Cependant, contrairement aux méthodes basées sur les fonctions d'onde, au lieu d'utiliser des fonctions d'onde orbitales moléculaires approximatives, la DFT utilise la connaissance de la densité électronique globale pour déterminer les propriétés souhaitées. Les méthodes basées sur la DFT ont gagné en popularité grâce aux récentes avancées théoriques qui permettent d'atteindre une plus grande précision, pour un coût inférieur ou similaire en temps de calcul [2]. L'objectif de la théorie de la fonction d'onde est la solution exacte de l'équation de Schrödinger indépendante du temps  $H\psi = E\psi$ , pour le système en question

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e,N} + \hat{V}_{e,e} + \hat{T}_N + \hat{V}_{N,N} \quad (II.1)$$

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_N} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I=1}^{N_N} \nabla_{R_I}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^{N_N} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (II.2)$$

Où les électrons sont indexés par les lettres en minuscule et les noyaux, de charge  $Z_i$ , par les lettres en majuscule. Dans l'Équation (II.2)  $\mathbf{r}_i$  est le vecteur position du  $i^{\text{ème}}$  électron et  $\mathbf{R}_I$  est le vecteur position du  $I^{\text{ème}}$  noyau. Les termes  $\hat{T}_e, \hat{V}_{e,N}, \hat{V}_{e,e}, \hat{T}_N, \hat{V}_{N,N}$  qui constituent le Hamiltonien sont respectivement, l'énergie cinétique électronique, l'énergie d'interaction électron-noyau, l'énergie d'interaction électron-électron, l'énergie cinétique nucléaire et l'énergie d'interaction noyau-noyau.

La solution de l'équation de Schrödinger donne la fonction d'onde  $\psi$  ainsi que l'énergie  $E$  pour le système d'intérêt. Dans une recherche variationnelle systématique, on cherche la fonction d'onde qui produit l'énergie la plus basse, et on arrive à une description du système dans son état fondamental. Cette équation est trop complexe pour être résolue analytiquement. Une fois que l'on a adopté l'approximation de Born-Oppenheimer [3] en 1927, le problème multi-corps peut être réduit à un ensemble de  $N$  particules ponctuelles en interaction (les électrons) en considérant la position des noyaux atomiques comme fixe ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre les noyaux considéré comme une constante.

L'hamiltonien peut être écrit comme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e,N} + \hat{V}_{e,e} \quad (II.3)$$

L'approximation induite par Hartree [4] en 1928, consiste à substituer le système à  $N$  électrons en interaction par un système à  $N$  électrons indépendants, où chaque électron évolue dans le potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons (champ moyen). Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à  $N$  électrons est réduit à celui de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un seul électron.

En 1930, Fock [5], en raison de la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale, a introduit le potentiel d'échange non linéaire et non local  $V_x(\mathbf{r})$  défini par son action sur la fonction d'onde donné par l'équation (II.4).

$$V_x(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (II.4)$$

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (II.5)$$

Pour éviter cet effet, une série d'approches basées sur la théorie de la matrice de densité ont également été développées[6], par exemple l'approximation de l'électron indépendant ou le modèle de Thomas-Fermi [7-9] ou les approches Hartree et Hartree-Fock. Ces modèles peuvent être considérés comme les précurseurs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), fondée sur les principes établis par Hohenberg, Kohn et Sham. Selon cette approche, l'information physique pertinente sur l'état fondamental d'un système à plusieurs corps est obtenue à partir des densités de particules uniques dans un espace tridimensionnel, qui sont déterminées de manière variationnelle dans un cadre indépendant du temps [9].

L'idée de base, introduite par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 1960 [9-10], est de décrire le système en termes de densité électronique (et éventuellement d'autres densités telles que la densité de spin, la densité de courant, etc.) sans référence explicite à la fonction d'onde multi-corps. Ils sont parvenus à prouver que l'énergie de l'état fondamental d'un système quantique peut être déterminée en minimisant l'énergie en tant que fonctionnelle de la densité. [11]

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (II.6)$$

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{e,e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (II.7)$$

Cette fonctionnelle est minimale lorsque la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  coïncide avec celle de l'état fondamental.

C'est en 1967 que Walter Kohn et Lu Sham ont pensé à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité que le système d'électrons en interaction. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{e,e}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (II.8)$$

$$T_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^{KS}(\rho) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{KS}(\rho) d\mathbf{r} \quad (II.9)$$

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (II.10)$$

Où  $\phi_i^{KS}$  sont les orbitales de Kohn et Sham ;  $E_x$  est l'énergie d'échange et  $E_c$  est l'énergie de corrélation. La densité électronique de système est :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{KS}|^2 \quad (II.11)$$

Les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale doivent satisfaire à l'équation mono-électronique :

$$H^{KS} \phi_i^{KS} = E_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (II.12)$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{Z_i \rho(\mathbf{r})}{r-R'} d\mathbf{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = E_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (II.13)$$

Puisque tous les termes des énergies et leurs potentiels associés peuvent être estimés, hormis le terme d'échange et de corrélation ; qui est la principale difficulté de la DFT ; Il est alors indispensable de recourir à une approximation pour l'évaluer.

Dans cette optique, l'approximation de la densité locale (LDA) [10] a souvent été le choix standard. Cette approximation consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. On estime alors qu'il est localement uniforme.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (II.14)$$

Bien que simple, la LDA donne une description réaliste de la structure atomique et des propriétés élastiques et vibratoires d'un large éventail de systèmes. Cependant, elle n'est généralement pas assez précise pour décrire les caractéristiques énergétiques de tous les systèmes.

Les approximations de gradient généralisées (GGA)[12] ont permis de réduire considérablement ces lacunes. Ils dépendent de la densité locale ainsi que de la variation spatiale de la densité.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|) d^3\mathbf{r} \quad (II.15)$$

Il existe une multitude de fonctions GGA distinctes. Parmi les fonctions les plus utilisées la fonction Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [12] et la fonction de Wu et Cohen (GGA-WC)[13].

Afin de fournir des résultats plus précis des propriétés électroniques, le potentiel d'échange-corrélation semi-local de Becke-Johnson (BJ) et sa forme modifiée proposée par Tran et Blaha (TB-mBJ) est calculé suivant la relation [14] :

$$E_{xc}^{mBJ} = cE_x^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2T_0(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}} \quad (\text{II.16})$$

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\Delta\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r}' \right)^{1/2} \quad (\text{II.17})$$

Avec  $E_x^{BR}$  le potentiel de Becke-Roussel

$\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres,  $V_{cell}$  est le volume de la cellule unitaire du système.

Pour les matériaux contenant des éléments lourds en tant que constituant, l'effet de couplage spin-orbite (SOC) [15], qui est l'interaction entre le spin de l'électron et son mouvement orbital autour du noyau, est également inclus dans les calculs. L'hamiltonien s'écrit :

$$H_{SOC} = \frac{e\hbar}{4m^2c^2} (\mathbf{E}(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \quad (\text{II.18})$$

### II.3 Méthodes de Résolution des équations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn-Sham ont chacune la forme d'une équation de Schrödinger à une seule particule dont la différence est que l'opérateur de potentiel effectif, qui donne les orbitales qui déterminent la densité, dépend de la densité elle-même.

Le système de Kohn-Sham doit alors être résolu de manière auto-cohérente. C'est-à-dire qu'en prenant comme entrée une densité initiale  $\rho_{in}^i$ , une nouvelle densité est trouvée  $\rho_{out}^i$ . Cette nouvelle densité est ensuite introduite dans le système d'équation qui donne une densité de sortie  $\rho_{in}^{i+1}$  et ainsi de suite, jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [16].

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.19})$$

$\alpha$  un paramètre de mixage.

La figure **II.1** illustre le schéma d'un calcul auto-cohérent.

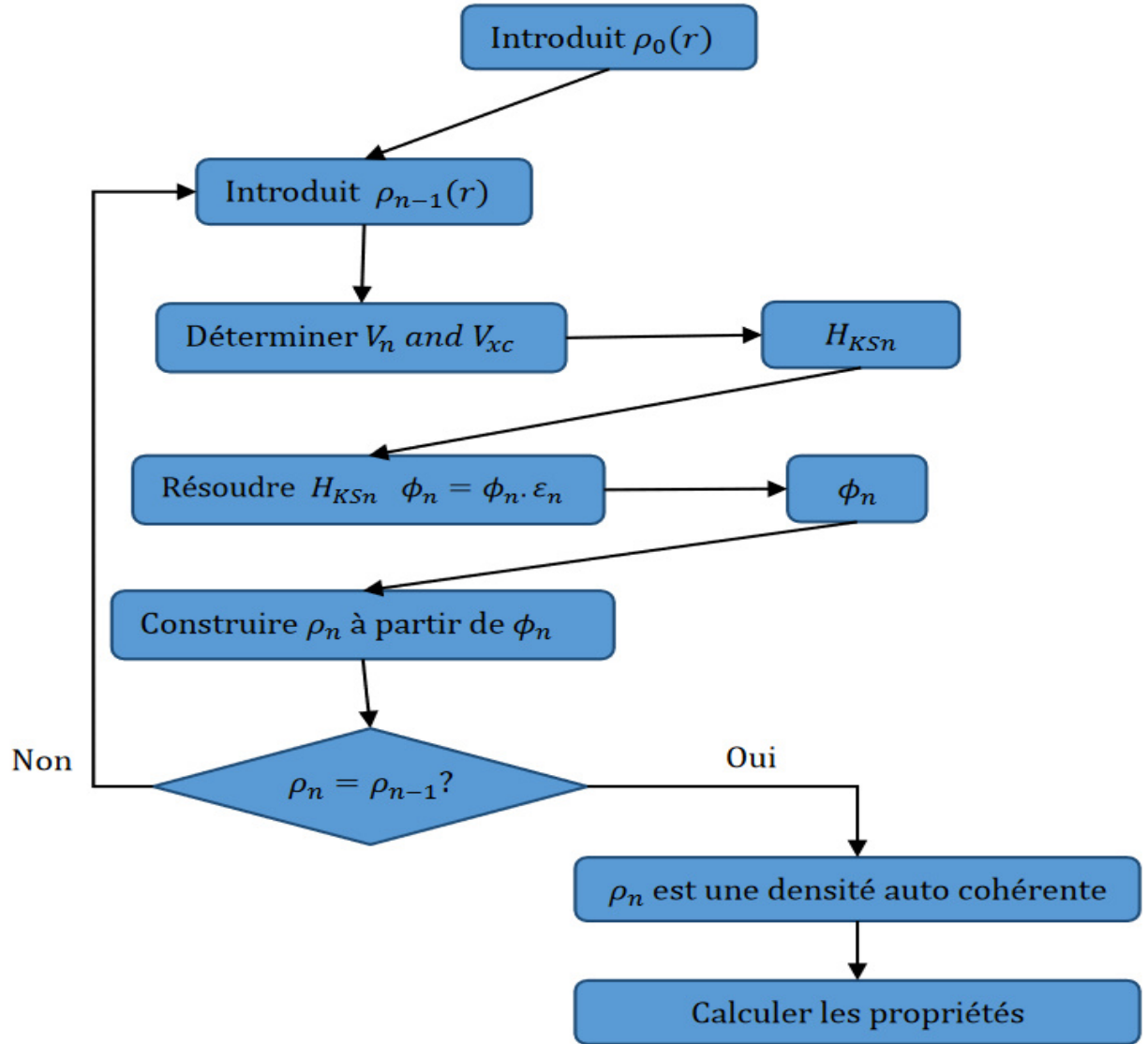
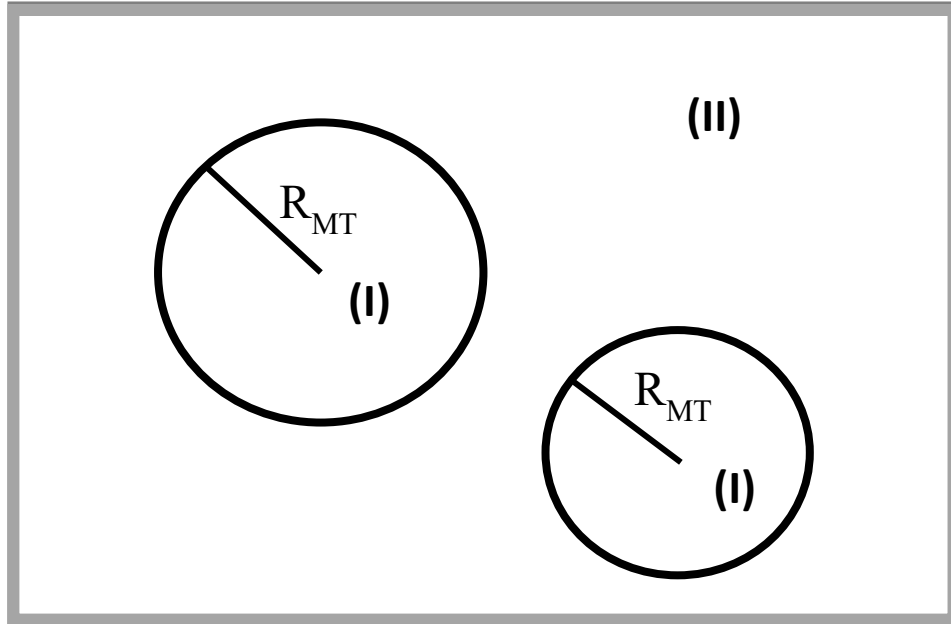


Figure II.1 : Schéma d'un calcul auto-cohérent.

Diverses méthodes fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham à savoir les méthodes d'ondes planes augmentées (APW) [17]; la méthode des orbitales linéaire muffin-tin (LMTO) [18] ou la méthode des ondes sphériques augmentées (ASW) [19].

Dans la méthode APW, la cellule unitaire est divisée en deux types de régions comme présenté dans la figure II.2 : (I) des sphères atomiques (non chevauchantes) centrées sur les sites atomiques de rayon Muffin Tin  $R_{MT}$  et (II) la région interstitielle restante.



**Figure II.2 :** Répartitions des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin-Tin (I) et en une région interstitielle (II).

La taille des sphères (étiquetées  $R_{MT}$  pour muffin-tin) peut être ajustée pour chacun des différents atomes. À l'intérieur de chaque sphère atomique, les fonctions d'onde possèdent presque un caractère atomique et peuvent donc être écrites comme une fonction radiale multiplié par les harmoniques sphériques.

$$V(\mathbf{r}) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{lm} [A_{lm, kn} u_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm, kn} \dot{u}_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & (r \in I) \\ \sum_{lm} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} & (r \in II) \end{array} \right\} \quad (II.20)$$

L'équation de Schrödinger radiale est résolue numériquement (et donc avec une grande précision), mais l'énergie  $E$  doit être fournie comme donnée d'entrée. Dans la région interstitielle, le potentiel varie légèrement et les fonctions d'onde peuvent donc être exprimées par un ensemble d'ondes planes. Chaque onde plane est augmentée par des ondes atomiques partielles à l'intérieur de chaque sphère atomique. La dépendance de l'énergie aux fonctions radiales atomiques peut être traitée de différentes manières. Dans l'APW original de Slater [17], cela a été fait en faisant varier l'énergie  $E$ , ce qui conduit à un problème de valeur propre non linéaire puisque les fonctions de base deviennent dépendantes de l'énergie.



Deux schémas d'augmentation (LAPW, APW+lo) ont été suggérés au fil des ans. Dans l'APW linéarisé, appelé LAPW, Andersen a suggéré de traiter de façon linéaire cette dépendance énergétique. L'équation de Schrödinger radiale est résolue (numériquement) pour une énergie de linéarisation fixe  $E$  prise au centre des bandes d'énergie correspondantes, menant à  $u(E)$ . Cette linéarisation est une bonne approximation pour une plage d'énergie suffisamment petite autour de  $E$ . Le principal avantage de l'ensemble de base LAPW est qu'il permet de trouver toutes les valeurs propres nécessaires avec une seule diagonalisation, contrairement à APW, qui présente un problème de valeur propre non linéaire. Cette méthode a permis de surmonter l'approximation du muffin-tin et de traiter à la fois le potentiel cristallin et la densité de charge sans aucune approximation. Sjöstedt et al [20] ont donné naissance à un nouveau concept, à savoir la méthode APW plus orbitales locales (APW+lo). Dans cette méthode, on revient à la base APW mais avec la différence cruciale que chaque fonction radiale n'est résolue que pour une énergie  $E$  fixe.

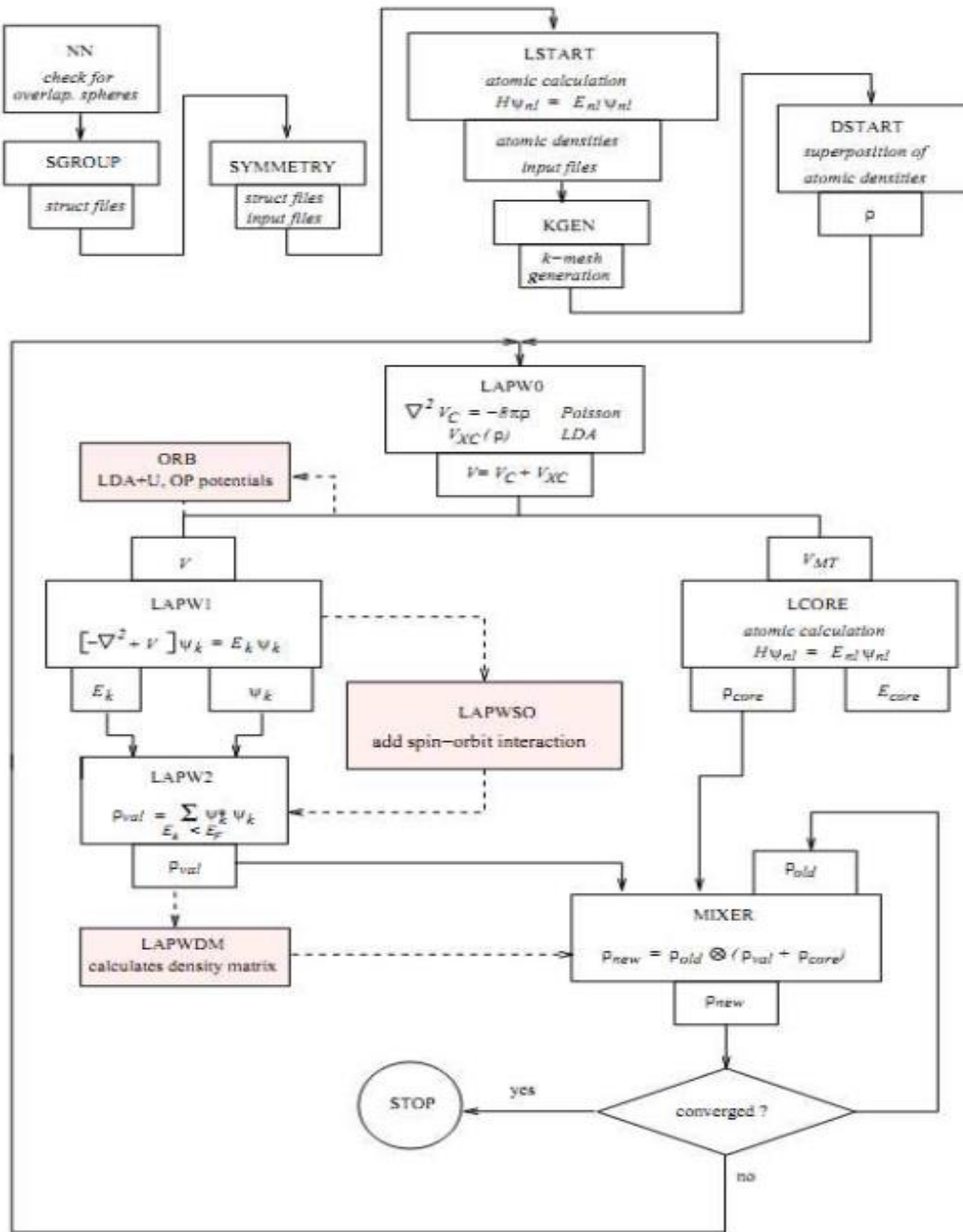
$$\phi_{lm}^{LO} = \begin{cases} [A_{lm}u_l(\mathbf{r}, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(\mathbf{r}, E_{1,l})]Y_{lm}(\mathbf{r}) & (r \in I) \\ 0 & (r \in II) \end{cases} \quad (II.21)$$

Il est bien connu que LAPW converge un peu plus lentement que APW en raison de la contrainte de faire correspondre les ondes planes à la fois en valeur et en pente à la limite de la sphère, et c'est donc une amélioration que de revenir à APW, mais seulement pour les orbitales impliquées dans la liaison chimique [21]. La notion de l'énergie indépendante introduite dans LAPW est cruciale pour éviter le problème des valeurs propres non linéaires de l'APW. Les orbitales locales fournissent la flexibilité nécessaire pour rendre ce nouveau schéma efficace, mais elles ne sont ajoutées à l'ensemble de base que lorsque cela est nécessaire (pour éviter une nouvelle augmentation de l'ensemble de base) [22].

## II.4 Le code Wien2K

Il existe une variété de codes informatiques disponibles pour les simulations de l'état solide. Les différents calculs DFT exposés dans cette étude ont été menés au moyen du code Wien2k. Ce code est basé sur la méthode du potentiel complet (L)APW+lo et a été principalement développé pour être utilisé dans la physique de l'état solide. Il comprend plusieurs choix pour différentes fonctions d'échange et de corrélation et peut traiter le couplage spin-orbite, le magnétisme non colinéaire et les effets relativistes. Ce code comprend également plusieurs programmes

complémentaires pour générer des fichiers d'entrée, visualiser les résultats et effectuer des tâches de post-traitement. La figure II.3 représente le schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système sous le programme Wien2K [23].



**Figure II.3:** Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système sous le programme Wien2K [23].

### II.5 La théorie de transport de Boltzmann

De manière générale, tout type de transport dans un matériau peut être interprété comme la conséquence de la réponse de ces porteurs à des perturbations externes qui peuvent être un champ électrique ou magnétique, la température, etc. La théorie du transport explique toutes les manières possibles de réponse des porteurs aux facteurs perturbants. Deux théories de transport sont bien établies, l'une est la théorie de transport de Boltzmann [24] et l'autre est la théorie de Green Kubo [25]. Les propriétés thermoélectriques peuvent être étudiées en utilisant la théorie de transport semi-classique de Boltzmann à travers l'équation de transport de Boltzmann (ETB). L'ETB utilise les vitesses de groupe des porteurs de charge (obtenues à partir de la structure électronique des matériaux) combinées à une probabilité d'occupation et à un potentiel chimique de translation pour estimer le transport de charges [26].

L'équation de transport de Boltzmann commence par la définition de la fonction de distribution des électrons  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{k}$  qui est le nombre d'électrons au point  $\mathbf{r}$  avec un nombre d'onde  $\mathbf{k}$  dans un volume d'espace  $d\mathbf{r} d\mathbf{k}$ . Le cœur de ce problème est l'évolution de la fonction de distribution des électrons  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  en fonction du temps. Le nombre total d'électrons dans le système peut être calculé en intégrant la fonction de distribution des électrons dans les espaces  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{r}$ . [27]

Pour comprendre la variation de la fonction de distribution dans le temps, la connaissance des éléments perturbateurs est nécessaire. Les changements dans la fonction de distribution sont dus à 3 phénomènes [28].

- Diffusion des particules : le mouvement des électrons d'une zone à forte concentration vers une zone à faible concentration
- Collisions entre particules : peuvent être entre 2 électrons, électron-phonon, électron-impureté, etc. Ils sont capables de provoquer une perte d'énergie cinétique et un dégagement de chaleur; et dépendent du temps entre deux collisions
- Effets des champs extérieurs : les électrons sont entraînés par des forces générées par un gradient thermique ou un courant externe appliqué au système.

Après avoir incorporé toutes ces perturbations, la variation de  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  dans le temps peut être considérée comme [26] :

$$\frac{df(\mathbf{r},\mathbf{k},t)}{dt} = \left(\frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{k},t)}{\partial t}\right)_{diffusion} + \left(\frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{k},t)}{\partial t}\right)_{collisions} + \left(\frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{k},t)}{\partial t}\right)_{champs} \quad (II.22)$$

Pour comprendre le terme de diffusion, fixons le point  $\mathbf{k}$ , et voyons comment les porteurs varient en fonction de  $\mathbf{r}$  et  $t$ . Si  $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$  est la vitesse de groupe des particules, on considère que les particules dans un petit volume  $d\mathbf{r}$  au point  $\mathbf{r}$  et au temps  $t$  sont les mêmes qu'au point  $\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})dt$  et au temps  $t - dt$ . Alors la variation de la fonction de distribution dans le temps due à la diffusion peut être écrite comme suit :

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{k},t)}{\partial t}\right)_{diffusion} = -\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \quad (II.23)$$

De la même manière, à une position  $\mathbf{r}$  fixe, les électrons de nombre d'onde  $\mathbf{k}$  sont identiques à ceux du nombre d'onde  $\mathbf{k} - dt d\mathbf{k}/dt$ . La variation de la fonction de distribution due au champ extérieur peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{k},t)}{\partial t}\right)_{champs} = -\mathbf{k} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (II.24)$$

Le défi ici est de traiter le terme de collision. En remplaçant chaque terme dans l'équation, et en considérant le système dans un régime stationnaire, on trouve :

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{k} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{k},t)}{\partial t}\right)_{collisions} \quad (II.25)$$

En général, la collision dépend de tous les mécanismes de dispersion et sa forme sera très compliquée. Dans le cas d'un champ faible, la perturbation liée à la force externe est supposée suffisamment petite pour que la fonction de distribution puisse être linéarisée.

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = f_0(E) + f_1(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (II.26)$$

$f_0(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)\right]^{-1}$  est la fonction de distribution de Fermi-Dirac pour un système en équilibre [5] et  $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  représente le terme de perturbation. Plus explicitement :

$$\frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{k})}{\partial t} = \left(\frac{\partial f_0(\mathbf{r},\mathbf{k})}{\partial E(\mathbf{r},\mathbf{k})}\right) \mathbf{v}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \left[\frac{E-\mu}{T} \Delta T + e\mathbf{E}\right] \quad (II.27)$$

Pour simplifier cette équation, nous avons utilisé l'approximation la plus simple dite l'approximation du temps de relaxation constant (RTA) [29]; dans laquelle le temps de relaxation est supposé être indépendant de la position et de la vitesse des électrons; pour le terme « collision » dans lequel la modification de la fonction de distribution est considérée comme suit :

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{k})}{\partial t}\right)_{collisions} = -\frac{f(\mathbf{r},\mathbf{k})-f_0(\mathbf{r},\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \quad (II.28)$$

Où  $\tau$  est le temps de relaxation, défini comme le temps caractéristique pour qu'un système revienne à son état d'équilibre à partir d'un état de hors-équilibre.

Avec cette approximation, l'équation de transport de Boltzmann est résolue pour obtenir la densité de courant électrique  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$  et thermique  $\mathbf{q}$  [30]. Les coefficients de transport peuvent être obtenus en résolvant l'équation de la densité de courant

$$\mathbf{J} = \int \frac{e}{8\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot f(\mathbf{k}) d^3 \mathbf{k} \quad (II.29)$$

$$\mathbf{q} = \int \frac{E-\mu}{8\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot f(\mathbf{k}) d^3 \mathbf{k} \quad (II.30)$$

Lorsque  $f(\mathbf{k})$  est substitué dans les équations citées précédemment, on obtient l'ensemble d'équations suivant [31]:

$$\begin{bmatrix} K_0 & \frac{1}{eT} K_1 \\ \frac{1}{e} K_1 & \frac{1}{e^2 T} K_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{E} \\ -\nabla T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{q} \end{bmatrix} \quad (II.31)$$

Où  $K_n$  est défini par [31] :

$$K_n = e^2 \int \sigma(\mathbf{E}) \left(-\frac{\partial f_0(\mathbf{k})}{\partial E}\right) (E - \mu)^n d\mathbf{E} \quad (II.32)$$

Où  $\sigma(\mathbf{E})$  est la conductivité électrique définie par :

$$\sigma(\mathbf{E}) = \tau \int \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \delta(E - E(\mathbf{k})) \frac{d^3 \mathbf{k}}{8\pi^3} \quad (II.33)$$

La matrice qui agit sur le champ électrique et le gradient de température donne des informations sur les propriétés thermoélectriques du système. On peut obtenir la conductivité

électrique et thermique à partir de la diagonale de la matrice, tandis que les termes hors diagonale montrent la relation entre la température et le champ électrique, ce qui est exactement la définition du coefficient Seebeck ( $S$ ).

$$\boldsymbol{\sigma} = K_0 = \int \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{E}) \left( -\frac{\partial f_0(\mathbf{k})}{\partial E} \right) d\mathbf{E} \quad (\text{II.34})$$

$$S = \frac{1}{eT} \frac{K_1}{K_0} = \frac{1}{eT} \frac{\int \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{E}) \left( -\frac{\partial f_0(\mathbf{k})}{\partial E} \right) (E - \mu) d\mathbf{E}}{\int \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{E}) \left( -\frac{\partial f_0(\mathbf{k})}{\partial E} \right) d\mathbf{E}} \quad (\text{II.35})$$

$$\boldsymbol{\kappa}^0 = \frac{1}{e^2 T} K_2 = \int \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{E}) \left( -\frac{\partial f_0(\mathbf{k})}{\partial E} \right) (E - \mu)^2 d\mathbf{E} \quad (\text{II.36})$$

La valeur de  $\boldsymbol{\sigma}$  dans l'équation (II.34) est obtenue lorsque le gradient de température dans l'équation (II.27) est mis à zéro à partir de la relation simple  $\mathbf{J} = K^0 \mathbf{E}$ . Le coefficient de Peltier ( $\Pi$ ) peut être obtenu à partir du rapport entre  $\mathbf{q}$  et  $\mathbf{J}$ , toujours à  $\nabla T = 0$ . Le coefficient de Seebeck dans l'équation (II.35) est obtenu lorsque la relation entre  $\mathbf{E}$  et  $\nabla T$  est étudiée à  $\mathbf{J} = 0$ . La conductivité thermique électrique  $\boldsymbol{\kappa}^0$  définie dans l'équation (II.36) est obtenue pour  $\mathbf{J} = 0$ . Cependant, la conductivité thermique électronique est toujours mesurée pour  $\mathbf{J} = 0$ . Ainsi, en substituant  $E = S \nabla T$  dans l'équation de la densité de courant thermique, nous obtenons

$$\mathbf{q} = S^2 \boldsymbol{\sigma} T \nabla T + \boldsymbol{\kappa}^0 (-\nabla T) = \boldsymbol{\kappa}^0 \left( 1 - \frac{S^2 \boldsymbol{\sigma} T}{\boldsymbol{\kappa}^0} \right) (-\nabla T) \quad (\text{II.37})$$

Ce qui implique que la conductivité thermique des électrons dans les mesures réelles est de  $\boldsymbol{\kappa}_{el}$  :

$$\boldsymbol{\kappa}_{el} = \boldsymbol{\kappa}^0 - S^2 \boldsymbol{\sigma} T \quad (\text{II.38})$$

Il est évident, d'après l'équation (II.33), que le temps de relaxation joue un rôle très important dans le calcul des propriétés thermoélectriques. Et même si  $S$  ne devrait pas dépendre de  $\tau$ , les composants constitutifs changent, ce qui souligne encore plus l'importance d'obtenir une estimation correcte du temps de relaxation pour un système donné.

## II.6 Le code BoltzTrap

BoltzTraP est un programme permettant de calculer les propriétés de transport électronique pour des matériaux à partir de la structure de bande électronique et de la distribution de Fermi-

Dirac. Le code s'appuie sur la résolution numérique de l'équation de transport de Boltzmann pour une structure de bande électronique donnée à travers une expansion de Fourier des énergies de bande.

Pour exécuter BoltzTraP, vous devrez fournir les fichiers d'entrée suivants :

- Fichier de structure de bande électronique au format de l'énergie et de la structure de bande le long des lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin.
- Valeur de l'énergie de Fermi.
- Paramètres d'intégration numérique, tels que le nombre de points k et la coupure d'énergie.
- Fichiers d'entrée facultatifs pour spécifier la plage de température et la concentration de dopage.

Les fichiers de sortie contiendront les propriétés de transport calculées tels que la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et la conductivité thermique

### II.7 Conclusion

La théorie fonctionnelle de la densité est une théorie de la physique quantique qui permet de calculer les propriétés électroniques des systèmes quantiques, tels que les atomes, les molécules et les solides. La DFT permet donc de calculer la densité électronique d'un système en utilisant l'équation de Kohn-Sham. Cette équation est résolue numériquement en utilisant des méthodes mathématiques telles que la méthode des fonctions d'ondes planes. Une fois la densité électronique calculée, on peut déduire de nombreuses propriétés physiques du système. Cette théorie est la base du code Wien2k. Ce code est utilisé pour effectuer des calculs ab initio de matériaux tels que les métaux, les semi-conducteurs, les isolants et les composés complexes.

Le Wien2k utilise une méthode de base d'ondes planes pour calculer la densité électronique et les propriétés électroniques des matériaux. Cette méthode implique de développer la fonction d'onde en ondes planes, ce qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger de manière efficace et précise.

Les résultats des propriétés de transport électronique du matériau fournis par BoltzTraP sont utilisés pour prédire les performances des dispositifs thermoélectriques.

### Références

- [1] D. S. Sholl and J. A. Steckel, “Density Functional Theory: A Practical Introduction,” *Density Funct. Theory A Pract. Introd.*, pp. 1–238, 2009, doi: 10.1002/9780470447710.
- [2] A. K. Srivastava and N. Misra, *DFT Based Studies on Bioactive Molecules*. Bentham Science Publishers, 2021. [Online]. Available: <https://books.google.dz/books?id=t5dCEAAAQBAJ>
- [3] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Ann. Phys.*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, Jan. 1927, doi: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [4] D. R. Hartree, “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 89–110, 1927.
- [5] P. A. M. Dirac, “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 26, no. 3, pp. 376–385, 1930, doi: 10.1017/S0305004100016108.
- [6] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2012. [Online]. Available: [https://books.google.dz/books?id=o0Bofi3%5C\\_ZI0C](https://books.google.dz/books?id=o0Bofi3%5C_ZI0C)
- [7] J. H. McGuire and L. Weaver, “Independent electron approximation for atomic scattering by heavy particles,” *Phys. Rev. A*, vol. 16, no. 1, pp. 41–47, 1977, doi: 10.1103/PhysRevA.16.41.
- [8] J. Schwinger, “Thomas-Fermi model: The second correction,” *Phys. Rev. A*, vol. 24, no. 5, pp. 2353–2361, 1981, doi: 10.1103/PhysRevA.24.2353.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3 8, pp. B864--B871, 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [10] L. J. Sham and W. Kohn, “One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 145, no. 2, pp. 561–567, 1966, doi: 10.1103/PhysRev.145.561.
- [11] G. Giuliani and G. Vignale, *Quantum Theory of the Electron Liquid*. Cambridge University Press, 2005. [Online]. Available: <https://books.google.dz/books?id=kFkIKRfgUpsC>



- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [13] Z. Wu and R. E. Cohen, “More accurate generalized gradient approximation for solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 23, p. 235116, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.235116.
- [14] F. Tran and P. Blaha, “Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [15] S. D. Guo, “Biaxial strain tuned thermoelectric properties in monolayer PtSe<sub>2</sub>,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 39, pp. 9366–9374, 2016, doi: 10.1039/c6tc03074b.
- [16] P. Cortona, “Self-consistently determined properties of solids without band-structure calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 16, pp. 8454–8458, Oct. 1991, doi: 10.1103/PhysRevB.44.8454.
- [17] J. C. Slater, “A Simplification of the Hartree-Fock Method,” *Phys. Rev.*, vol. 81, no. 3, pp. 385–390, 1951, doi: 10.1103/PhysRev.81.385.
- [18] M. Methfessel, M. Schilfgaard, P. Oppeneer, and J. Kübler, “Ab-initio molecular dynamics in the full-potential LMTO method: Derivation of a practical force theorem,” *Proc. of the ICPTM, 262-265 (1993)*, vol. 7, 1993, doi: 10.1142/S0217979293000573.
- [19] A. R. Williams, J. Kübler, and C. D. Gelatt, “Cohesive properties of metallic compounds: Augmented-spherical-wave calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 19, no. 12, pp. 6094–6118, 1979, doi: 10.1103/PhysRevB.19.6094.
- [20] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, “Alternative way of linearizing the augmented plane-wave method,” *Solid State Commun.*, vol. 114, no. 1, pp. 15–20, 2000, doi: 10.1016/S0038-1098(99)00577-3.
- [21] K. Schwarz, “DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k,” *J. Solid State Chem.*, vol. 176, no. 2, pp. 319–328, 2003, doi: 10.1016/S0022-4596(03)00213-5.

- [22] R. Dronskowski, S. Kikkawa, and A. Stein, *Handbook of Solid State Chemistry, 6 Volume Set*. Wiley, 2017. [Online]. Available: <https://books.google.dz/books?id=e0VBDwAAQBAJ>
- [23] G. Lahouari, “Calcul des propriétés structurales et opto-électroniques des S-C lamellaires III-VI III-VI (InSe et GaSe)” UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D’ORAN Mohamed Boudiaf. doi: 10.13140/RG.2.2.12416.43528.
- [24] E. Bringuier, “L ’ équation de transport électronique de Boltzmann dans les solides et l ’ approximation du temps de relaxation To cite this version : HAL Id : hal-02402218,” no. Paris 7, pp. 1–32, 2019.
- [25] R. Kubo, “Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 12, no. 6, pp. 570–586, Jun. 1957, doi: 10.1143/JPSJ.12.570.
- [26] R. Farris, “Ab initio study of thermoelectric properties of layered materials,” no. February, 2021.
- [27] P. C. SREEPARVATHY, “First Principles Investigation of Thermoelectric Materials,” Indian Institute of Technology Hyderabad, 2019.
- [28] M. S. Dresselhaus, “Transport Properties of Solids,” *Lect. Notes. In-Solid State Physics-Part 1*, 2001.
- [29] M. Springford, *Electrons at the Fermi Surface*. Cambridge University Press, 2011. [Online]. Available: <https://books.google.dz/books?id=wXad0xmQg2EC>
- [30] P. B. Allen, “New method for solving Boltzmann’s equation for electrons in metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 17, no. 10, p. 3725, 1978.
- [31] G. Naydenov, “First Principles Modelling of Thermoelectric Materials Genadi Antonov Naydenov,” University of York, 2019. [Online]. Available: [https://www.cmt.york.ac.uk/cmd/gan\\_thesis.pdf](https://www.cmt.york.ac.uk/cmd/gan_thesis.pdf)

# Chapitre III

Etude Théorique des  
propriétés thermoélectriques  
des alliages



## **Table des matières**

<b>III.1 Introduction</b> .....	50
<b>III.2 Détails des calculs</b> .....	51
<b>III.3 Structure cristalline et paramètres de calculs</b> .....	51
<b>III.4 Propriétés structurales</b> .....	53
<b>III.5 Propriétés électroniques</b> .....	54
<b>III.6 Les coefficients thermoélectriques</b> .....	61
<b>III.7 Figure du mérite ZT</b> .....	63
<b>III.8 Conclusion</b> .....	68
<b>Références</b> .....	69

### III.1 Introduction

De nombreux groupes de recherche se concentrent actuellement sur la recherche de nouveaux matériaux pouvant être utilisés pour des applications de conversion d'énergie. Les matériaux thermoélectriques (TE) ont la capacité de convertir directement la chaleur en énergie électrique utile selon l'effet Seebeck et de pomper la chaleur selon l'effet Peltier. Ainsi, les matériaux thermoélectriques ont reçu un intérêt mondial considérable depuis la découverte du tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en 1960 [1] qui est le matériau thermoélectrique de référence. Depuis cette première découverte, de nombreuses familles de matériaux, comme les clathrates [2], les skutterudites [3, 4] et les phases de Zintl [5], se sont avérées être des matériaux TE efficaces.

L'efficacité des matériaux TE est régie par un paramètre physique adimensionnel appelé facteur de mérite, qui est défini par la formule :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_l} \quad (\text{III.1})$$

Où  $\sigma$  représente la conductivité électrique,  $S$  le coefficient Seebeck,  $\kappa_e$  la conductivité thermique électronique,  $\kappa_l$  la conductivité thermique du réseau, et  $T$  est la température absolue.

Les performances thermoélectriques d'un matériau TE peuvent être améliorées de différentes manières, telles que la convergence des vallées de bandes électroniques [6], l'ajout d'impuretés ou la création de défauts ponctuels par alliage [7–9], et la fabrication de super-réseaux à partir de couches minces [10]. Cependant, la recherche de matériaux ayant une faible conductivité thermique, un grand coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevée représente un sérieux défi. En effet, ces paramètres sont inversement dépendants des porteurs de charge.

Nous reportons dans ce chapitre une étude détaillée sur la structure électronique et ses propriétés thermoélectriques du composé  $\text{CuTlSe}_2$ , qui est un matériau semi-métallique de Weyl possédant un système d'électrons corrélés [11]. De plus, le composé  $\text{CuTlSe}_2$  appartient à la famille des chalcopyrites à base de cuivre, qui regroupe les composés  $\text{CuGaTe}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$  et  $\text{CuAlTe}_2$ , dont les propriétés thermoélectriques sont prometteuses [12–14]. Certains groupes de chercheurs ont essayé d'améliorer les propriétés thermoélectriques des chalcopyrites en les dopant avec différents atomes de métaux de transition, comme en dopant le  $\text{CuFeS}_2$  avec

des atomes de Zn, Mn, Co, Ni et Pd [15, 16], le  $\text{CuInTe}_2$  [17] et le  $\text{CuGaTe}_2$  [18] avec de l'Argent « Ag », et le  $\text{CuGaTe}_2$  avec du manganèse « Mn » [19]. Il a également été démontré que la substitution du sodium affecte les propriétés électroniques et améliore le comportement TE des semi-conducteurs [20] et des matériaux métalliques [21]. Pour autant que nous le sachions, aucune mesure expérimentale détaillée ni étude théorique concernant le composé  $\text{CuTiSe}_2$  dopé au Na ne sont rapportées à ce jour.

Dans ce contexte, nous proposons une stratégie pour augmenter l'efficacité thermoélectrique de  $\text{CuTiSe}_2$  en lui faisant un alliage avec l'atome de Na, ce qui peut améliorer le coefficient Seebeck ( $S$ ) et probablement réduire la conductivité thermique ( $k$ ), c'est-à-dire augmenter la valeur de  $ZT$  qui quantifie la performance thermoélectrique.

### **III.2 Détails des calculs**

Dans le but d'étudier les propriétés structurales électroniques et thermoélectriques des matériaux, des calculs ab-initio du premier principe ont été effectués dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité. L'approche FP-LAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Wave*) [22, 23], telle qu'elle est incorporée dans le code WIEN2k [24], a été utilisée pour effectuer tous ces calculs. Les interactions d'échange et de corrélation ont été modélisées à l'aide de l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) [25] pour déterminer les paramètres structurels optimisés. Néanmoins, pour le calcul des propriétés électroniques, en plus de l'approximation du gradient généralisé, nous avons appliqué le potentiel de Becke-Johnson modifié de Tran et Blaha (TB-mBJ)[26]. Nous avons optimisé en premier lieu les propriétés structurales et électronique du  $\text{CuTiSe}_2$  pur, après nous avons créé une supercellule ( $1 \times 1 \times 2$ ) pour étudier les propriétés des alliages  $\text{Cu}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{TiSe}_2$  et  $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TiSe}_2$ .

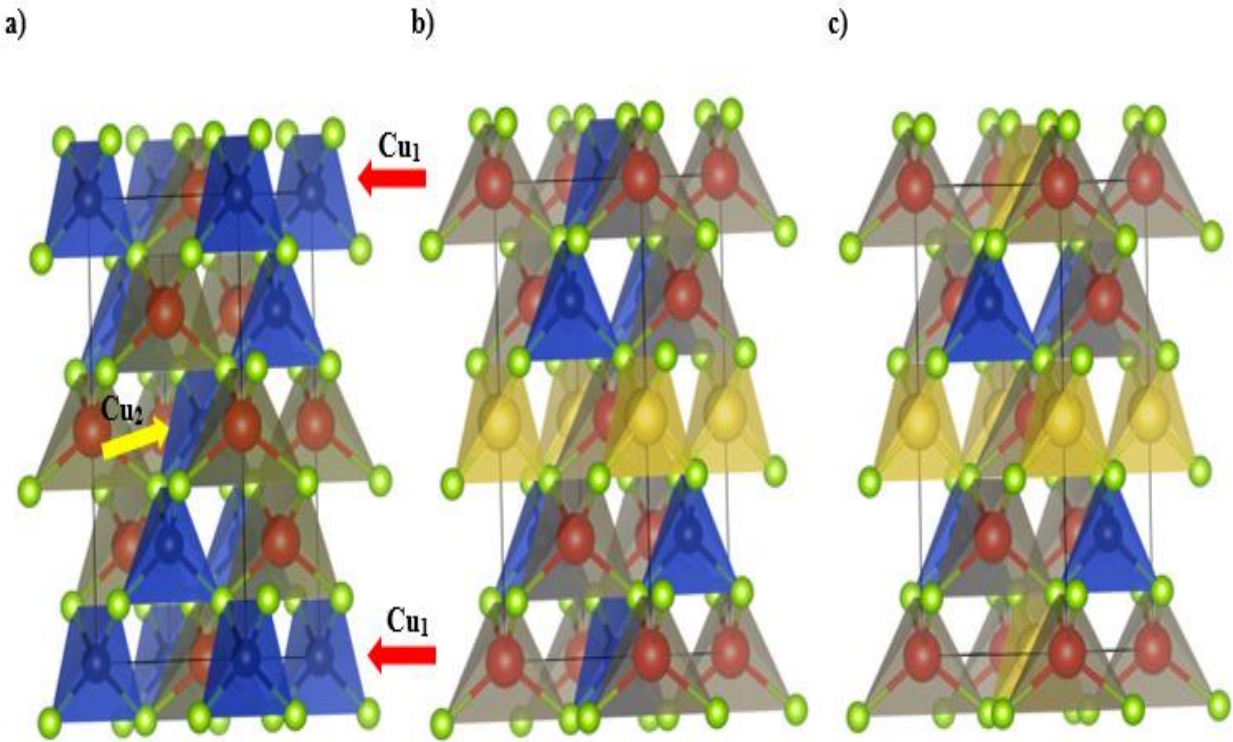
Le code Boltztrap [27], qui est une mise en œuvre de la théorie du transport de Boltzmann en utilisant le modèle à bande rigide et l'approximation du temps de diffusion constant (CSTA), a été utilisé pour calculer les paramètres thermoélectriques.

### **III.3 Structure cristalline et paramètres de calculs**

Le composé  $\text{CuTiSe}_2$  possède la structure cristalline des chalcopyrites (figure III.1), soit un système tétragonal avec un groupe d'espace  $I-42d$  ( $n^\circ 122$ )[28]. Dans cette structure, les

atomes de  $\text{Cu}$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ ),  $\text{Tl}$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$ ) et  $\text{Se}$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$ ) prennent respectivement les positions de Wyckoff  $4a$  ( $0, 0, 0$ ),  $4b$  ( $0, 0, 1/2$ ) et  $8d$  ( $0, 2/3, 1/4, 1/8$ ).

Pour modéliser la structure cristalline des composés  $\text{Cu}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{TlSe}_2$ ,  $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TlSe}_2$ , nous avons remplacé un/deux atomes de  $\text{Cu}$  dans la supercellule par un/deux atomes de  $\text{Na}$  ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ), comme le montre la figure (III.1), panneaux **b** et **c**.



**Figure III.1:** Structures cristallines de (a)  $\text{CuTlSe}_2$ , (b)  $\text{Cu}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{TlSe}_2$  (lorsque  $\text{Cu}_1$  est remplacé), et (c)  $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TlSe}_2$  (lorsque  $\text{Cu}_1$  et  $\text{Cu}_2$  sont remplacés).  $\text{Cu}$  (●),  $\text{Tl}$  (●),  $\text{Se}$  (●),  $\text{Na}$  (●).

Certains paramètres de convergence doivent être définis avec rigueur pour un calcul plus précis, à savoir : le  $R_{MT}^{\min} K_{max}$  ; où  $R_{MT}^{\min}$  est le plus petit rayon de la sphère muffin-tin et le  $K_{max}$  est le plus grand vecteur d'onde ; la limite du moment angulaire ( $\ell_{max}$ ), les rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) et le nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin irréductible (ZBI). Dans le cadre d'une convergence optimale des calculs effectués, nous optons pour le choix suivant :  $R_{MT}^{\min} K_{max} = 8$  ;  $\ell_{max} = 10$  ;  $R_{MT}(\text{Cu}) = 2.1$  a.u.,  $R_{MT}(\text{Tl}) = 2.36$  a.u.,  $R_{MT}(\text{Se}) = 1.9$  a.u.,  $R_{MT}(\text{Na}) = 2.1$  a.u. ; et

99  $k$ -gen dans la ZBI pour le calcul des propriétés structurales et électriques tandis que 6083  $k$ -gen pour calculer les propriétés thermoélectriques.

La structure cristalline est optimisée en minimisant les forces exercées sur chaque atome avec un critère de convergence fixé à  $10^{-4}$  Ryd/Bohr. Le critère de convergence de l'énergie totale a été fixé à  $10^{-4}$  Ryd.

### III.4 Propriétés structurales

Les paramètres de réseau ( $a$  et  $c$ ) ainsi que le module de compressibilité  $B$ , et sa dérivée  $B'$  des composés  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.00, 0.25, 0.50$ ), calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume selon l'équation d'état de Murnaghan [29], sont regroupés dans le tableau 1 avec les résultats expérimentaux disponibles.

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \right] \times \left[ B' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{III.2})$$

$E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume d'équilibre,  $B_0$  et  $B'$  représentent le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation suivante :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

La dérivée du module de compressibilité  $B'$ , est donnée par la relation qui suit :

$$B' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (\text{III.4})$$

Les paramètres de réseau obtenus pour  $\text{CuTlSe}_2$  conviennent parfaitement aux résultats expérimentaux disponibles [30]. Soulignons qu'il n'y a pas de données disponibles concernant les paramètres structuraux pour les composés  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.25, 0.50$ ) dans la littérature. Le tableau III.1 montre que  $a$  et  $c$  augmentent avec le pourcentage du Sodium Na dans l'alliage  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$ , tandis que le module de compressibilité diminue avec l'augmentation du concentration. Cela est dû principalement à l'augmentation du rayon atomique du Sodium.



**Tableau III.1 :** Les paramètres de réseau calculés ( $a$  et  $c$ , en Å), le module de compressibilité ( $B$ , en GPa) et sa dérivée ( $B'$ ), ainsi que l'énergie de formation ( $E_f$ , en kJ/mol)

	$a$	$c$	$B$	$B'$	$E_f$
<b>CuTlSe<sub>2</sub></b>	5.829	11.90	56.95	5.04	-313.58
<b>Expt.</b>	5.83 [30]	11.60 [30]			-294.4 [31]
<b>Cu<sub>0.75</sub>Na<sub>0.25</sub>TlSe<sub>2</sub></b>	5.851	12.343	48.87	5.13	-284.63
<b>Cu<sub>0.50</sub>Na<sub>0.50</sub>TlSe<sub>2</sub></b>	5.925	12.100	41.29	5.21	-256.62

Dans le but de vérifier la stabilité thermodynamique des alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  l'énergie de formation  $E_f$  par atome est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E_f(\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2) = \frac{1}{N} (E_T(\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2) - [(1-x)E_{\text{Cu}} + xE_{\text{Na}} + E_{\text{Tl}} + 2E_{\text{Se}}]) \quad (\text{III.5})$$

Avec  $E_T$  est l'énergie totale des alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$ ,  $N$  est le nombre d'atomes,  $E_{\text{Cu}}$ ,  $E_{\text{Na}}$ ,  $E_{\text{Tl}}$  et  $E_{\text{Se}}$  sont les énergies des atomes de Cu (cubique, Pm3m), Tl (cubique, Fm3m), Na (cubique, I43m), et Se (cubique, Pm3m), respectivement, dans leurs état solide. Les énergies de formation calculées pour tous les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  considérés sont négatives comme le montre le tableau III.1, ce qui atteste leur stabilité thermodynamique. On peut constater que la valeur de  $E_f$  calculée pour le composé  $\text{CuTlSe}_2$  concorde bien avec celle évaluée par Kumar et al [31].

### III.5 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques concernent le comportement des électrons qui peuvent exister à certains niveaux électroniques quantifiés. La structure de bande traduit la variation de l'énergie en fonction des points de haute symétrie des composés. Afin de déterminer la nature de la structure de bande électronique, l'axe d'énergie est déplacé d'une quantité égale à l'énergie de Fermi ( $E_F$ ). Dans notre cas l'énergie de dispersion est calculée en utilisant les approximations GGA-WC et la TB-mBJ en introduisant le couplage spin-orbite (SOC).

### Chapitre III : Etude théorique des propriétés thermoélectriques des alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$

La structure de bande de GGA-WC révèle que  $\text{CuTlSe}_2$  a un caractère métallique, tandis que celle de la TB-mBJ en introduisant le couplage spin-orbite (SOC) (Figure III.2) montre un caractère semi-métallique, ce qui est cohérent avec les travaux de Ruan et al [11]. Cependant, les alliages  $\text{Cu}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{TlSe}_2$  et  $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TlSe}_2$  s'avèrent être des semi-conducteurs avec une bande interdite étroite directe au point ( $\Gamma - \Gamma$ ) comme le montrent les figures (III.3) et (III.4). Les valeurs des énergies de gap sont représentées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2** : Les valeurs des énergies de gap  $E_g$  (eV) des composés  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.00, 0.25$  et  $0.50$ ) par les différentes approximations.

Approximations Matériaux	$E_g(\text{eV})$			
	GGA-WC	TB-mBJ	TB-mBJ+SOC	Expt
$\text{CuTlSe}_2$	metallique	0	0	0[11]
$\text{Cu}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{TlSe}_2$	0.06	0.17	0.17	/
$\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TlSe}_2$	0.15	0.35	0.35	/

L'introduction du couplage spin-orbite n'affecte pas les valeurs de la bande interdite des alliages considérés. La transition du caractère semi-métallique à la nature semi-conductrice après la substitution par Na résulte du déplacement du minimum de la bande de conduction (MBC) vers une énergie plus élevée. Le tableau III.2 montre que la valeur de la bande interdite augmente avec l'augmentation de la concentration en Na dans les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$ . Cette augmentation peut être principalement due au changement des états de valence et à la différence d'électronégativité [32] entre les atomes de Cu (1.9) et de Na (0.93).

La masse effective des électrons ( $m_e^*$ ) au MBC et la masse effective des trous ( $m_t^*$ ) au maximum de la bande de valence (MBV) pour les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ont été calculées au moyen de l'équation suivante :

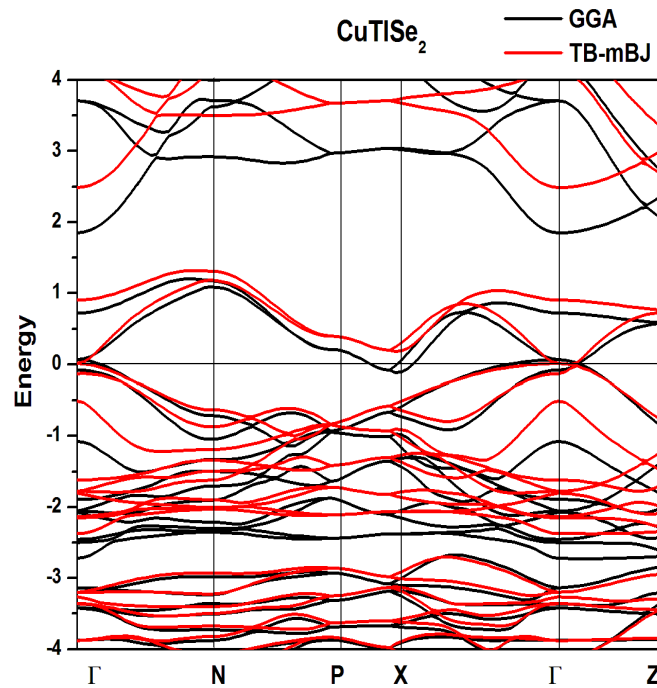
$$m^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (\text{III.6})$$

Où la fonction continue  $E(k)$  a été obtenue en ajustant les énergies  $E$  aux limites des bandes  $k$  de la fonction parabolique, et  $\hbar$  est la constante de Planck réduite [33].

**Tableau III.3** : Les valeurs des masses effectives  $m^*$ (en  $m_0$ ) calculées des électrons  $m_e^*$ et des trous  $m_t^*$  pour les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.00, 0.25$  et  $0.50$ ).

	$m_e^*$	$m_t^*$
<b>CuTlSe<sub>2</sub></b>	0.07	0.41
<b>Cu<sub>0.75</sub>Na<sub>0.25</sub>TlSe<sub>2</sub></b>	0.06	0.67
<b>Cu<sub>0.50</sub>Na<sub>0.50</sub>TlSe<sub>2</sub></b>	0.05	0.85

Du tableau **III.3**, il découle que la masse effective de l'électron est plus petite que celle du trou pour les alliages  $\text{CuTlSe}_2$ . Cela peut être attribué au fait que le minimum de la bande de conduction est plus dispersif que le maximum de la bande de valence. La masse effective des trous augmente avec l'augmentation de la composition en Na dans les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$ , tandis que la masse effective des électrons est légèrement modifiée, ce qui est dû au fait que les pentes des MBC restent pratiquement inchangées (voir Figures. **III.(2-4)**).



**Figure III.2** : Structure de bande calculée du  $\text{CuTlSe}_2$ .

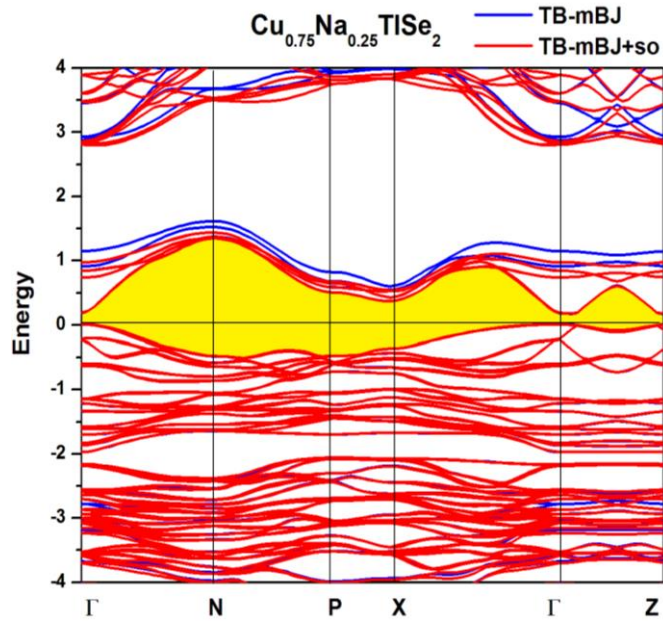


Figure III.3 : Structure de bande calculée de l'alliage  $\text{Cu}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{TlSe}_2$ .

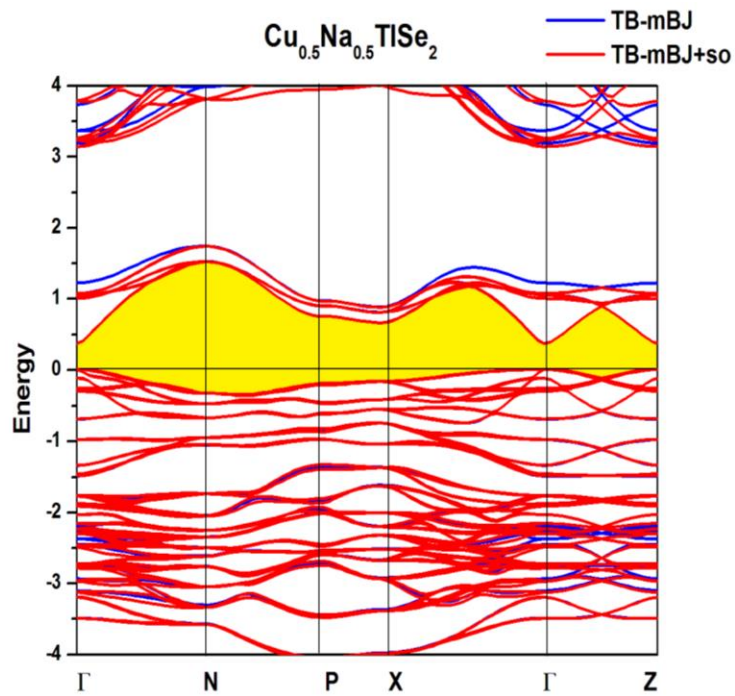
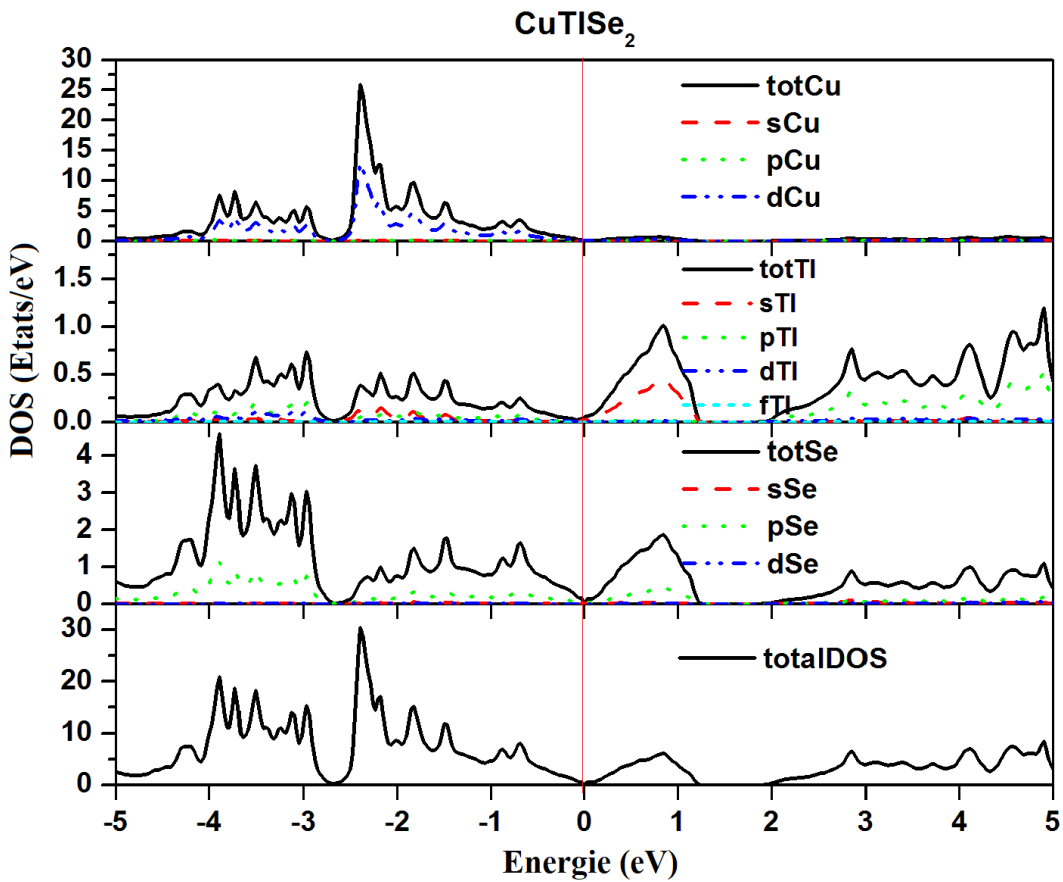


Figure III.4 : Structure de bande calculée de l'alliage  $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TlSe}_2$ .

La compréhension de la structure électronique des matériaux  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.00, 0.25$  et  $0.50$ ) exige le calcul de la densité d'états (DOS). La figure (III.5) illustre les DOS calculés en utilisant l'approximation TB-mBJ. On constate sur cette figure que la bande de

valence proche du niveau de Fermi du matériau  $\text{CuTlSe}_2$  provient principalement des états  $3d\text{-Cu}$  hybridés avec les états  $4p\text{-Se}$  et  $6p\text{-Tl}$ , et que la bande de conduction proche du niveau de Fermi est dominée par les états  $6s\text{-Tl}$  hybridés avec les états  $4p\text{-Se}$  et  $3d\text{-Cu}$ . Lorsque le cuivre est remplacé par le sodium, nous remarquons l'apparition de nouveaux états dans la MBV dus aux états  $2p$  du  $\text{Na}$ , et les états de conduction dans la gamme d'énergie 0-1.3 eV, formés principalement par les états  $6s\text{-Tl}$  et  $4p\text{-Se}$ , sont poussés vers une énergie plus élevée. Par conséquent, le  $\text{Cu}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{TlSe}_2$  et  $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TlSe}_2$  ont un caractère semi-conducteur avec une énergie de gap d'environ 0.17 eV et 0.35 eV, respectivement.



*Figure III.5a : Densité d'états du  $\text{CuTlSe}_2$ .*

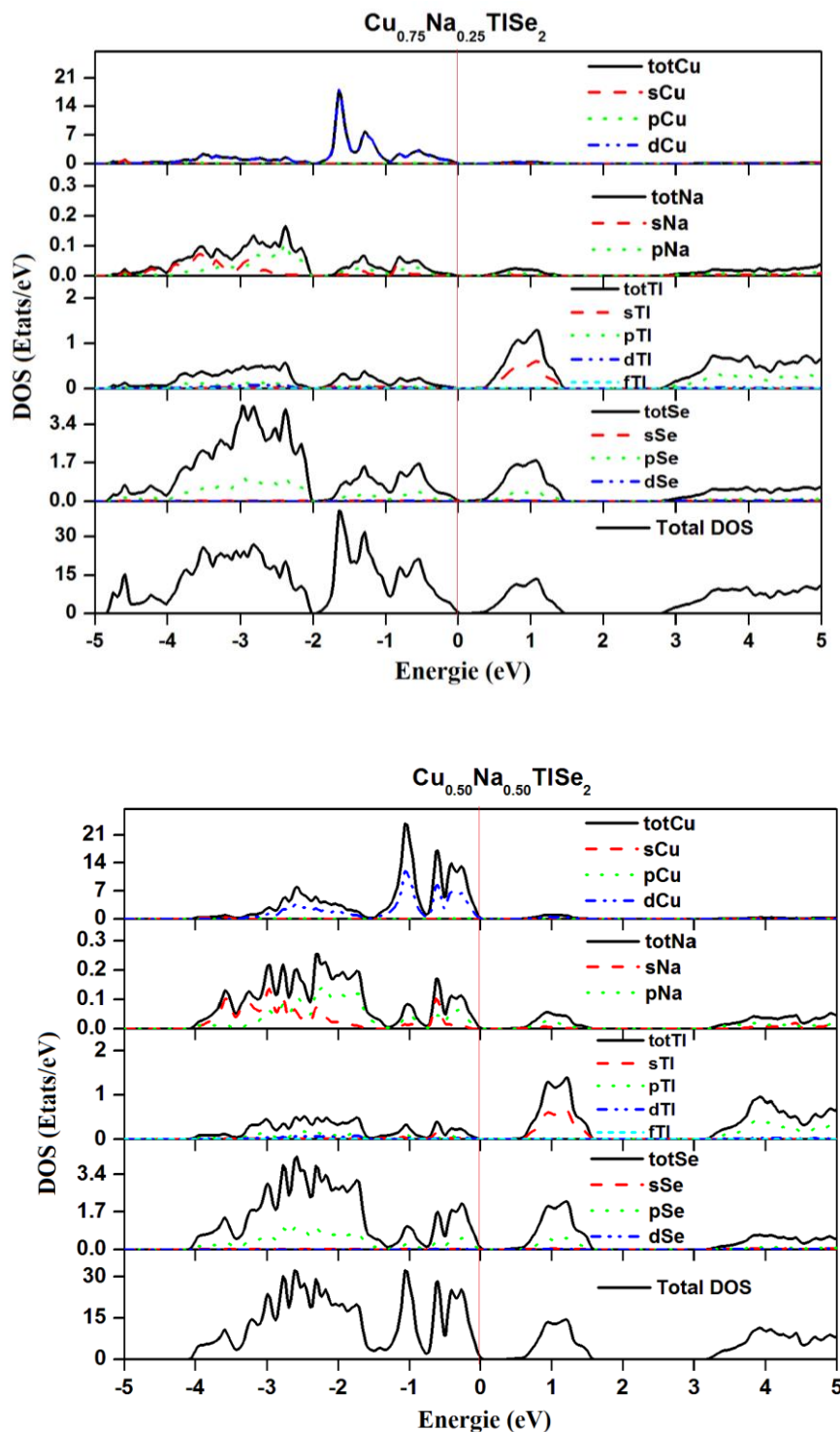


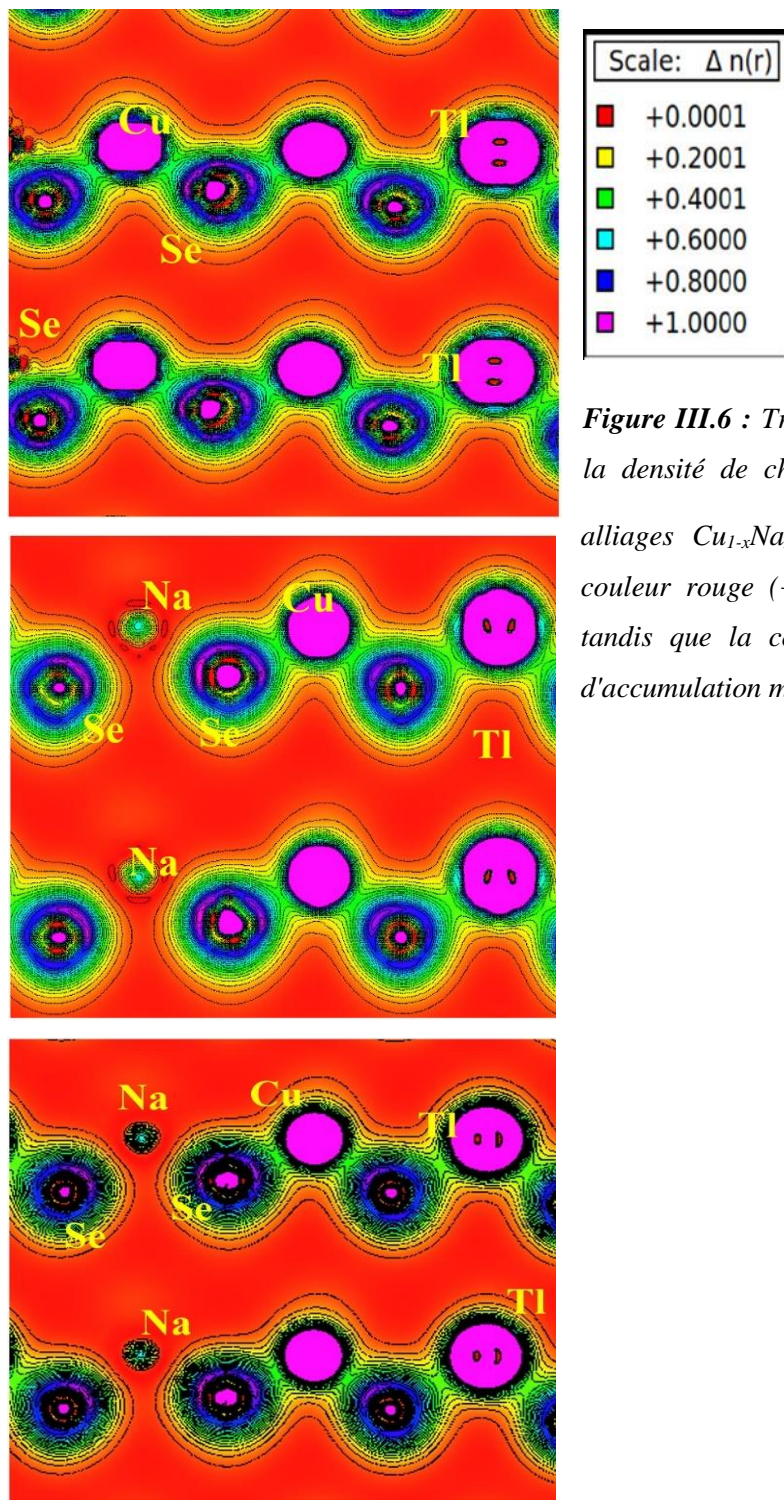
Figure III.5b : Densité d'états des alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.25$  et  $0.50$ ).

En vue d'une meilleure compréhension de la distribution des charges dans les différents matériaux étudiés, la distribution des charges électroniques a été calculée selon le plan (112), qui



### Chapitre III : Etude théorique des propriétés thermoélectriques des alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$

couvre tous les atomes constituants. La figure (III.6) illustre la distribution de la densité de charge des matériaux  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.00, 0.25$  et  $0.50$ ).



*Figure III.6 : Tracés des contours de la distribution de la densité de charge en échelle de couleur pour les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.00, 0.25$  et  $0.50$ ). La couleur rouge (+0,0) représente l'absence de charge, tandis que la couleur rose (+1,0) représente le site d'accumulation maximale de la charge.*

La figure **III.6 (a)** montre que dans le  $\text{CuTlSe}_2$ , la charge est partagée entre les cations (Cu, Tl) et les anions Se, ce qui prouve la formation d'une liaison covalente entre eux. Lorsque le Na remplace l'atome de Cu, une forte accumulation de charge se produit à proximité de l'anion, causée par le transfert d'électrons de l'atome de Na à l'atome de Se (Figures **III.6 (b)** et **III.6 (c)**), et comme il existe une grande différence d'électronégativité entre Na et Se, qui est d'environ 1.62, une liaison ionique Na-Se est formée. La transition métal-semiconducteur dans l'alliage  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  provient de cette nouvelle liaison ionique Na-Se. En augmentant la concentration de Na, des liaisons ioniques plus fortes sont formées (Figure **III.6 (c)**) et donc la valeur de la bande interdite est augmentée.

### **III.6 Les coefficients thermoélectriques**

La détermination des propriétés thermoélectriques des matériaux est cruciale pour la conception des dispositifs. Pour les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$ , les coefficients de transport thermoélectrique en fonction de la température ont été calculés à l'aide de la théorie semi-classique du transport de Boltzmann. La figure (**III.7**) illustre la variation du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique, de la conductivité thermique électronique et du facteur de puissance en fonction du potentiel chimique aux températures : 300 K, 600 K et 800 K pour les composés  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$ .

La figure **III.7(a)** montre que la valeur du coefficient Seebeck au niveau de Fermi est de  $-19.27 \mu\text{V/K}$  pour  $\text{CuTlSe}_2$ ,  $148.84 \mu\text{V/K}$  pour  $\text{Cu}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{TlSe}_2$ , et  $180.77 \mu\text{V/K}$  pour  $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TlSe}_2$ . Sachant que la valeur du coefficient Seebeck est négative pour les matériaux dopés  $n$  et positive pour les matériaux dopés  $p$ , nous concluons que  $\text{CuTlSe}_2$  est un matériau de type  $n$  avec des électrons en tant que porteurs de charge majoritaires. En revanche, les alliages  $\text{Cu}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{TlSe}_2$  et  $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TlSe}_2$  sont des matériaux de type  $p$ , indiquant que la majorité des porteurs de charge sont des trous. De ce fait, l'alliage de  $\text{CuTlSe}_2$  avec le Na mène à une transition du type  $n$  au type  $p$  qui peut être expliquée par le déplacement du niveau de Fermi vers la limite de la bande de valence pour les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  (Figures **III.(2-4)**).

Comme le coefficient Seebeck est proportionnel à la masse effective [34],

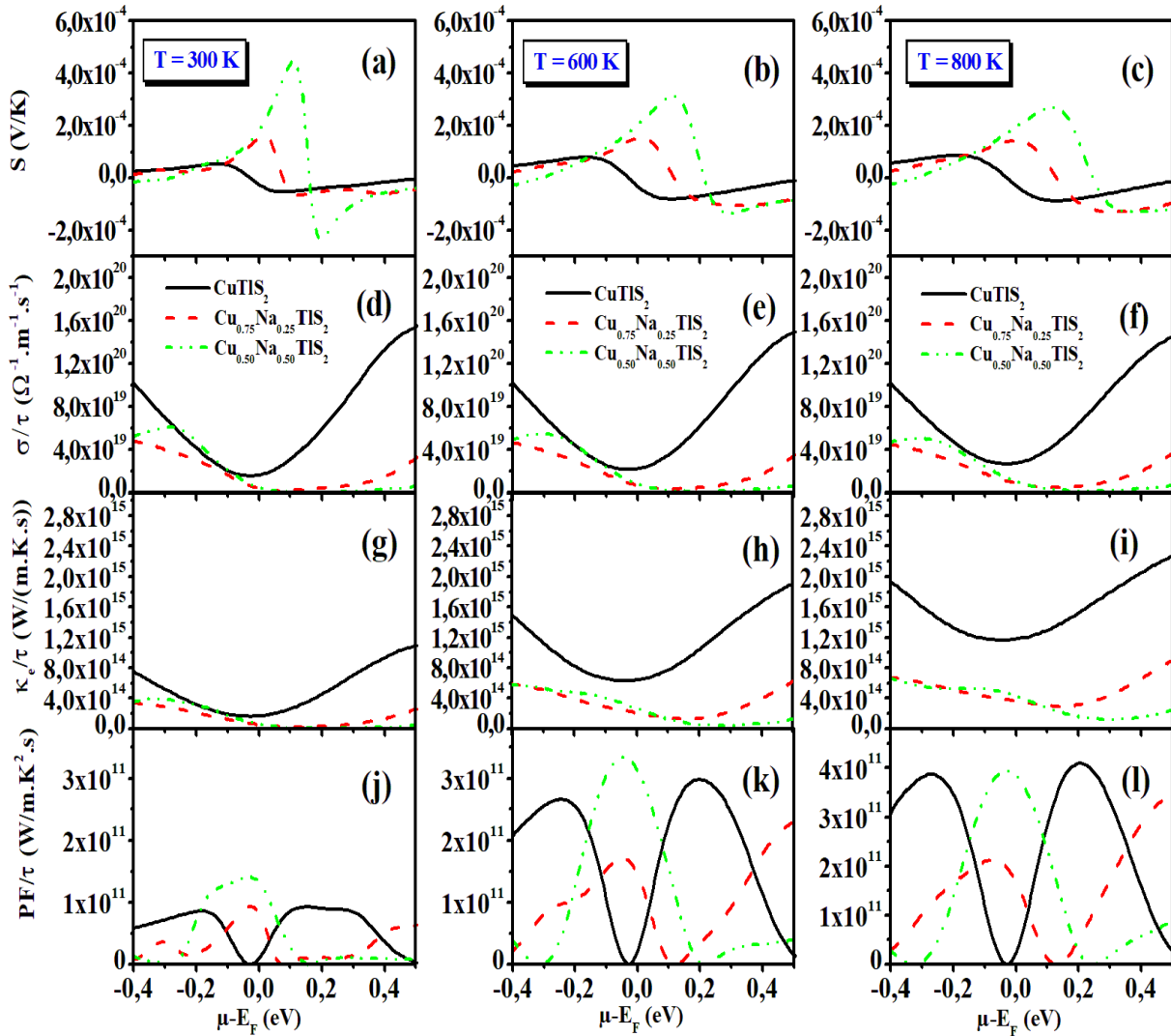


$$S = \frac{8\pi k_B T}{3eh} m^* \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (\text{III.7})$$

l'augmentation de  $S$  avec l'augmentation de la composition en Na peut être due à l'aplatissement du maximum de la bande de valence (MBV) pour l'alliage  $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TlSe}_2$ , impliquant une masse effective de trous ( $m_t^*$ ) plus élevée (Tableau **III.3**). Cette augmentation peut également être attribuée à un accroissement du DOS près du niveau de Fermi en fonction du taux d'atomes de Na (voir Figure **III.5b**). Par ailleurs, on observe également que la valeur du coefficient Seebeck diminue avec l'augmentation de la température.

La figure **III.7** (d, e et f) indique que la conductivité électrique diminue avec l'augmentation de la concentration en Na dans les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  et elle est peu affectée par la température. Ce comportement peut être expliqué par le renforcement du caractère ionique avec l'augmentation de la concentration en Na due à l'augmentation des liaisons ioniques Na-Se. La conductivité thermique électronique ( $k_e$ ) est liée à la conductivité électrique ( $\sigma$ ) par la relation de Wiedemann-Franz  $k_e = L\sigma T$ , où  $L$  est le nombre de Lorenz, par conséquent  $k_e$  évoluera dans le même sens que  $\sigma$  en fonction de la température ( $T$ ) et du taux de Na.

La Figure **III.7** (j, k, l) illustre la variation du facteur de puissance ( $FP$ ) en fonction du potentiel chimique aux températures absolues de 300 K, 600 K et 800 K pour les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$ . Il apparaît sur cette figure que le  $\text{CuTlSe}_2$  a une valeur maximale de  $FP$  dans le type  $n$  alors que les deux alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.25, 0.50$ ) ont un pic plus élevé dans le type  $p$  à température ambiante. De même, la valeur de  $FP$  est maximale pour le type  $n$  dans le cas de  $\text{CuTlSe}_2$  et  $\text{Cu}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{TlSe}_2$  à haute température.



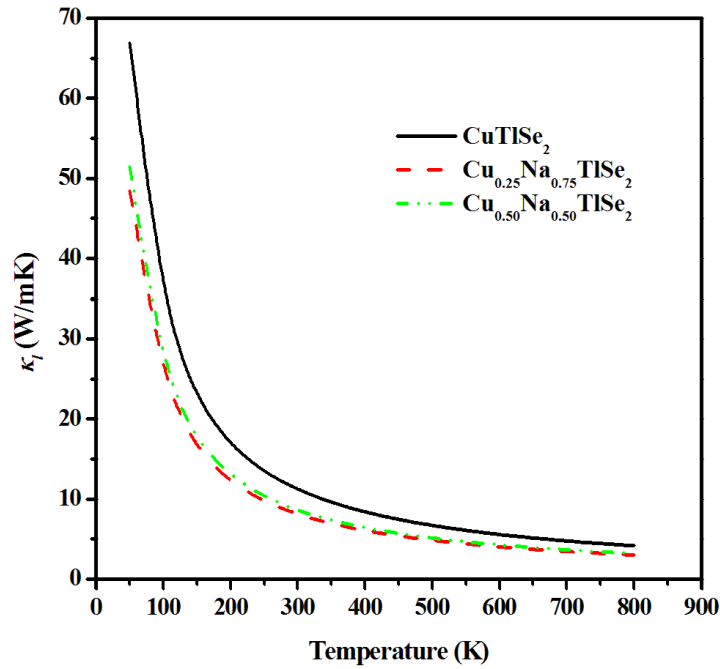
**Figure III.7 :** Le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique électronique et le facteur de puissance des alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TiSe}_2$  ( $x = 0.00, 0.25$  et  $0.50$ ) aux températures absolues de 300 K, 600 K et 800 K.

### III.7 Figure du mérite ZT

Comme indiqué dans l'introduction, la détermination du facteur de mérite  $ZT$  nécessite une évaluation de la conductivité thermique totale ( $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ ), et comme le code Boltztrap ne donne que la conductivité thermique électronique ( $\kappa_e$ ), nous avons calculé la conductivité thermique du réseau ( $\kappa_l$ ) en utilisant la formule du modèle de Slack [35]:

$$\kappa_l = A \cdot \frac{\bar{M}\theta_D^3\delta}{\gamma^2 T n^{2/3}} \quad (\text{III.8})$$

où  $\bar{M}$  correspond à la masse atomique moyenne de tous les atomes constitutifs,  $A$  est une constante dont la formule est [36]  $A = \frac{2.43 \cdot 10^{-8}}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}}$  ;  $\delta$  est le volume atomique moyen à la puissance (1/3);  $T$  est la température absolue,  $n$  est le nombre d'atomes dans la cellule primitive,  $\gamma$  est le paramètre de Grüneisen, et  $\theta_D$  est la température de Debye.  $\gamma$  et  $\theta_D$  peuvent être estimés grâce au modèle de Debye quasi-harmonique intégré dans le programme GIBBS2 [37]. La conductivité thermique du réseau estimée pour les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TiSe}_2$  est illustrée dans la figure III.8.

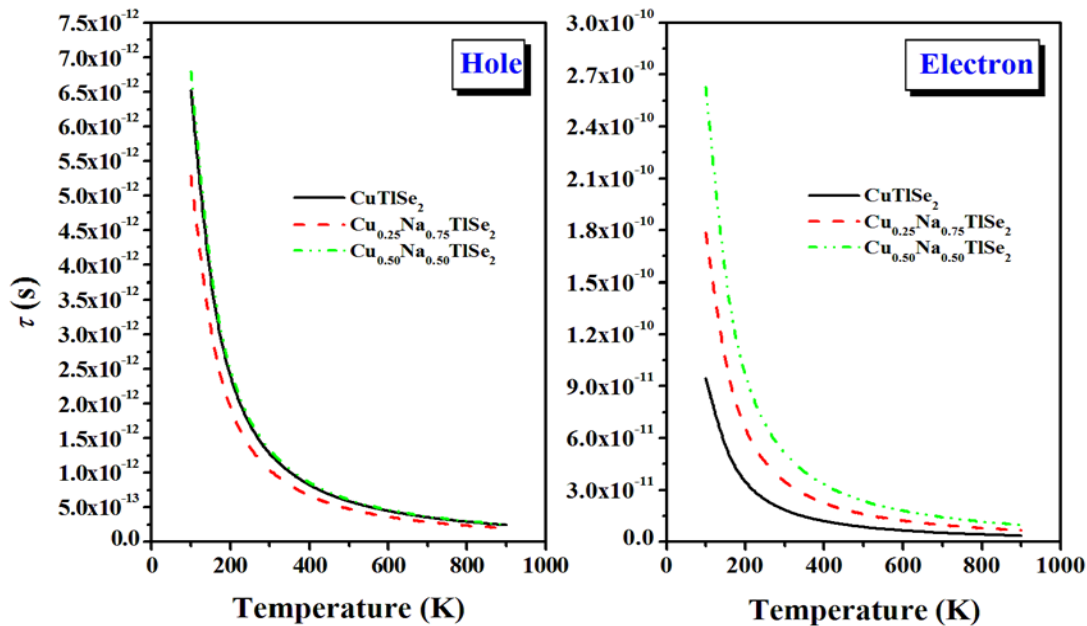


**Figure III.8 :** La conductivité thermique du réseau  $\kappa_l$  estimée pour les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TiSe}_2$  ( $x = 0.00, 0.25$  et  $0.50$ ).

D'autre part, le temps de relaxation  $\tau$  est en revanche estimé par la théorie du potentiel de déformation (DP) [38] dans laquelle le couplage des modes de phonons acoustiques avec les porteurs libres est considéré. Selon la théorie DP,  $\tau$  est donné par :

$$\tau = \frac{2\sqrt{2}\pi\hbar^4 C_{ii}}{3(m^*k_B T)^{3/2} E^2} \quad (\text{III.9})$$

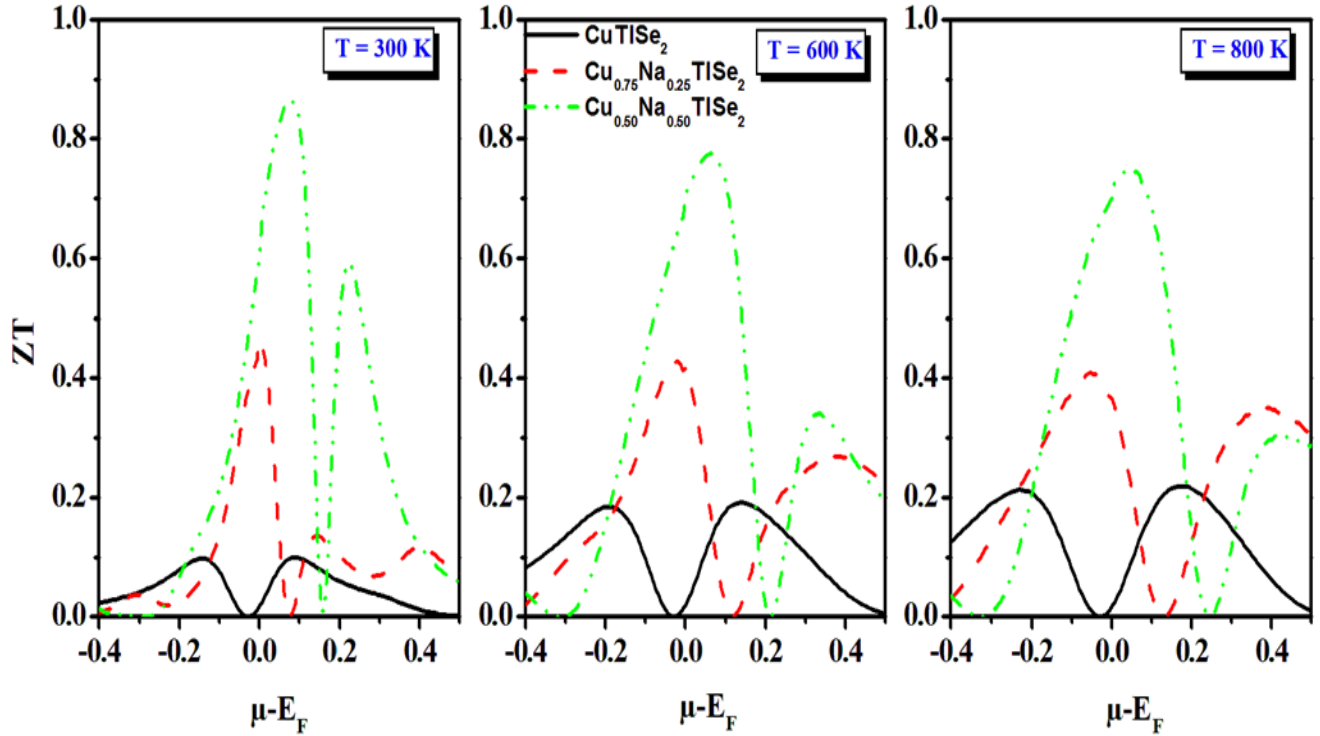
Où  $\hbar$ ,  $m^*$ ,  $C_{ii}$ ,  $T$ ,  $k_B$ , et  $E$  sont respectivement la constante de Planck réduite, la masse effective (masse du trou ( $m_i^*$ ) pour le type  $p$  ou masse de l'électron ( $m_e^*$ ) pour le type  $n$ ), les constantes élastiques, la température absolue, la constante de Boltzmann et la constante de déformation du potentiel du MBC pour l'électron ou du MBV pour le trou. Les temps de relaxation électron/trou ( $\tau$ ) obtenus pour les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  sont présentés dans la Figure III.9. On peut affirmer que la dépendance de  $\tau$  par rapport à la température est quasiment la même dans les trois alliages (voir Figure III.9) ; elle diminue lorsque la température augmente. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la vitesse thermique des électrons augmente quand la température augmente, donc les collisions entre électrons deviennent plus importantes, et alors l'amplitude de vibration des atomes autour de leurs positions d'équilibre augmente.



**Figure III.9 :** Le temps de relaxation des trous/électrons calculé pour les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.00, 0.25$  et  $0.50$ ).

Les valeurs calculées de la figure de mérite  $ZT$  tenant compte des conductivités thermiques électroniques et du réseau pour les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  aux températures absolues de 300 K, 600 K et 800 K sont présentées dans la figure (III.10). À température ambiante, le  $ZT$  maximum est d'environ 0.09 et 0.10 pour le  $\text{CuTlSe}_2$  pour le type  $p$  et le type  $n$ . Lorsqu'une partie des atomes de  $\text{Cu}$  est remplacée par des atomes de  $\text{Na}$ , la valeur de  $ZT$  augmente pour atteindre un maximum d'environ 0.46 et 0.87 pour le  $\text{Cu}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{TlSe}_2$  de type  $p$  et le  $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TlSe}_2$  de

type  $n$ , respectivement. Les valeurs maximales de  $ZT$  mentionnées précédemment, correspondent à des concentrations de porteurs d'environ  $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , respectivement. En augmentant la température, les valeurs de  $ZT_{max}$  diminuent progressivement.



**Figure III.10 :** Figure de mérite aux températures absolues de 300 K, 600 K et 800 K pour les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.00, 0.25$  et  $0.50$ ).

A partir des valeurs de  $ZT$  obtenues nous avons estimé le rendement de conversion thermoélectrique maximum de ces matériaux définie comme suit :

$$\eta_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + \overline{ZT}} - 1}{\sqrt{1 + \overline{ZT}} + (T_C/T_H)} \quad \text{(III.10)}$$

Où  $T_H$  et  $T_C$  sont respectivement les températures côté chaud et côté froid (Figure III.11), et  $\overline{ZT}$  est la valeur moyenne du facteur de mérite. La figure III.11 représente la variation de  $\eta_{max}$  en fonction de la différence de température  $\Delta T$  pour les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.00, 0.25$  et  $0.50$ ).

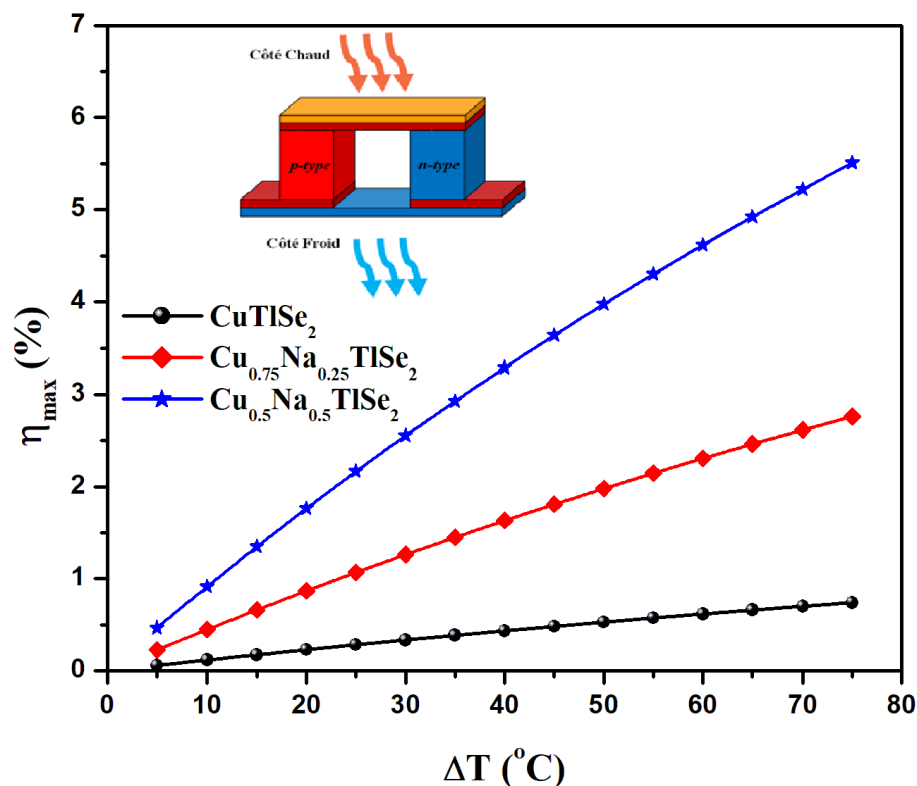


Figure III.11 : Variation de  $\eta_{max}$  en fonction de la différence de température  $\Delta T$  pour les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.00, 0.25$  et  $0.50$ ).

De cette figure, Il est bien remarqué que le composé  $\text{CuTlSe}_2$  représente un faible rendement même pour un  $\Delta T = 75$  °C. Par contre, lorsque 25% des atomes de  $\text{Cu}$  sont remplacée par des atomes de  $\text{Na}$ , la valeur de rendement maximal augmente pour atteindre une valeur d'environ 2.76 % à  $\Delta T = 75$  °C. En plus cette valeur  $\eta_{max}$  est augmenté pour atteindre une valeur maximale d'environ 5.5 % dans le cas de l'alliage  $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TlSe}_2$ .

### III.8 Conclusion

Les paramètres structuraux à l'équilibre, la structure électronique et les propriétés thermoélectriques du  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.00, 0.25$  et  $0.50$ ) ont été abordés à l'aide des calculs de premiers principes fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La structure de bande calculée par l'approximation TB-mBJ montre que le composé  $\text{CuTlSe}_2$  est un matériau semi-métallique et il subit une transition métal-semiconducteur lorsque le  $\text{Cu}$  est substitué par des atomes de  $\text{Na}$ . Ainsi, une bande interdite directe est observée pour les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.25$  et  $0.50$ ). L'énergie de cette bande interdite augmente avec le taux de concentration de  $\text{Na}$ , de  $0.17$  eV pour  $\text{Cu}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{TlSe}_2$  à  $0.35$  eV pour  $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TlSe}_2$ . Ce comportement est dû à la formation de nouvelles liaisons ionique  $\text{Na-Se}$  dans les alliages  $\text{Cu}_{1-x}\text{Na}_x\text{TlSe}_2$  ( $x = 0.25$  et  $0.50$ ).

De plus, l'effet de l'alliage de  $\text{CuTlSe}_2$  avec  $\text{Na}$  sur les coefficients thermoélectriques a été étudié de façon détaillée. Les résultats montrent que  $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TlSe}_2$  a le meilleur coefficient Seebeck et facteur de puissance, ce qui conduit à un ZT plus élevé d'environ  $0.87$  à température ambiante. Par conséquent, la substitution de  $\text{Na}$  améliore les propriétés thermoélectriques de  $\text{CuTlSe}_2$ , ce qui en fait un composé prometteur pour la production d'énergie.

#### Références

- [1] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas, “The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration,” *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 5, no. 11, pp. 386–390, 1954, doi: 10.1088/0508-3443/5/11/303.
- [2] J. A. Dolyniuk, B. Owens-Baird, J. Wang, J. V. Zaikina, and K. Kovnir, “Clathrate thermoelectrics,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 108, pp. 1–46, 2016, doi: 10.1016/j.mser.2016.08.001.
- [3] M. Rull-Bravo, A. Moure, J. F. Fernández, and M. Martín-González, “Skutterudites as thermoelectric materials: revisited,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 52, pp. 41653–41667, 2015, doi: 10.1039/C5RA03942H.
- [4] G. Rogl *et al.*, “Multifilled nanocrystalline p-type didymium - Skutterudites with  $ZT > 1.2$ ,” *Intermetallics*, vol. 18, no. 12, pp. 2435–2444, 2010, doi: 10.1016/j.intermet.2010.08.041.
- [5] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, and G. Jeffrey Snyder, “Zintl phases for thermoelectric devices,” *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, no. 21, pp. 2099–2107, 2007, doi: 10.1039/b702266b.
- [6] A. Banik, U. S. Shenoy, S. Anand, U. V. Waghmare, and K. Biswas, “Mg alloying in SnTe facilitates valence band convergence and optimizes thermoelectric properties,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 581–587, 2015, doi: 10.1021/cm504112m.
- [7] R. He *et al.*, “Achieving high power factor and output power density in p-type half-Heuslers  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ ,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 113, no. 48, pp. 13576–13581, 2016, doi: 10.1073/pnas.1617663113.
- [8] P. Carruthers, “Theory of Thermal Conductivity of Solids at Low Temperatures,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 33, no. 1, pp. 92–138, Jan. 1961, doi: 10.1103/RevModPhys.33.92.
- [9] D. E. Si Mohammed, T. Seddik, M. Batouche, O. Merabiha, and A. Zanoun, “Improvement of electronic and thermoelectric properties of the metallic LaS by sodium substitution: From first-principles calculations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 9, 2018, doi: 10.1063/1.5011466.



- [10] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit," *Nature*, vol. 413, no. 6856, pp. 597–602, 2001, doi: 10.1038/35098012.
- [11] J. Ruan *et al.*, "Ideal Weyl Semimetals in the Chalcopyrites  $\text{CuTiSe}_2$ ,  $\text{AgTlTe}_2$ ,  $\text{AuTlTe}_2$ , and  $\text{ZnPbAs}_2$ ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, no. 22, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1103/PhysRevLett.116.226801.
- [12] V. Kumar Gudelli, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, and N. E. Christensen, "Thermoelectric properties of chalcopyrite type  $\text{CuGaTe}_2$  and chalcostibite  $\text{CuSbS}_2$ ," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 22, 2013, doi: 10.1063/1.4842095.
- [13] T. Plirdpring *et al.*, "Chalcopyrite  $\text{CuGaTe}_2$ : A high-efficiency bulk thermoelectric material," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 27, pp. 3622–3626, 2012, doi: 10.1002/adma.201200732.
- [14] R. Liu, L. Xi, H. Liu, X. Shi, R. Liu, and L. Chen, "Ternary compound  $\text{CuInTe}_2$ : A promising thermoelectric material with diamond-like structure," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 32, pp. 3818–3820, 2012, doi: 10.1039/c2cc30318c.
- [15] D. Berthebaud, O. I. Lebedev, and A. Maignan, "Thermoelectric properties of n-type cobalt doped chalcopyrite  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeS}_2$  and p-type eskebornite  $\text{CuFeSe}_2$ ," *J. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 68–74, 2015, doi: 10.1016/j.jmat.2015.03.007.
- [16] J. Simon, G. Guélou, B. Srinivasan, D. Berthebaud, T. Mori, and A. Maignan, "Exploring the thermoelectric behavior of spark plasma sintered  $\text{Fe}_{7-x}\text{Co}_x\text{S}_8$  compounds," *J. Alloys Compd.*, vol. 819, p. 152999, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152999.
- [17] J. Navratil *et al.*, "Thermoelectric and Transport Properties of n-type Palladium-Doped Chalcopyrite  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$  Compounds," *J. Electron. Mater.*, vol. 48, no. 4, pp. 1795–1804, 2019, doi: 10.1007/s11664-018-06866-0.
- [18] Z. Xia, G. Wang, X. Zhou, and W. Wen, "Substitution defect enhancing thermoelectric properties in  $\text{CuInTe}_2$ ," *Mater. Res. Bull.*, vol. 101, pp. 184–189, 2018, doi: 10.1016/j.materresbull.2018.01.029.

- [19] F. Ahmed, N. Tsujii, and T. Mori, “Thermoelectric properties of  $\text{CuGa}_{1-x}\text{MnxTe}_2$ : power factor enhancement by incorporation of magnetic ions,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 16, pp. 7545–7554, 2017, doi: 10.1039/c6ta11120c.
- [20] P. F. P. Poudeu, J. D’Angelo, A. D. Downey, J. L. Short, T. P. Hogan, and M. G. Kanatzidis, “High thermoelectric figure of merit and nanostructuring in bulk p-type  $\text{Na}_{1-x}\text{PbmSbyTe}_{m+2}$ ,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 45, no. 23, pp. 3835–3839, 2006, doi: 10.1002/anie.200600865.
- [21] M. Moutassem *et al.*, “Metal to semiconductor transition and figure of merit enhancement of  $\text{Li}_2\text{CuAs}$  compound by Na substitution,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 3, 2022, doi: 10.1007/s12034-022-02695-4.
- [22] and W. K. P. Hohenberg, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3 8, pp. B864–B871, 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [23] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, and K. Schwarz, “An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties: Wien2K User’s Guide,” *Techn. Univ. Wien*, no. January, 2008.
- [25] Z. Wu and R. E. Cohen, “More accurate generalized gradient approximation for solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 23, p. 235116, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.235116.
- [26] F. Tran and P. Blaha, “Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [27] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, “BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 175, no. 1, pp. 67–71, 2006, doi: 10.1016/j.cpc.2006.03.007.
- [28] Y. L. Gao and Y. J. Dong, “Density function theory of elastic and thermal properties for  $\text{CuTlS}_2$  crystal,” *Chalcogenide Lett.*, vol. 15, no. 3, pp. 157–163, 2018.

- [29] F. Birch, “Elasticity and constitution of the Earth’s interior,” *Elastic Prop. Equations State*, vol. 5, no. 2, pp. 31–90, 2011, doi: 10.1029/sp026p0031.
- [30] D. Singh, “Electronic Transport in Old and New Thermoelectric Materials,” *Sci. Adv. Mater.*, vol. 3, pp. 561–570, Aug. 2011, doi: 10.1166/sam.2011.1183.
- [31] V. Kumar and B. S. R. Sastry, “Heat of formation of ternary chalcopyrite semiconductors,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 66, no. 1, pp. 99–102, 2005, doi: 10.1016/j.jpics.2004.08.034.
- [32] A. Louis Allred, “Electronegativity values from thermochemical data,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 17, no. 1949, pp. 215–221, 1961.
- [33] B. Rezini, T. Seddik, R. Mouacher, T. V. Vu, M. Batouche, and O. Y. Khyzhun, “Strain effects on electronic, optical properties and carriers mobility of  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  vacancy-ordered double perovskite: A promising photovoltaic material,” *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 122, no. 21, pp. 1–12, 2022, doi: 10.1002/qua.26977.
- [34] E. M. Levin, “Charge carrier effective mass and concentration derived from combination of Seebeck coefficient and Te 125 NMR measurements in complex tellurides,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 24, pp. 1–5, 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.93.245202.
- [35] G. A. Slack, “The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals,” *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.*, vol. 34, no. C, pp. 1–71, 1979, doi: 10.1016/S0081-1947(08)60359-8.
- [36] C. L. Julian, “Theory of heat conduction in rare-gas crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 137, no. 1, pp. A128–A137, 1965, doi: 10.1103/PhysRev.137.A128.
- [37] A. Otero-De-La-Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña, “Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 182, no. 10, pp. 2232–2248, 2011, doi: 10.1016/j.cpc.2011.05.009.
- [38] J. Bardeen and W. Shockley, “Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 80, no. 1, pp. 72–80, 1950, doi: 10.1103/PhysRev.80.72.

## Chapitre IV

Effet de la déformation  
biaxiale sur les propriétés  
thermoélectriques  
des composés  $AGaTe_2$   
( $A=Ag, Cu$ )

## **Table des matières**

<b>IV.1 Introduction</b> .....	75
<b>IV.2 Détails de calcul</b> .....	76
<b>IV.3 Structure cristalline et paramètres de calculs</b> .....	77
<b>IV.4 Propriétés structurales</b> .....	78
<b>IV.5 Propriétés électroniques</b> .....	82
<b>IV.6 Les coefficients thermoélectriques</b> .....	87
<b>IV.7 Figure de Merite</b> .....	91
<b>IV.8 Conclusion</b> .....	94
<b>Références</b> .....	95

## **IV.1 Introduction**

La production de l'énergie et la protection de l'environnement sont devenues deux des problèmes les plus critiques de notre époque, étant donné que les combustibles fossiles constituent une source d'énergie limitée et que leur consommation affecte fortement les écosystèmes[1]. Les matériaux thermoélectriques (TE) peuvent constituer l'une des solutions vertes à la crise énergétique mondiale actuelle[2]. L'énergie thermique perdue pourrait être convertie en énergie électrique en utilisant des matériaux thermoélectriques. Une telle production d'électricité est induite par l'effet Seebeck par lequel une différence de température  $\Delta T$  introduite dans le matériau induit une différence de tension  $\Delta V$ . L'efficacité de ces matériaux peut être évaluée en fonction du facteur de mérite,  $ZT$ , donné comme suit

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_l} \quad (IV.1)$$

où  $\sigma$  traduit la conductivité électrique,  $S$  est le coefficient Seebeck,  $\kappa_e$  représente les conductivités thermiques électroniques,  $\kappa_l$  la conductivité thermique du réseau, et  $T$  la température absolue. Comme une valeur  $ZT$  plus élevée correspond à de meilleures performances, le développement de matériaux thermoélectriques a pour objectif de maximiser la valeur  $ZT$  [3]. Pour atteindre un  $ZT$  supérieur, un grand  $S$  est nécessaire pour assurer une tension de sortie plus élevée, une grande  $\sigma$  pour réduire les pertes de chaleur par effet Joule, et une faible  $\kappa$  pour maintenir le gradient de température entre les côtés chaud et froid [4].

Les chalcogénides sont désormais des matériaux thermoélectriques prometteurs en raison de leurs performances thermoélectriques remarquables, de leurs propriétés de transport modulables, de leur abondance sur terre et de leur faible toxicité[4]. Les Chalcogénides ternaires A-B-X, dans lesquels A est principalement Ag et Cu (groupe 11 ou IB), B est un élément du groupe III A, IVA, et VA (groupes 13-15, Al, Ga, In, Ge, Sn, As, Sb, Bi), et X est le chalcogène (S, Se, Te dans le groupe 16 ou VI A), peuvent varier et être généralement classés en trois types. Le premier type présente des structures semblables à celles du diamant (ou des structures de diamant déformées) et il s'agit généralement de composés stœchiométriques  $ABX_2$ . Le deuxième type est constitué de composés A-B-X "non stœchiométriques" (le rapport atomique A:B:X n'est pas de 1:1:2), qui possèdent des structures cristallines complexes et se comportent comme les cristaux électroniques en verre phononique (PGEC). Le troisième type a une structure amorphe avec des arrangements atomiques totalement aléatoires, qui présente généralement une conductivité thermique et électrique extrêmement faible. En contrôlant le

## **Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)**

degré de cristallinité, la conductivité électrique de ce type de composés A-B-X peut être améliorée tout en conservant une conductivité thermique relativement faible [5].

L'intérêt porté au tellure en tant que chalcogène non radioactif le plus lourd découle du fait que les éléments plus lourds sont propices à une conductivité thermique réduite, ce qui est essentiel pour la conversion de l'énergie thermoélectrique. En outre, les tellures sont moins ioniques que les sulfures ou les sélénures, ce qui améliore la mobilité des porteurs, essentielle à la conductivité électrique désirée [6]. Parmi les matériaux TE les plus utilisés et les plus appropriés actuellement, figurent les composés AgGaTe<sub>2</sub>(AGT) et CuGaTe<sub>2</sub>(CGT). Ces derniers ont fait l'objet de plusieurs recherches théoriques [7–9] et expérimentales [10, 11].

De multiples études révèlent des techniques efficaces pour améliorer les propriétés thermoélectriques telles que le dopage [12–14] ou la nano-structuration [15, 16]. Les déformations [17, 18] peuvent également modifier la structure de bande et ainsi affecter les propriétés de transport thermique. Toutefois, la dépendance des propriétés de transport thermique par rapport à la déformation est imprévisible, et dépend essentiellement du matériau concerné ainsi que la structure cristalline [19]. La présente étude explore théoriquement l'effet de la déformation biaxiale par compression et par traction sur les propriétés électroniques et thermoélectriques de l'AgGaTe<sub>2</sub> et du CuGaTe<sub>2</sub> par le biais de calculs ab initio en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité et la théorie semi-classique du transport.

### **IV.2 Détails de calcul**

La méthodologie adoptée se divise en deux étapes :

- 1- Un calcul initial par DFT en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien 2K.
- 2- Le calcul des propriétés de transport est effectué en utilisant la théorie de transport de Boltzmann dans l'approximation du temps de diffusion constant, comme implanté dans le code BoltzTrap.

Les calculs DFT ont été menés par la méthode des ondes planes augmentées linéaires à potentiel complet (FP-LAPW) [20, 21] introduite dans le code WIEN2k [22]. L'approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen (WC) [23] a été appliquée pour calculer les propriétés structurales et électroniques. Puisque les méthodes des premiers principes sous-estiment souvent la largeur de bande interdite, ces valeurs ont ensuite été corrigées par le potentiel de Tran et Blaha modifié par Becke-Johnson TB-mBJ [24] en y associant le couplage spin-orbite

## Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)

(SOC). Les variations des paramètres thermoélectriques ont été évaluées par le biais du code Boltztrap [30], qui met en œuvre la théorie du transport de Boltzmann [25] avec le modèle de bande rigide et l'approximation du temps de diffusion constant (CSTA).

La déformation biaxiale sur le plan a été simulée en modulant le rapport  $c/a$  tout en maintenant le volume constant ; elle est exprimée en unités de la variation relative de la constante du réseau sur le plan, comme suit:

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{a}{a_0} - 1 \quad (IV.2)$$

Où  $a_0$  est le paramètre de réseau de la structure non déformée. Les valeurs de la déformation biaxiale sur le plan varient de -8% à 1.5%. Les déformations par traction et compression ont pour valeurs  $\varepsilon > 0$  et  $\varepsilon < 0$  respectivement. Après avoir optimisé les paramètres de réseau  $a$  et  $c$ , les positions atomiques ont également été optimisées.

### IV.3 Structure cristalline et paramètres de calculs :

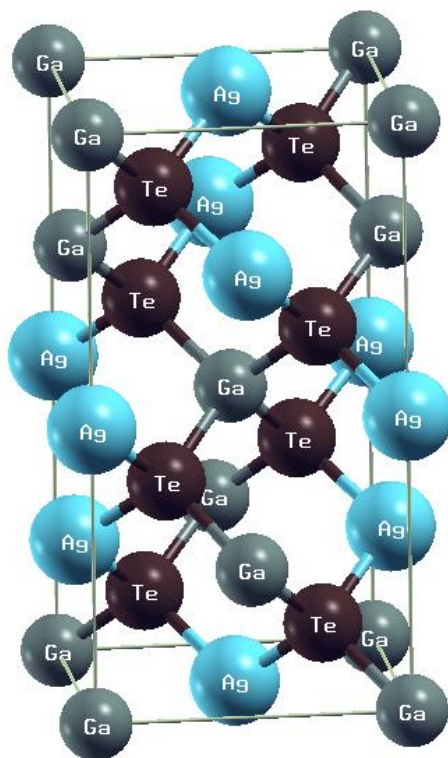
L'AGT et le CGT se cristallisent dans la structure tétragonale de la chalcopirite avec le groupe d'espace I-42d ( n° 122) [26]. La structure cristalline du cristal est présentée dans la figure IV.1.

On peut considérer la structure de la chalcopirite comme étant l'analogue ternaire de la structure binaire du zinc-blende, constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrées. Dans cette structure, les chalcopirites possèdent une symétrie réduite due à la présence de deux types de cations. Par conséquent, la cellule primitive de la CP contient 16 atomes (quatre unités de formule par cellule unitaire), contrairement à la cellule primitive de la structure de la blende de zinc, qui contient deux atomes[27].

Pour simplifier, on va se focaliser sur l'exemple de l'AgGaTe<sub>2</sub>. La structure cristalline de ce dernier est conçue à partir de trois types de structures de base (AgTe<sub>4</sub>, GaTe<sub>4</sub> et Ag<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Te), dont les tétraèdres AgTe<sub>4</sub> et GaTe<sub>4</sub> sont reliés entre eux dans une structure 3D de diamant. Deux atomes d'Ag adjacents et deux atomes de Ga adjacents forment un tétraèdre, au centre duquel réside un atome de Te [10].

Dans cette structure, les atomes de Ag/Cu, Tl et Se prennent respectivement les positions de Wyckoff  $4a (0, 0, 0)$ ,  $4b (0, 0, 1/2)$  et  $8d (0,26, 1/4, 1/8)$ .





*Figure IV.1 : Structure cristalline du AgGaTe<sub>2</sub>.*

Certains paramètres de convergence doivent être définis avec rigueur pour un calcul plus précis, à savoir : le  $R_{MT}^{\min} K_{max}$  ; où  $R_{MT}^{\min}$  est le plus petit rayon de la sphère muffin-tin et le  $K_{max}$  est le plus grand vecteur d'onde ; la limite du moment angulaire ( $\ell_{max}$ ), les rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) et le nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin irréductible (ZBI). Dans le cadre d'une convergence optimale des calculs effectués, nous optons pour le choix suivant :  $R_{min}^{mt} K_{max} = 8$  ;  $\ell_{max} = 10$  ;  $R_{MT}(Ag) = 2.29$  a.u.  $R_{MT}(Cu) = 2.1$  a.u.,  $R_{MT}(Ga) = 2.43$  a.u.,  $R_{MT}(S=Te) = 2.29$  a.u.; et 126  $k$ -gen dans la ZBI pour le calcul des propriétés structurales et électriques tandis que 6768  $k$ -gen pour calculer les propriétés thermoélectriques .

Les critères de convergence pour l'énergie et les forces ont été fixés à  $10^{-4}$ Ryd et  $10^{-4}$ Ryd/Bohr, respectivement.

#### **IV.4 Propriétés structurales**

Les paramètres de réseau ( $a$  et  $c$ ) ainsi que le module de compressibilité  $B$ , et sa dérivée  $B'$  des composés AgGaTe<sub>2</sub> et CuGaTe<sub>2</sub> avec et sans déformation ont été calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume selon l'équation d'état de Murnaghan [28],

**Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)**

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \right] \times \left[ B' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (IV.3)$$

$E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume d'équilibre,  $B_0$  et  $B'$ , le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation suivante:

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV.4)$$

La dérivée du module de compressibilité  $B'$ , est donnée par la relation qui suit :

$$B' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (IV.5)$$

Ces paramètres des composés non déformé sont regroupés dans le tableau **IV.1** avec les résultats expérimentaux disponibles.

**Tableau IV.1** :Les paramètres de réseau calculés ( $a$  et  $c$ , en Å), le module de compressibilité ( $B$ , en GPa) et sa dérivée ( $B'$ ) des composés non déformés.

	$a$	$c$	$B$	$B'$
<b>AgGaTe<sub>2</sub></b>	6.318	12.008	52.945	3.949
<b>Expt.</b>	6.320[26]	11.986[26]		
<b>CuGaTe<sub>2</sub></b>	5.820	11.641	56.49	4.877
<b>Expt.</b>	6.02[10]	11.94[10]		

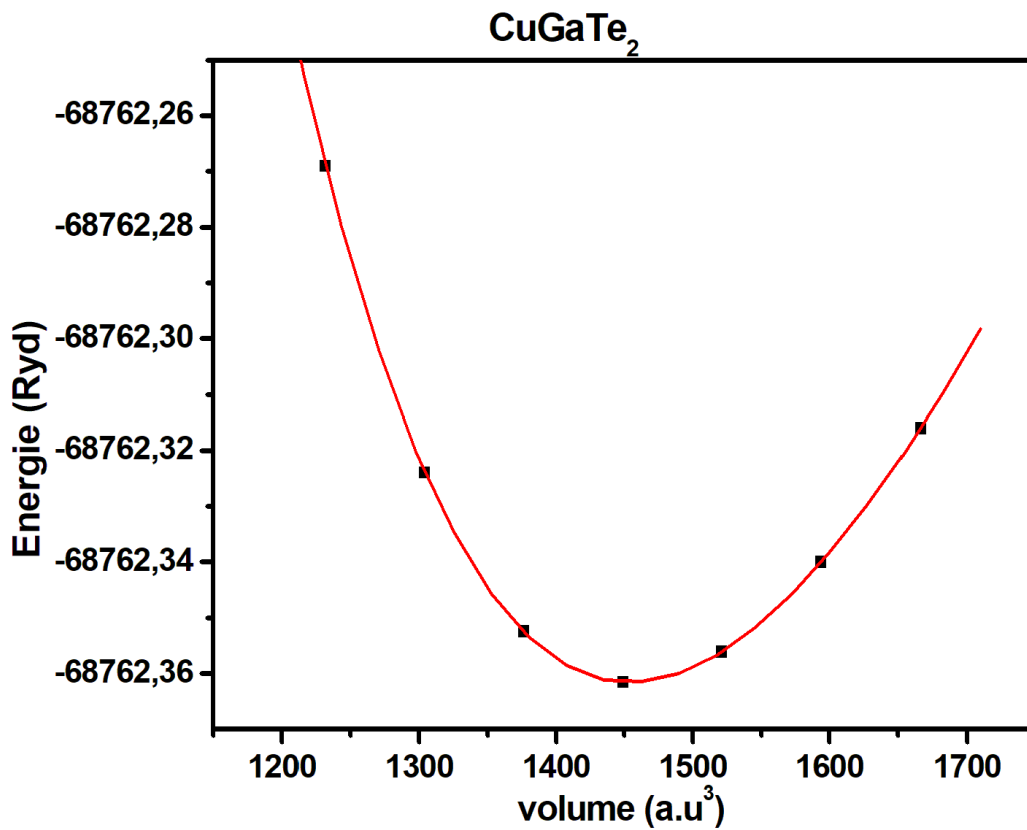
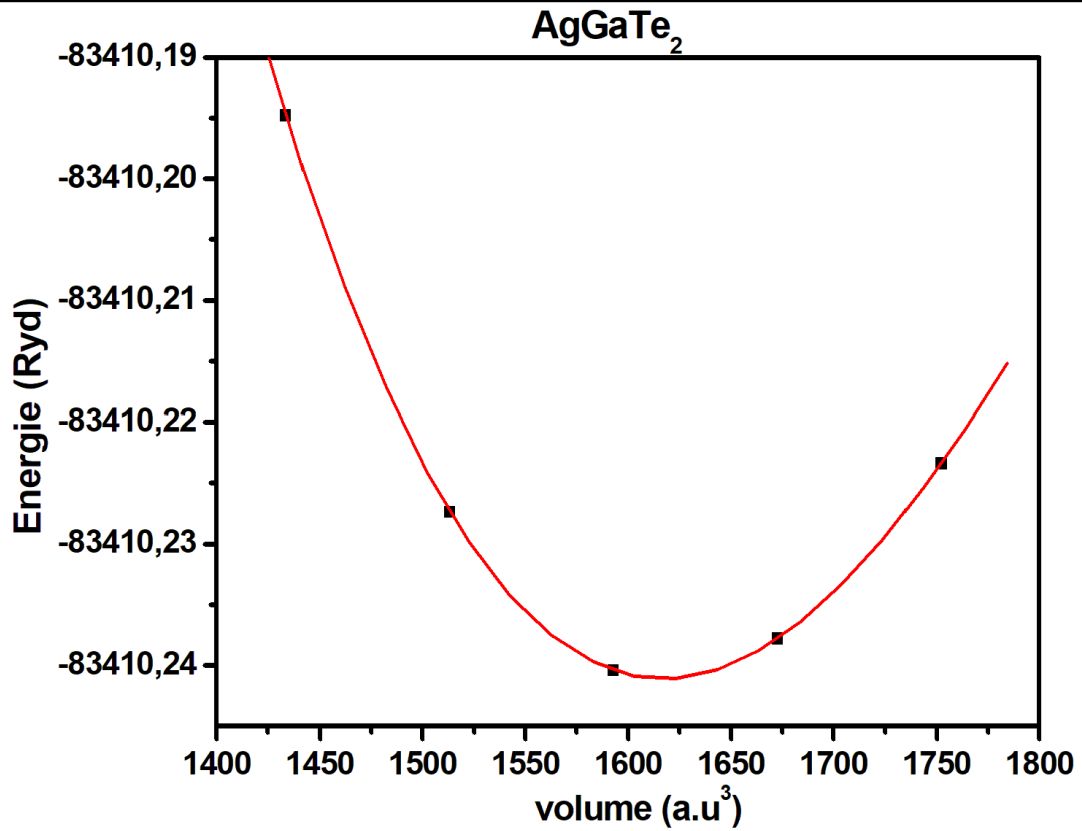


Figure IV.2 : Variation de l'énergie en fonction du volume.

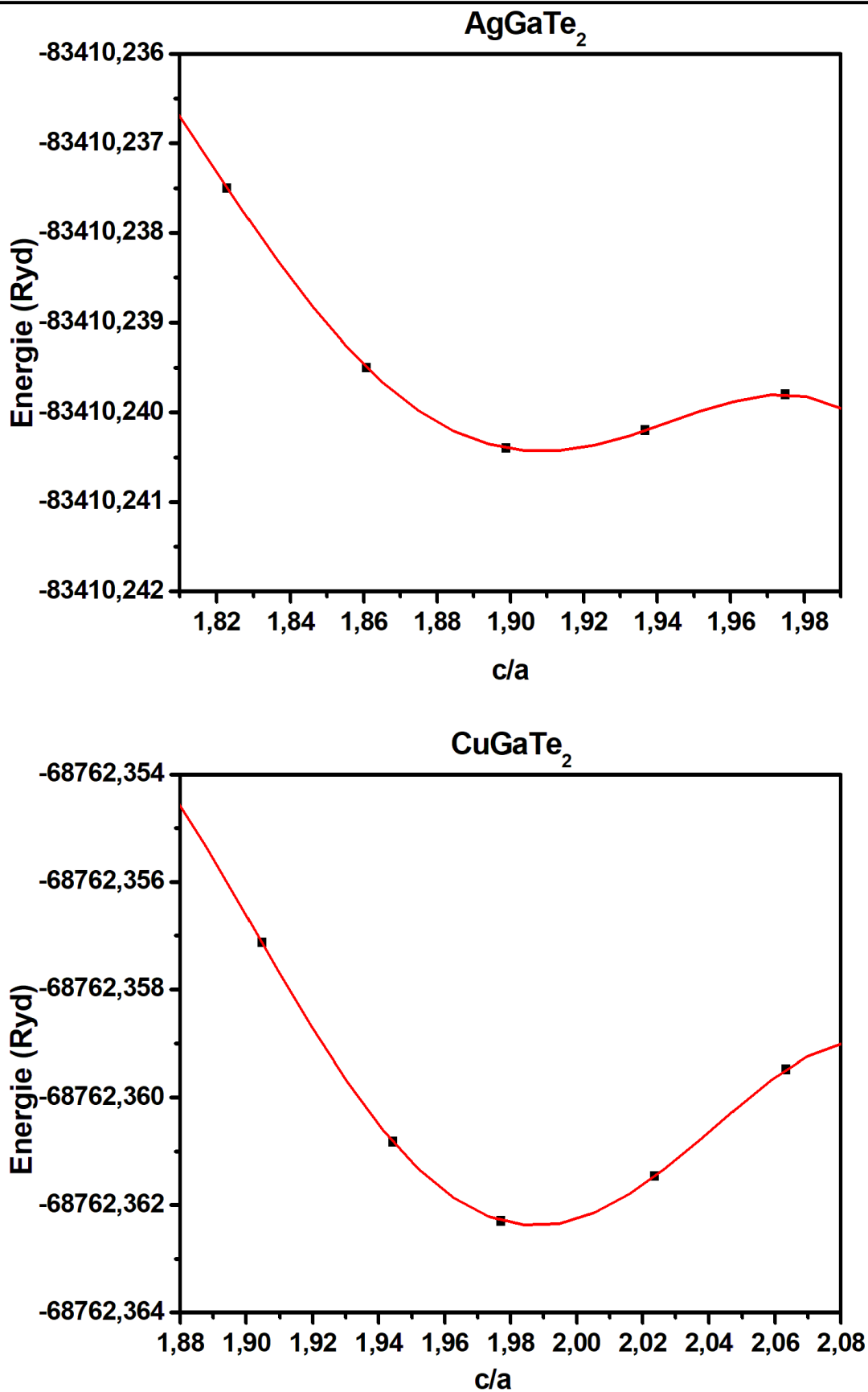


Figure IV.3: Variation de l'énergie en fonction du rapport c/a.

## Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)

---

En partant des structures optimisées, des déformations allant de -8% à 1.5% sont appliquées suivant le plan ab. Par la suite, le rapport  $c/a$  a été optimisé, pour tous les composés, sous la déformation appliquée. Les valeurs des paramètres de réseau  $a$  et  $c$  optimisés des structures en fonction des déformations sont regroupés dans le tableau (IV.2).

**TableauIV.2 :** Paramètres des réseaux optimisés après l'application de la contrainte sur les matériaux AgGaTe<sub>2</sub> et CuGaTe<sub>2</sub>.

$\varepsilon(\%)$	AgGaTe <sub>2</sub>		CuGaTe <sub>2</sub>	
	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
+1.5	6.413	12.444	5.908	11.828
+1	6.382	12.386	5.8791	11.727
+0.5	6.350	12.326	5.850	11.680
0	6.318	12.008	5.82	11.64
-0.5	6.287	12.196	5.791	11.579
-1	6.255	12.042	5.762	11.486
-1.5	6.224	12.010	5.733	11.423
-2	6.192	11.918	5.704	11.371
-4	6.066	11.632	5.588	11.126
-6	5.939	11.372	5.471	10.888
-8	5.813	10.704	5.355	10.656

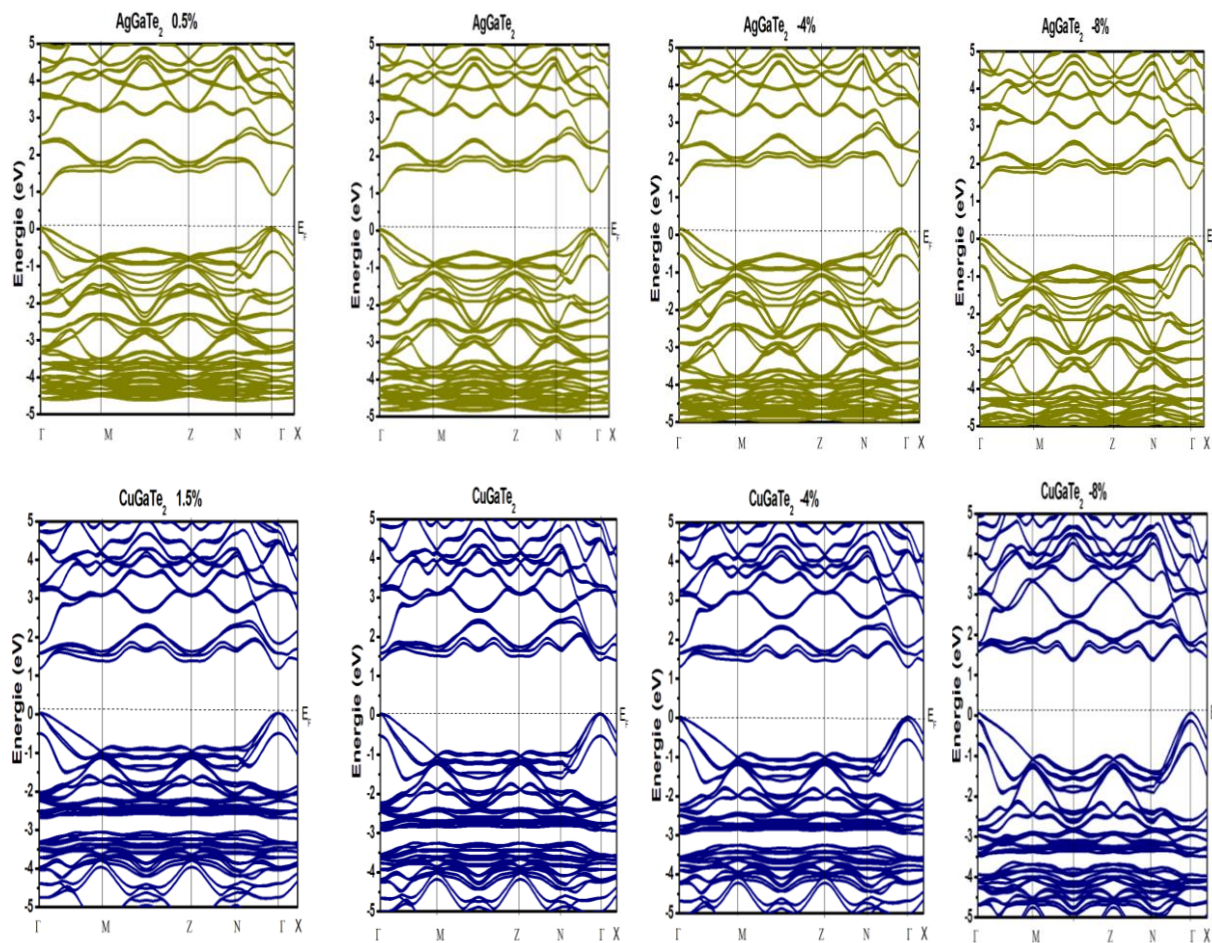
Suite à la déformation en traction appliquée à la structure, les paramètres du réseau  $a$  et  $c$  augmentent lorsque la contrainte s'est intensifiée pour les deux matériaux. Par contre, sous une contrainte de compression croissante, on constate que les paramètres de maille  $a$  et  $c$  décroissent.

### IV.5 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques révèlent le comportement des électrons qui se situent dans des niveaux électroniques quantifiés. La structure de bande traduit la variation de l'énergie relative aux points de haute symétrie des composés. Dans le but de préciser la nature de la structure de bande électronique, l'axe des énergies est repoussé d'une valeur égale à l'énergie

## Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)

de Fermi ( $E_F$ ). Dans cette étude l'énergie de dispersion est calculée en utilisant les approximations GGA-WC et la TB-mBJ en introduisant le couplage spin-orbite (SOC).



**Figure IV.4 :** Structures de bandes des composés AgGaTe<sub>2</sub> et CuGaTe<sub>2</sub> avec et sans déformation en utilisant la TB-mBJ+SOC.

La structure de bande révèle que les deux matériaux AgGaTe<sub>2</sub>, CuGaTe<sub>2</sub> sont des semiconducteurs avec une bande interdite directe ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) de 0.443 eV, 0.856 eV en utilisant GGA-WC, et de 1.266 eV, 1.363 eV par l'approximation (TB-mBJ), respectivement. Après l'introduction du couplage spin-orbite la valeur du gap est devenu 1.09 eV, 1.183 eV ce qui s'accord bien avec les valeurs expérimentales [29]. Nous constatons aussi d'après la structure de bande que les deux matériaux auprès du niveau de Fermi, c'est-à-dire le haut de la bande de valence (MBV) et le bas de la bande de conduction (MBC), combinent des bandes étroites et des bandes larges (Figure IV.4). Sous l'effet de la déformation, le matériau maintient son caractère semiconducteur, aussi bien pour la déformation en traction que pour la déformation

**Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)**

en compression. Les valeurs des énergies de bande interdite sont représentées dans le tableau (IV.3)

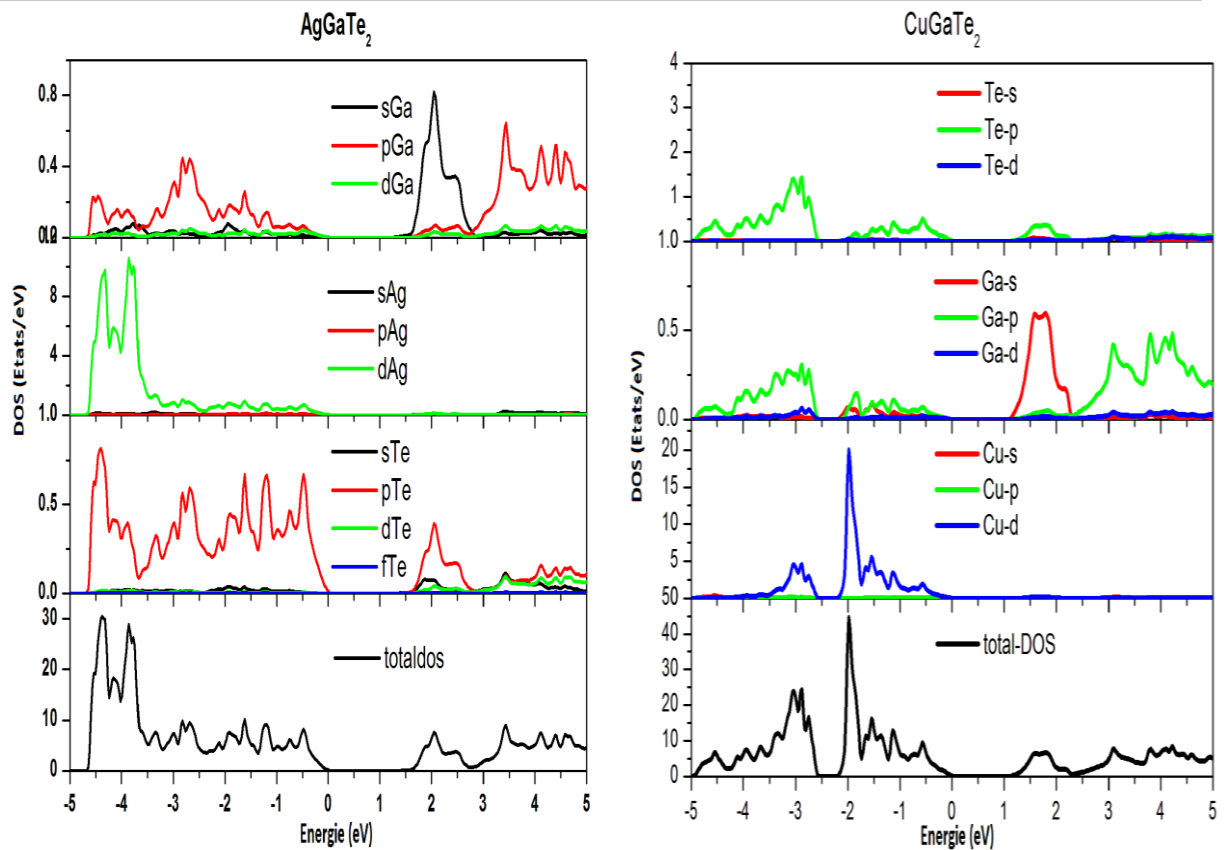
**Tableau IV.3:** Les valeurs des énergies de bande interdite calculés par les différentes approximations.

$\epsilon(\%)$	<b>E<sub>g</sub>(eV)</b>					
	<b>AgGaTe<sub>2</sub></b>			<b>CuGaTe<sub>2</sub></b>		
	GGA-WC	TB-mBJ	TB-mBJ+SOC	GGA-WC	TB-mBJ	TB-mBJ+SOC
<b>1.5</b>	0.323	1.062	0.887	0.674	1.346	1.126
<b>1</b>	0.354	1.109	0.936	0.764	1.370	1.170
<b>0.5</b>	0.338	1.161	0.983	0.807	1.367	1.176
<b>-0.5</b>	0.467	1.275	1.096	0.887	1.355	1.172
<b>-1</b>	0.533	1.361	1.183	0.881	1.340	1.158
<b>-1.5</b>	0.575	1.413	1.232	0.866	1.326	1.142
<b>-2</b>	0.625	1.475	1.293	0.849	1.313	1.126
<b>-4</b>	0.868	1.646	1.507	0.856	1.360	1.124
<b>-6</b>	0.887	1.733	1.597	0.825	1.293	1.093
<b>-8</b>	0.912	1.732	1.550	0.690	1.170	0.963

A partir de ce tableau, on remarque que pour le composé AgGaTe<sub>2</sub>, la valeur du gap diminue lorsque la déformation en traction augmente; par contre elle augmente quand la déformation en compression s'intensifie. Tandis que pour le composé CuGaTe<sub>2</sub> la valeur du gap diminue quelque soit la nature de déformation appliqué.

Pour pouvoir analyser la structure électronique des matériaux, le calcul de la densité d'états (DOS) est indispensable pour savoir les contributions des différents états atomiques autour du niveau de Fermi. La figure (IV.5) illustre les DOS calculés pour les deux composés AgGaTe<sub>2</sub> et CuGaTe<sub>2</sub> non déformé et la figure (IV.6) regroupe les DOS-totales des composés AgGaTe<sub>2</sub> et CuGaTe<sub>2</sub> sous l'effet de traction et de compression biaxial.

## Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)



**Figure IV.5:** Les DOS calculés pour les deux composés  $\text{AgGaTe}_2$  et  $\text{CuGaTe}_2$  non déformé.

En examinant les densités d'état obtenues, nous constatons que pour les deux matériaux  $\text{AgGaTe}_2$  et  $\text{CuGaTe}_2$  la bande de valence est principalement constituée des états  $4d\text{-Ag/Cu}$  hybridés avec des états  $5p\text{-Te}$  et  $4p\text{-Ga}$ . Alors que la région proche du niveau de Fermi dans la bande de conduction est dominée principalement par l'hybridation des états  $4s\text{-Ga}$  et  $5p\text{-Te}$ .

D'après la figure (IV.6), on constate que les états de valence et de conduction se rapprochent du niveau de Fermi, ce qui conduit à un abaissement de la valeur du gap lors de l'application d'une contrainte de traction. Sous compression, les états de valence restent inchangés en revanche les états de conduction s'éloignent du niveau de Fermi, ce qui entraîne une augmentation de la valeur de la bande interdite pour le composé  $\text{AgGaTe}_2$ . Pour le  $\text{CuGaTe}_2$  (figure IV.7), la déformation réduit l'épaisseur de la bande interdite en rapprochant les états de valence et de conduction du niveau de Fermi.



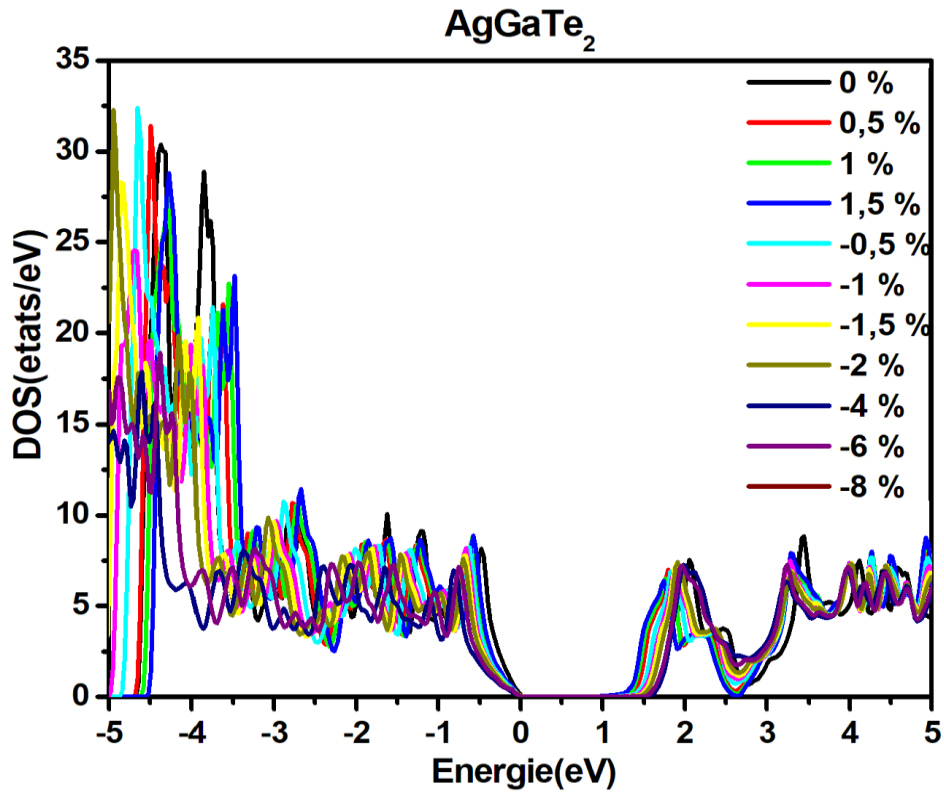


Figure IV.6: Les DOS totales calculées pour le AgGaTe<sub>2</sub> déformé.

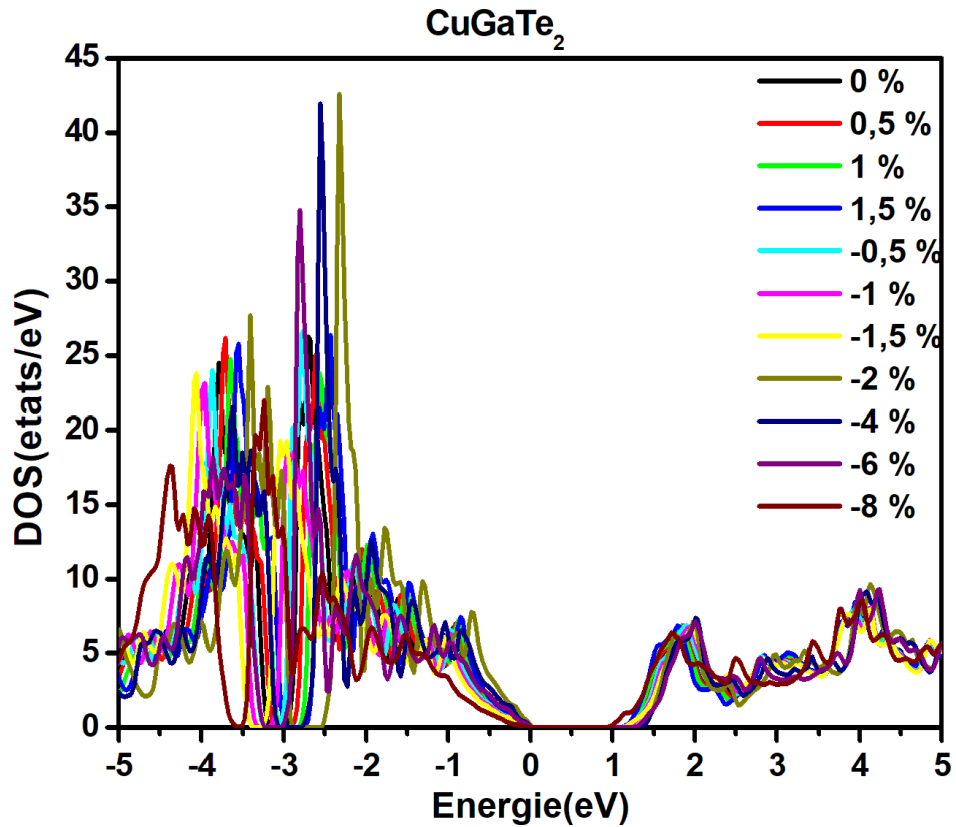
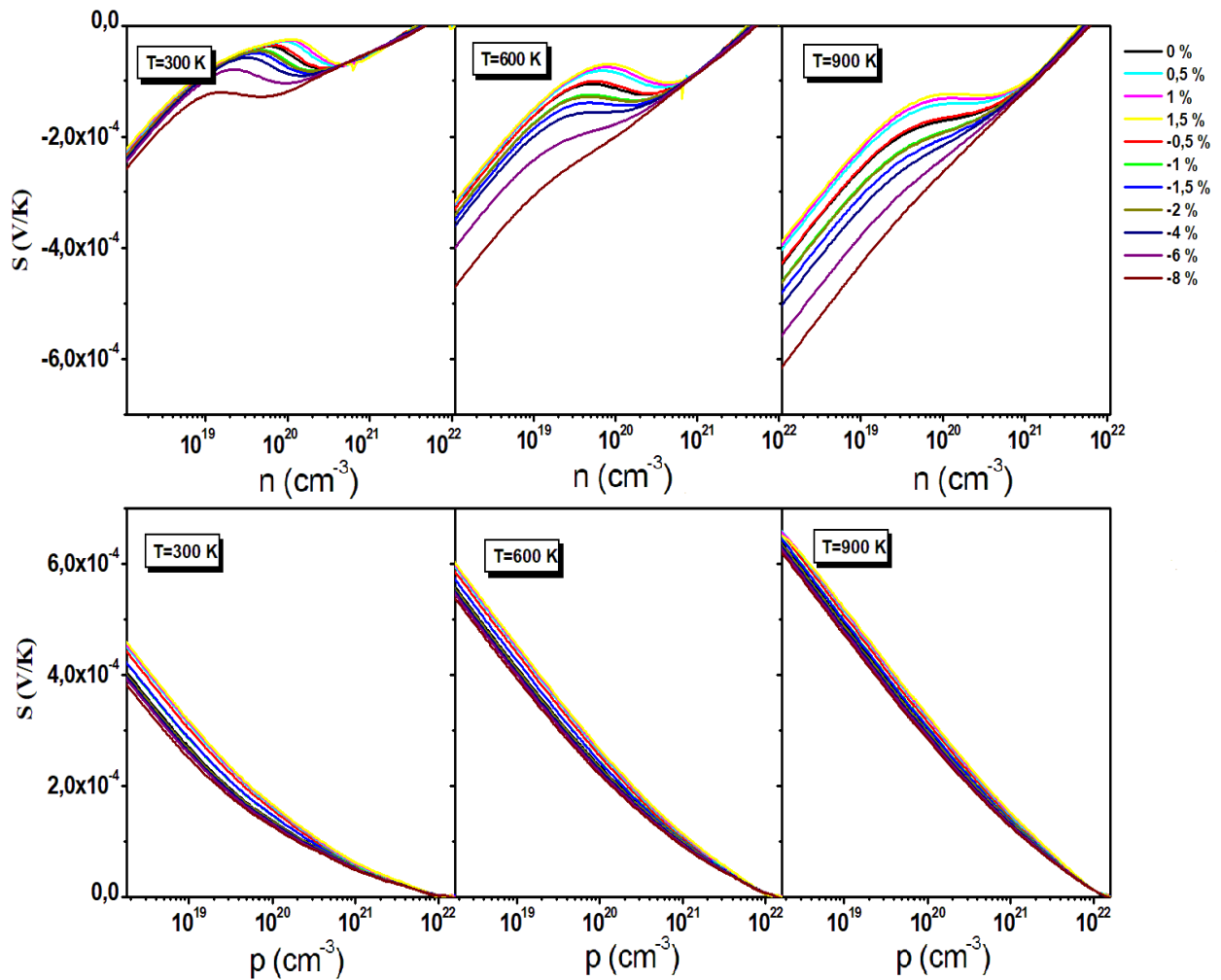


Figure IV.7: Les DOS totales calculées pour le CuGaTe<sub>2</sub> déformé.

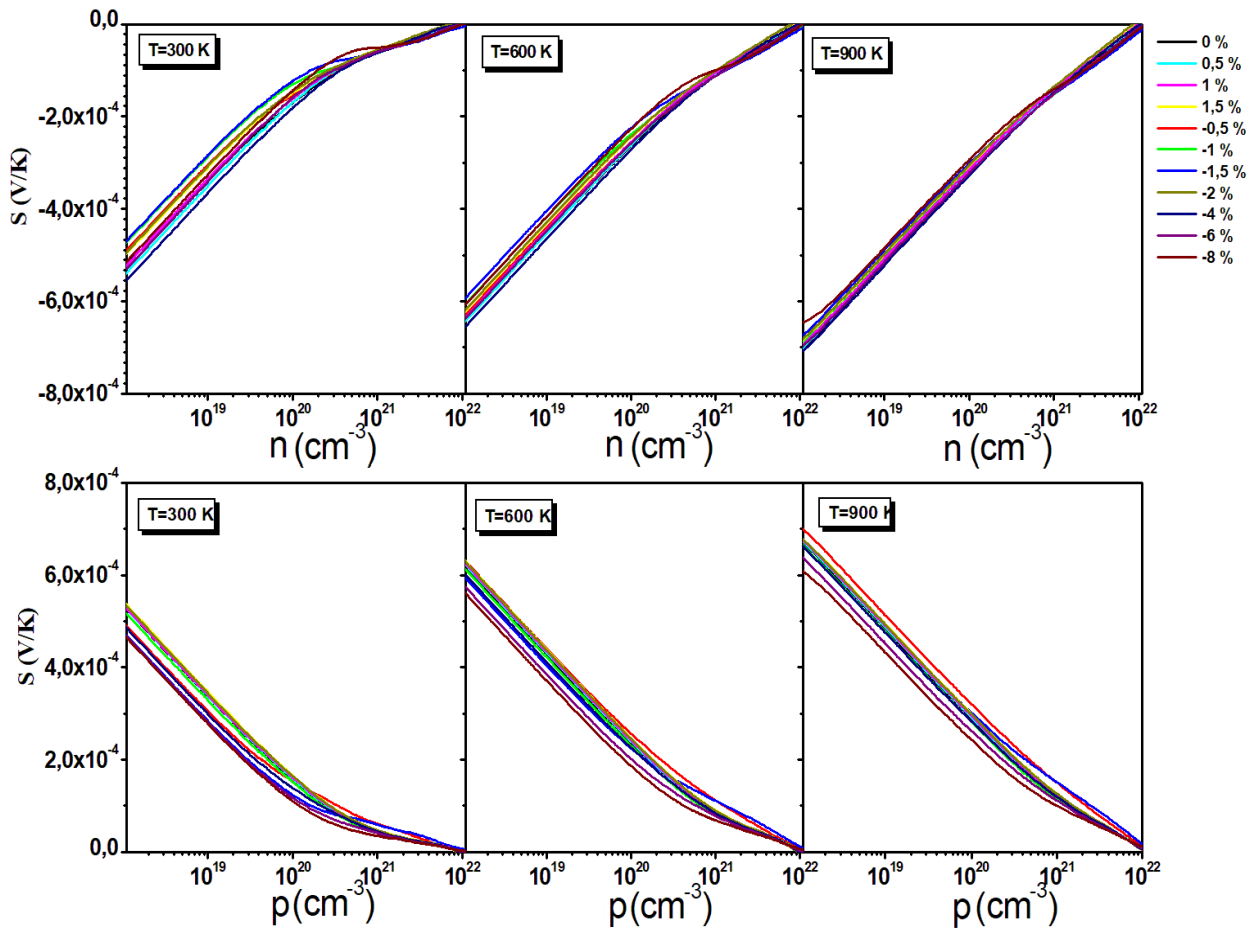
### IV.6 Les coefficients thermoélectriques

Chaque matériau est doté d'une capacité fluctuante à assurer le transport de porteurs de charge ou des énergies à l'intérieur de son réseau. En effet, la connaissance des propriétés thermoélectriques des matériaux est indispensable pour la réalisation des dispositifs thermoélectriques. Les coefficients de transport thermoélectrique en fonction de la température ont été calculés à l'aide de la théorie semi-classique du transport de Boltzmann, pour les matériaux avec et sans déformation. Nous avons exploré et comparé les propriétés thermoélectriques des composés AgGaTe<sub>2</sub> et CuGaTe<sub>2</sub> en fonction de la concentration des porteurs  $n$  et  $p$  à différentes températures 300 K , 600 K et 900 K.



**Figure IV.8 :** Variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs  $n$  et  $p$  pour les températures 300 K, 600 K et 900 K du composé AgGaTe<sub>2</sub>.

## Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)

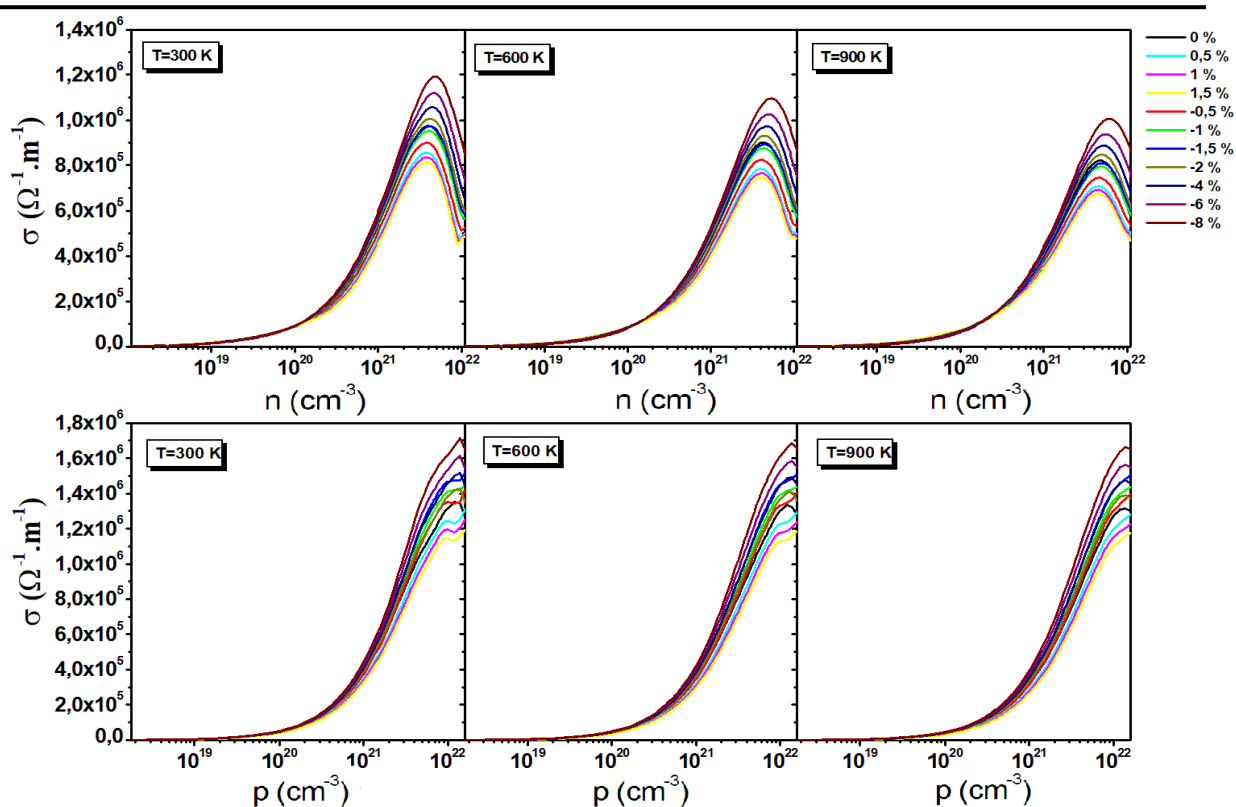


**Figure IV.9 :** Variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs  $n$  et  $p$  pour les températures 300 K, 600 K et 900 K du composé CuGaTe<sub>2</sub>.

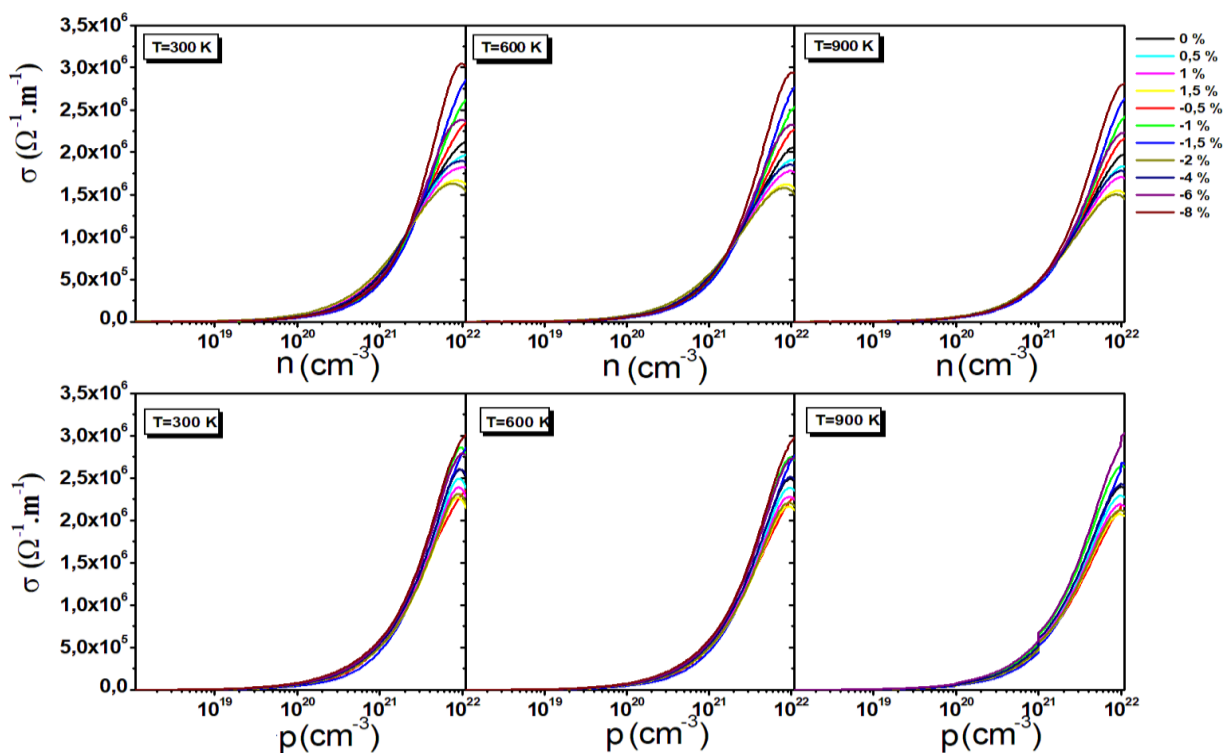
Comme la montre les figures (IV.8) et (IV.9) les valeurs des coefficients Seebeck augmentent en valeur absolue avec l'augmentation de la température pour les deux types de porteurs  $n$  et  $p$  pour les deux composés AgGaTe<sub>2</sub> et CuGaTe<sub>2</sub>. L'application de la contrainte par traction augmente le coefficient Seebeck des porteurs positifs contrairement aux porteurs négatifs ce dernier diminue. En outre, ces coefficients diminuent lors de l'application de la contrainte par compression pour les porteurs positifs et augmentent pour les porteurs négatifs.

En plus la figure (IV.10) révèle que la conductivité électrique s'accroît quand on applique une contrainte par compression qui dépasse les 2% et décroît quand on applique une contrainte comprise entre 1.5% et -1.5% pour AgGaTe<sub>2</sub> type- $n$ . Tandis que pour les porteurs positifs cette valeur augmente sous l'effet de la compression et diminue sous l'effet de la traction. Pour le CuGaTe<sub>2</sub> (figure IV.11)  $\sigma$  diminue pour des contraintes de +0.5% à 1.5%, -2% et -4% et augmente pour les autres valeurs de contraintes dans le cas des deux types de porteurs de charges.

## Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)



*Figure IV.10 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs  $n$  et  $p$  pour les températures 300 K, 600 K et 900 K du composé AgGaTe<sub>2</sub>.*



*Figure IV.11 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des porteurs  $n$  et  $p$  pour les températures 300 K, 600 K et 900 K du composé CuGaTe<sub>2</sub>.*

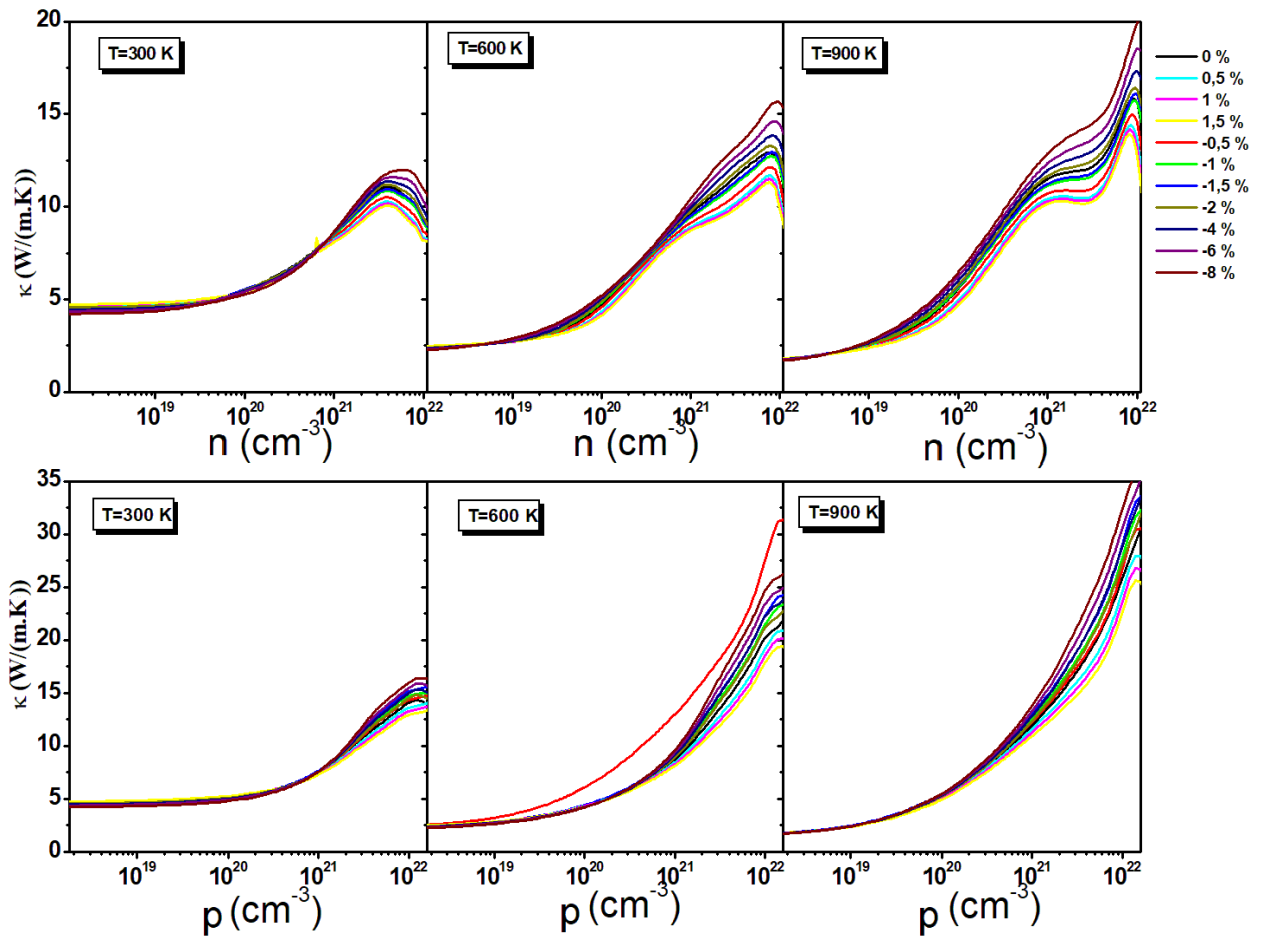
## Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)

Les figures (IV.12) et (IV.13) représentent la variation de la conductivité thermique totale en fonction des concentrations des porteurs  $n$  et  $p$ . On note ici que cette conductivité thermique totale est égale à la somme de conductivité thermique électronique  $\kappa_e$  déterminé directement par le code Boltztrap et  $\kappa_l$  la conductivité thermique du réseau estimé en utilisant modèle de Slack [30].

$$\kappa_l = A \cdot \frac{\bar{M} \theta_D^3 \delta}{\gamma^2 T n^{2/3}} \quad (IV.6)$$

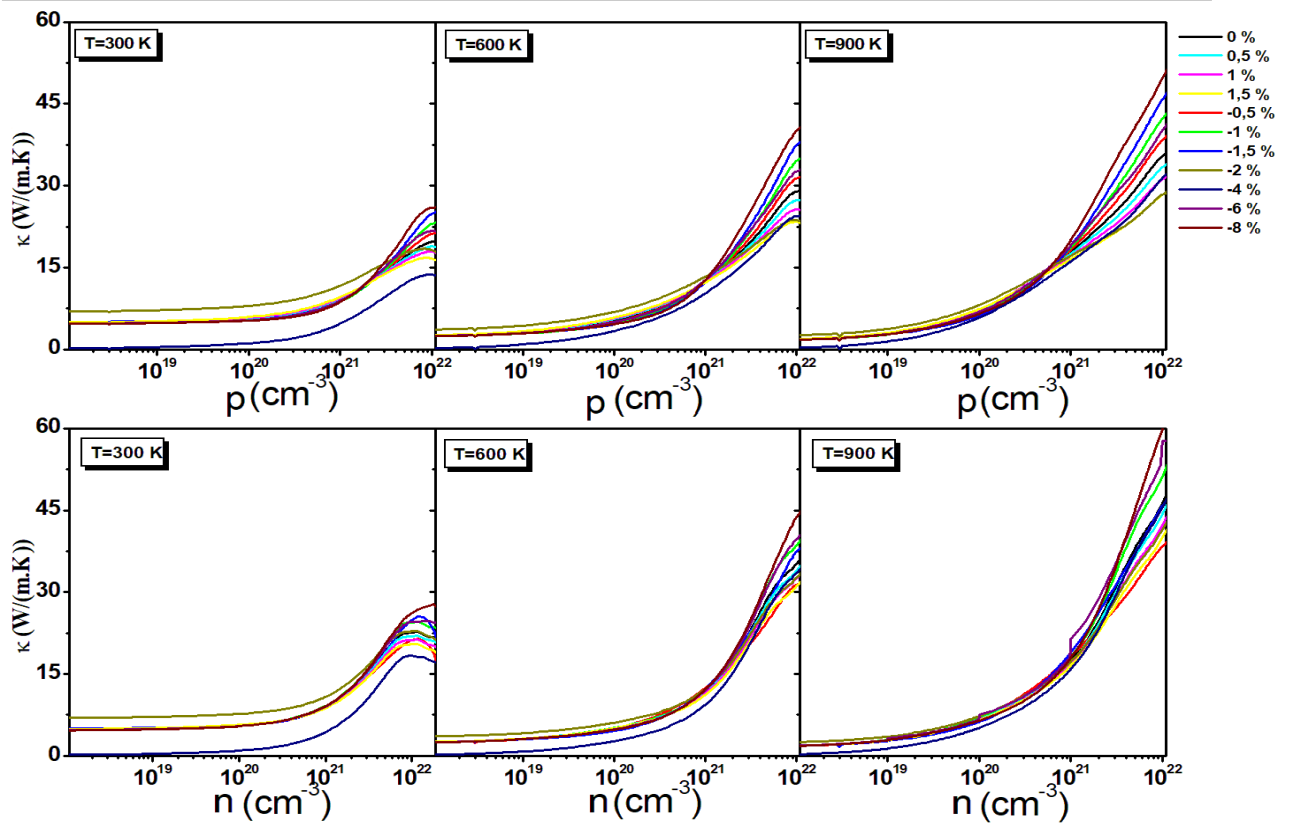
Où  $\gamma$  et  $\theta_D$  sont estimés grâce au modèle de Debye quasi-harmonique intégré dans le programme GIBBS2 [31].

On constate que la conductivité thermique totale des matériaux augmente avec l'augmentation de la concentration des porteurs et attend un maximum entre  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . En plus, pour le CuGaTe<sub>2</sub> on remarque que l'application d'une déformation biaxiale de -4% entraîne une diminution des valeurs de la conductivité



*Figure IV.12 : Variation de la conductivité thermique totale en fonction de la concentration des porteurs  $n$  et  $p$  pour les températures 300 K, 600 K et 900 K du composé AgGaTe<sub>2</sub>.*

## Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)



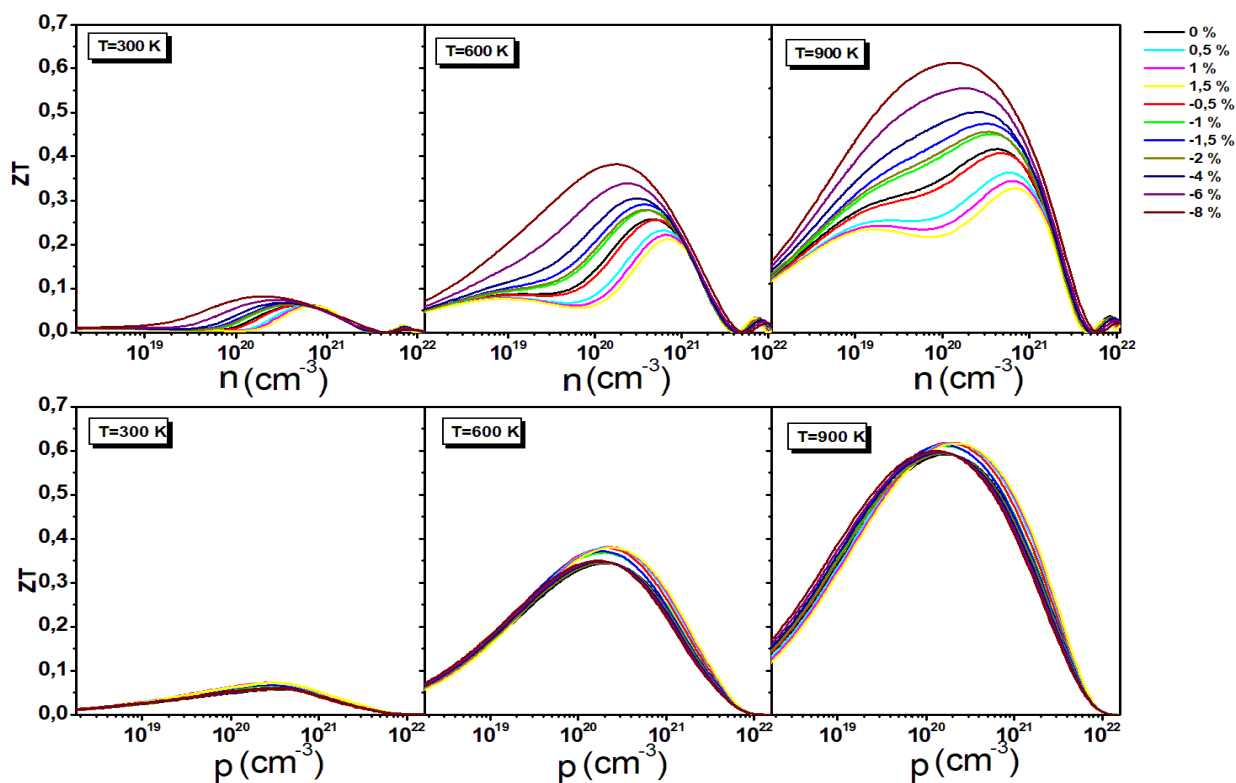
*Figure IV.13 : Variation de la conductivité thermique totale en fonction de la concentration des porteurs  $n$  et  $p$  pour les températures 300 K, 600 K et 900 K du composé  $\text{CuGaTe}_2$ .*

### IV.7 Figure de Mérite et rendement

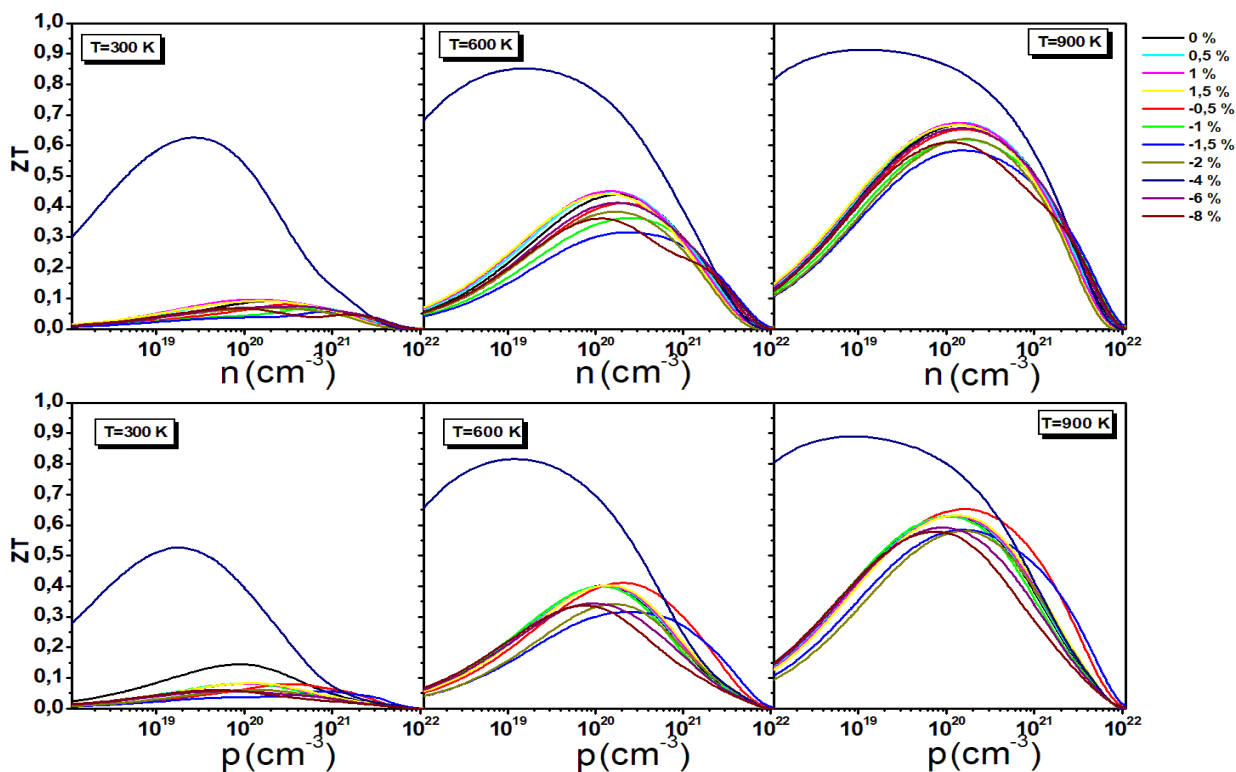
Les figures **IV.14** et **IV.15** montrent le figure de mérite  $ZT$  calculé à partir des coefficients thermoélectriques des deux composés  $\text{AgGaTe}_2$  et  $\text{CuGaTe}_2$  avec et sans déformation. On remarque que, avant la déformation,  $ZT$  présente une valeur maximale à 900 K de 0.59/0.63 pour l' $\text{AgGaTe}_2/\text{CuGaTe}_2$  à une concentration des trous d'environ  $1.8 \times 10^{20}/1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Ainsi, pour les electrons il atteint la valeur de 0.41/0.67 pour une concentration de  $4.2 \times 10^{20}/1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ce qui correspond parfaitement aux valeurs expérimentales trouvées par Shen et Al [32].

Après la déformation, le facteur de mérite s'est agrandi pour atteindre 0.61/0.91 pour une concentration des electrons de  $1.4 \times 10^{20}/1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  correspondant à des contraintes de compression de 8%/4% ; et de 0.61/0.89 pour une concentration des trous de  $2 \times 10^{20}/8.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour une contrainte en traction de 0.5% pour le  $\text{AgGaTe}_2$  et une contrainte en compression de 8% pour le  $\text{CuGaTe}_2$ .

## Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)



*Figure IV.14 : le facteur de mérite ZT du AgGaTe<sub>2</sub> sous contrainte en fonction de la concentration des porteurs à 300 K, 600 K et 900 K.*



*Figure IV.15 : Le facteur de mérite ZT du CuGaTe<sub>2</sub> sous contrainte en fonction de la concentration des porteurs à 300 K, 600 K et 900 K.*

## Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)

A partir des valeurs de  $ZT$  estimé nous avons calculé le rendement de conversion thermoélectrique maximale donné par :

$$\eta_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + (T_C/T_H)} \quad (IV.6)$$

Où  $T_H$  et  $T_C$  sont respectivement les températures côté chaud et côté froid (25°C), et  $\bar{ZT}$  est la valeur moyenne du figure de mérite.

La figure (IV.16) représente la variation de  $\eta_{max}$  en fonction de la différence de température pour les deux matériaux. Pour le composé AgGaTe<sub>2</sub> nous avons modélisé une jonction  $p-n$  en utilisant le AgGaTe<sub>2</sub> sous une déformation biaxial de dilation de (+0.5 %) comme matériaux dopé type- $p$ , tandis que le AgGaTe<sub>2</sub> sous une déformation biaxiale de compression de (-8 %) a été utilisé comme matériau dopé de type- $n$ . En revanche, pour le CuGaTe<sub>2</sub>, nous avons utilisé le CuGaT<sub>2</sub> sous une déformation biaxiale de compression de (-4 %) comme matériau dopé de type- $p$ , et sous une déformation biaxiale de compression de (-4 %) comme matériau dopé de type- $n$ .

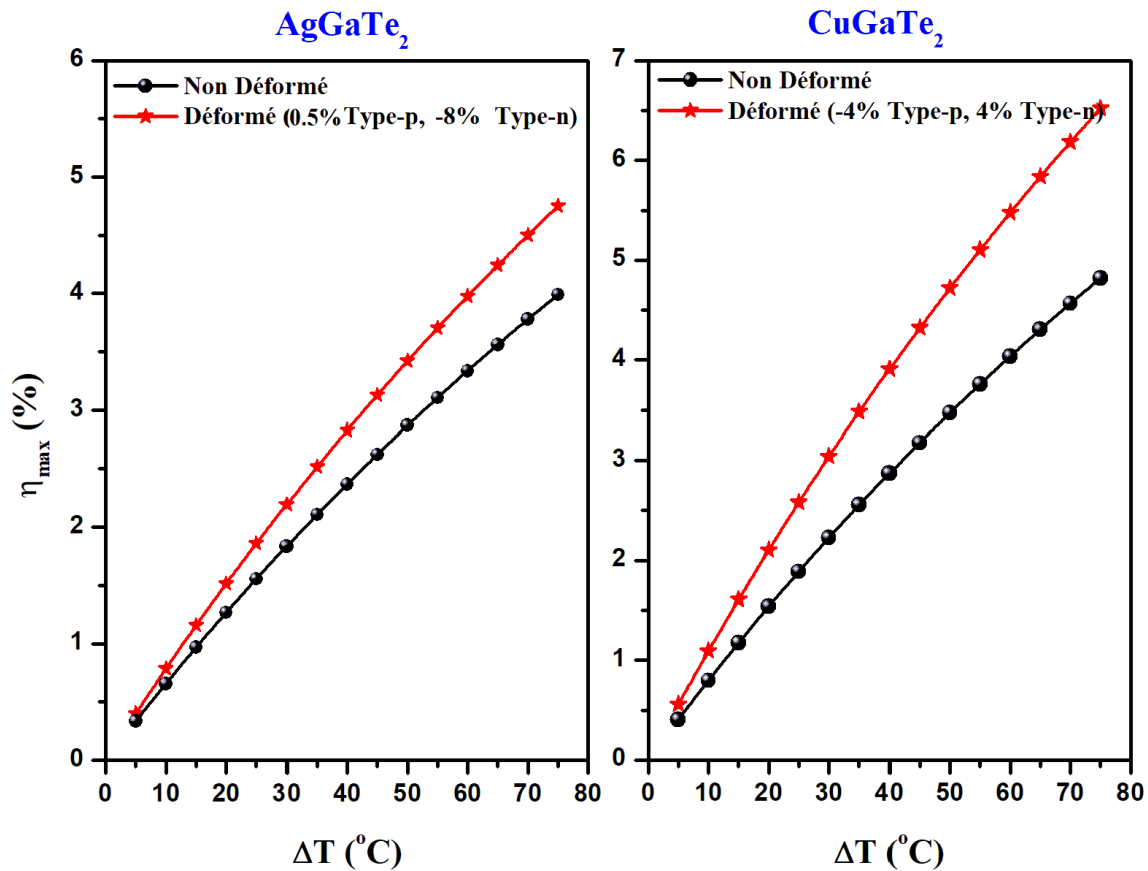


Figure IV.16 : Rendement de conversion thermoélectrique du AgGaTe<sub>2</sub> et du CuGaTe<sub>2</sub>.



## Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)

---

De la figure (IV.16) nous avons remarqué que les deux composés AgGaTe<sub>2</sub> et CuGaTe<sub>2</sub> marquent un rendement d'environ 3.9 % et 4.7 %, respectivement pour une différence de température égale à 75°C. Sous une déformation biaxiale le rendement augmente pour atteindre 4.8 % et 6.5% pour AgGaTe<sub>2</sub> et CuGaTe<sub>2</sub>, respectivement.

### IV.8 Conclusion

Les propriétés structurales, électroniques et les thermoélectriques du A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu) sous contrainte de traction et compression ont été effectuées à l'aide des calculs de premiers principes fondés sur la théorie fonctionnelle de la densité.

La déformation des matériaux par traction augmente le paramètre de maille par contre ce dernier diminue par compression pour les deux matériaux. Ces matériaux sont des semi-conducteurs de type p. La déformation entraîne une diminution de la valeur du gap du composé CuGaTe<sub>2</sub> ; en revanche, pour le AgGaTe<sub>2</sub> la traction diminue la valeur du gap mais la compression l'augmente.

L'application de la contrainte a amélioré les propriétés thermoélectriques de l'AgGaTe<sub>2</sub> ainsi que ceux du CuGaTe<sub>2</sub> en augmentant la conductivité électrique et diminuant la conductivité thermique. Ce qui mène à une valeur maximale de ZT de 0.61 pour le AgGaTe<sub>2</sub> pour une contrainte en compression de 8%, et de 0.90 pour le CuGaTe<sub>2</sub> pour une contrainte en compression de 4%.

## Références

- [1] W. Ma, M. C. Record, J. Tian, and P. Boulet, “Strain effects on the electronic and thermoelectric properties of n(PbTe)-m(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) system compounds,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 15, pp. 1–17, 2021, doi: 10.3390/ma14154086.
- [2] L. E. Bell, “Cooling, Heating, Generating Heat with and Recovering Waste Thermoelectric,” *Science (80-. )*, vol. 321, no. 5895, pp. 1457–1461, 2008.
- [3] N. M. Alsaleh, E. Shoko, and U. Schwingenschlögl, “Pressure-induced conduction band convergence in the thermoelectric ternary chalcogenide CuBiS<sub>2</sub>,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 2, pp. 662–673, 2019, doi: 10.1039/c8cp05818k.
- [4] H. Nautiyal *et al.*, “Mechanochemical Synthesis of Sustainable Ternary and Quaternary Nanostructured Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Chalcogenides for Thermoelectric Applications,” *Nanomaterials*, vol. 13, no. 2, p. 366, 2023, doi: 10.3390/nano13020366.
- [5] C. Han, Q. Sun, Z. Li, and S. X. Dou, “Thermoelectric Enhancement of Different Kinds of Metal Chalcogenides,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 15, 2016, doi: 10.1002/aenm.201600498.
- [6] Y. Shi, C. Sturm, and H. Kleinke, “Chalcogenides as thermoelectric materials,” *J. Solid State Chem.*, vol. 270, pp. 273–279, 2019, doi: 10.1016/j.jssc.2018.10.049.
- [7] S. Hasan, S. San, K. Baral, N. Li, P. Rulis, and W. Y. Ching, “First-Principles Calculations of Thermoelectric Transport Properties of Quaternary and Ternary Bulk Chalcogenide Crystals,” *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 8, 2022, doi: 10.3390/ma15082843.
- [8] K. Kotmool, P. Tsuppayakorn-ae, W. Luo, R. Ahuja, and T. Bovornratanaraks, “High-Pressure Structural Transformation Pathway and Electronic Properties of AgGaTe<sub>2</sub>: Ab Initio Evolutionary Structural Searching,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, no. 33, pp. 14236–14244, Aug. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c02416.
- [9] J. Bu, X. Yang, G. Ge, G. Yang, and J. Yang, “DFT insights on the electronic and thermoelectric properties of CuGaTe<sub>2</sub> under pressure,” *Solid State Commun.*, vol. 352, p. 114836, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2022.114836>.

## Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)

- [10] Y. Cao *et al.*, “Origin of the Distinct Thermoelectric Transport Properties of Chalcopyrite ABTe<sub>2</sub> (A = Cu, Ag; B = Ga, In),” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 51, pp. 1–13, 2020, doi: 10.1002/adfm.202005861.
- [11] M. Wu *et al.*, “Significantly Enhanced Thermoelectric Performance Achieved in CuGaTe<sub>2</sub> through Dual-Element Permutations at Cation Sites,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 26, pp. 30046–30055, Jul. 2022, doi: 10.1021/acsami.2c07557.
- [12] H. Xie *et al.*, “High Thermoelectric Performance in Chalcopyrite Cu(1-x)Ag(x)GaTe(2)-ZnTe: Nontrivial Band Structure and Dynamic Doping Effect,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 144, no. 20, pp. 9113–9125, May 2022, doi: 10.1021/jacs.2c02726.
- [13] Z. Zhang *et al.*, “P-type doping of transition metal elements to optimize the thermoelectric properties of CuGaTe<sub>2</sub>,” *Chem. Eng. J.*, vol. 427, p. 131807, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131807>.
- [14] J.-H. Pöhls, M. MacIver, S. Chanakian, A. Zevalkink, Y.-C. Tseng, and Y. Mozharivskij, “Enhanced Thermoelectric Efficiency through Li-Induced Phonon Softening in CuGaTe<sub>2</sub>,” *Chem. Mater.*, vol. 34, no. 19, pp. 8719–8728, Oct. 2022, doi: 10.1021/acs.chemmater.2c01869.
- [15] U. ur Rehman *et al.*, “Enhanced thermoelectric power generation performance of mixed-phase FeS/FeS<sub>2</sub> nanostructures by controlling the reaction time duration,” *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 1, pp. 512–517, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.018>.
- [16] L. Bo, F. Li, Y. Hou, M. Zuo, and D. Zhao, “Enhanced Thermoelectric Performance of Cu<sub>2</sub>Se via Nanostructure and Compositional Gradient,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 4, 2022. doi: 10.3390/nano12040640.
- [17] J. Dutta, Z.-Y. Gong, A. Mitra, and C.-P. Liu, “Enormous enhancement of thermoelectric properties via piezo-gating effect,” *Nano Energy*, vol. 108, p. 108246, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108246>.
- [18] M. Godara and N. Ray, “Strain dependence of the thermoelectric properties of perovskite MgSiO<sub>3</sub>: A first principles study,” *J. Appl. Phys.*, vol. 133, no. 2, p. 25101, Jan. 2023, doi: 10.1063/5.0123556.

- [19] Q. Wang, L. Han, L. Wu, T. Zhang, S. Li, and P. Lu, “Strain Effect on Thermoelectric Performance of InSe Monolayer,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 14, no. 1, 2019, doi: 10.1186/s11671-019-3113-9.
- [20] and W. K. P. Hohenberg, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3 8, pp. B864–B871, 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [21] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, and K. Schwarz, “An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties: Wien2K User’s Guide,” *Techn. Univ. Wien*, no. January, 2008.
- [23] Z. Wu and R. E. Cohen, “More accurate generalized gradient approximation for solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 23, p. 235116, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.235116.
- [24] F. Tran and P. Blaha, “Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [25] E. Bringuier, “L ’ équation de transport électronique de Boltzmann dans les solides et l ’ approximation du temps de relaxation To cite this version : HAL Id : hal-02402218,” no. Paris 7, pp. 1–32, 2019.
- [26] A. Yusufu *et al.*, “Thermoelectric properties of Ag<sub>1-x</sub>GaTe<sub>2</sub> with chalcopyrite structure,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 6, pp. 2012–2015, 2011, doi: 10.1063/1.3617458.
- [27] M. Y. Rudysh *et al.*, “AgGaTe<sub>2</sub> – The thermoelectric and solar cell material: Structure, electronic, optical, elastic and vibrational features,” *Infrared Phys. Technol.*, vol. 111, no. August, p. 103476, 2020, doi: 10.1016/j.infrared.2020.103476.
- [28] F. Birch, “Elasticity and constitution of the Earth’s interior,” *Elastic Prop. Equations State*, vol. 5, no. 2, pp. 31–90, 2011, doi: 10.1029/sp026p0031.

#### Chapitre IV : Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés thermoélectriques des composés A Ga Te<sub>2</sub> (A=Ag, Cu)

---

- [29] T. Plirdpring *et al.*, “Chalcopyrite CuGaTe<sub>2</sub>: A high-efficiency bulk thermoelectric material,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 27, pp. 3622–3626, 2012, doi: 10.1002/adma.201200732.
- [30] G. A. Slack, “The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals,” *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.*, vol. 34, no. C, pp. 1–71, 1979, doi: 10.1016/S0081-1947(08)60359-8.
- [31] A. Otero-De-La-Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña, “Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 182, no. 10, pp. 2232–2248, 2011, doi: 10.1016/j.cpc.2011.05.009.
- [32] J. Shen *et al.*, “Substitutional defects enhancing thermoelectric CuGaTe<sub>2</sub>,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 11, pp. 5314–5320, 2017, doi: 10.1039/c6ta10770b.

# Conclusion Générale et perspectives

## Conclusion et perspective

**L**e besoin de nouveaux matériaux énergétiques alternatifs, en particulier des matériaux à l'état solide ont attiré une attention particulière aux matériaux thermoélectriques. D'autre part, les chalcogénures ternaires constituent une plateforme idéale pour étudier les caractéristiques physiques et chimiques complexes qui contrôlent l'efficacité des matériaux thermoélectriques, et sont également des matériaux prometteurs pour des applications potentielles dans les domaines de la photovoltaïque, de la luminescence, ainsi que des dispositifs thermoélectriques et spintroniques.

**D**urant ces travaux nous avons essayé d'améliorer les propriétés thermoélectriques de quelque chalcogènes ternaires à structure chalcopyrite, suite aux travaux théoriques et expérimentaux récentes, par différentes méthodes. Tous les calculs ont été exécutés en adoptant la théorie fonctionnelle de la densité telle qu'elle est mise en œuvre dans le code Wien2K. Une première étude a porté sur la substitution par le Sodium dans les sites de Cu du composé  $\text{CuTlSe}_2$ . L'analyse structurale et électronique de ces matériaux montre que le composé  $\text{CuTlSe}_2$  est un matériau semi-métallique et il subit une transition métal-semiconducteur lorsque le Cu est substitué par des atomes de Na. En plus, la substitution de Cu par Na diminue effectivement la conductivité thermique en raison de l'intensification de la diffusion des défauts et de la distorsion du réseau, et augmente le coefficient Seebeck à travers l'augmentation de concentration des porteurs de charges au niveau de Fermi par l'augmentation de la concentration du Sodium. Cela engendre une augmentation du facteur de mérite de 0.09 à 0.87 à température ambiante, impliquant une amélioration du rendement de conversion qui atteint une valeur maximale d'environ 5.5% dans le cas de l'alliage  $\text{Cu}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{TlSe}_2$ .

**L**a deuxième étude est réalisée par l'application d'une déformation biaxiale par traction et compression sur l' $\text{AgGaTe}_2$  et le  $\text{CuGaTe}_2$ . La contrainte a engendré une augmentation des coefficients thermoélectriques. Par conséquent, le facteur de mérite du composé  $\text{AgGaTe}_2$  et  $\text{CuGaTe}_2$  a atteint la valeur de 0.61 et 0.91 pour une concentration des trous de  $1.4 \times 10^{20}$  et  $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  correspondant à des contraintes de compression de 8% et 4%. Nous avons aussi remarqué que le rendement de conversion thermoélectrique du  $\text{CuGaTe}_2$  est supérieur à celui du  $\text{AgGaTe}_2$ .

**E**n conclusion, la substitution par le sodium et la déformation sont deux méthodes efficaces pour augmenter l'efficacité des matériaux étudiés dans le contexte de la thermoélectricité. Cependant, bien que ces approches aient montré des améliorations significatives, elles ne sont pas encore suffisantes pour atteindre le niveau de performance requis pour le développement d'un module thermoélectrique offrant une efficacité optimale. Par conséquent, dans nos recherches futures, nous envisageons d'explorer d'autres méthodes prometteuses pour améliorer les propriétés thermoélectriques des chalcopyrites étudiées. Parmi ces méthodes, la nano-structuration et la formation de super réseaux se présentent comme des alternatives prometteuses.

**D**e plus, dans le cadre de nos recherches futures, notre objectif est de concevoir des modules thermoélectriques en utilisant des composés à base de chalcogénures, tels que  $X_4Ch_3$  ( $X$  = matériaux des terres rares,  $Ch = S, Se, Te$ ), qui présentent une conductivité thermique relativement faible. Cependant, pour maximiser leur efficacité, nous prévoyons également d'appliquer des techniques de nano-structuration afin d'améliorer davantage leurs propriétés thermoélectriques.