



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: physique computationnelle

Par :

Mme. ZAIR Asma

Sur le thème

Étude numérique de nouveaux matériaux pour la conversion thermoélectrique.

Soutenue publiquement le 09/09/2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BEKHECHI Smaine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr BRAHMI Badr Eddine Nabil	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr HABCHI Mohamed	Professeur	Ecole Supérieure des Sciences Appliquées de Tlemcen	Examineur
Mr BENTALHA Zine el abidine	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr RERBAL Mohammed Benali	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire de physique theorique
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au sein de laboratoire de physique théorique LP7 de l'université abou bekr belkaid tlemcen.

J'exprime plus particulièrement ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon encadreur de thèse Mr. Badr-Eddine Nabil BRAHM, maître de conférence classe A à l'université abou bekr belkaid tlemcen pour son accueil très chaleureux, sa disponibilité et surtout pour ses qualités humaines. Je le remercie pour sa rigueur scientifique, son exigence, sa disponibilité, ses encouragements, en me faisant partager son expérience et ses connaissances, et aussi pour m'avoir supporté jusqu'à accomplir ce travail sous sa direction. Je désire vous témoigner toute ma gratitude pour la confiance que vous m'avez accordée et je veux vous exprimer mes respects et mon affection. Je souhaite que ce travail soit à la hauteur de vos espérances.

Tout en premier lieu, je tiens à remercier Mr. BERHECH Smaine, Professeur à l'Université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Mes sincères remerciements sont adressés à Messieurs Mr HABCHI Mohamed Professeur à L'Ecole Supérieure des Sciences Appliquées de Tlemcen, Mr BENTALHA Zine el abidine Professeur à l'Université de Tlemcen et Mr REBAL Mohammed Benali Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie également Mr. Tarik Ouahrani, professeur à l'École supérieure en sciences appliquées, pour son aide dans l'étude de l'alliage semi-Heusler IrFeSi .

Je remercie chaleureusement Nour El Houda, Yahia et les membres de l'équipe du laboratoire Physique Théorique pour leur gentillesse et leur sympathie sans limite.

Enfin, je tiens à remercier tous mes amis et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

ASMA ZAIR

Je dédie ce travail :

A la mémoire de ma mère

A mon père

A mes sœurs Ahlam et Lamia pour leur soutien

et leurs encouragements sincères

A toute ma famille

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin

A la réalisation de ce travail.

Table des matières

Introduction Générale	2
I. Notions de base sur la thermoélectricité	8
I.1. Effets thermoélectriques	9
I.1.1. Effet Seebeck	9
I.1.2. Effet Peltier	10
I.1.3. Effet Thomson	11
I.2. Relations de kelvin (Relation de Thomson)	11
I.2.1. Première relation thermoélectrique de Thomson	11
I.2.2. Deuxième relation thermoélectrique de Thomson	12
I.3. Coefficient de Seebeck	13
I.4. Conductivité électrique	14
I.5. Conductivité thermique	14
I.6. Facteur de mérite ZT	15
I.7. Facteur de puissance PF	16
I.8. Carrier concentration	16
I.9. Efficacité thermoélectrique	17
I.10. Modules thermoélectriques	18
I.11. Conclusion	19
Références	20
II. Matériaux thermoélectriques	22
II.1. Matériaux à basse température	24
II. 1.1. Matériaux à base de $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$	24
II. 1.2. Polymères	26
II.2. Matériaux à températures moyennes	26
II. 2.1. Tellurides des groupes $IV-VI$	26
II. 2.2. Skutterudites	27
II. 2.3. Clathrates	29
II.2.4. Mg_2B ($B= Si, Sn, Ge$)	30
II.3. Matériaux à haute température	32
II.3.1. Composés de semi-Heusler	32
II.3.2. Oxydes	33

II.3.3. Alliages à base de silicium-germanium	35
II.4. Conclusion	35
Références	36
III. Résultats et discussion	39
III.A. Matériaux semi-Heusler <i>IrFeSi</i>	41
III.A.1. Structure cristalline des alliages Heusler	41
III.A.2 Structure cristalline des semi-Heusler (<i>HH</i>)	44
III.A.3 Propriétés thermoélectriques des alliages semi-Heusler	45
III.A.4. Détails de calcul	48
III.A.5. Résultats et discussion	48
III.A.5.1. Propriétés structurales	48
III.A.5.2. Energie de formation	53
III.A.5.3. Stabilité dynamique	54
III.A.5.4. Propriétés élastiques	55
III.A.5.5. Propriétés électroniques	57
III.A.5.6. Propriété magnétique	62
III.A.5.7 Propriétés thermoélectriques	62
III.B. Propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques du <i>PbSe_{1-x}S_x</i> ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$)	66
III.B.1. Généralités sur les semi-conducteurs	66
III.B.2. <i>PbS</i> , <i>PbSe</i> et leur alliage ternaire <i>PbSe_{1-x}S_x</i>	67
III.B.3. Détails de calcul	69
III.B.4. Résultats et discussions	70
III.B.4.1 Propriétés structurales	70
III.B.4.2. Propriétés électroniques	73
III.B.4.3. Propriétés thermoélectriques	76
III.C. Conclusion	82
Références	84
Conclusion Générale	89

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma de l'effet Seebeck pour la production d'électricité.	10
Figure I.2 : Schéma de l'effet Peltier pour la réfrigération active.	10
Figure I.3 : Circuit thermoélectrique de Thomson.	12
Figure I.4 : Effet Thomson thermoélectrique.	13
Figure I.5 : Optimisation de ZT par l'accord de la concentration en porteurs.	16
Figure I.6 : Rendement de conversion des matériaux thermoélectriques en fonction du ZT moyen.	17
Figure I.7: Module thermoélectrique montrant le flux de charge sur le refroidissement et la production d'énergie.	18
Figure II.1 : Structure en couches de Bi_2Te_3 . Bi sont coordonnés octaédriquement par Te , résidant sur deux sites non équivalents.	25
Figure II.2 : ZT en fonction de la température pour le Bi_2Te_3 bulk avec différentes méthodes de préparation.	25
Figure II.3 : Structure cristalline de $PbTe$.	26
Figure II.4 : ZT en fonction de la température pour le $PbTe$ de type p et n .	27
Figure II.5 : Cellule unitaire de la Skutterudite.	28
Figure II.6 : ZT en fonction de la température pour les skutterudites de type p et n .	28
Figure II.7 : Structure cristalline des clathrates de type I.	29
Figure II.8 : ZT en fonction de la température pour quelques clathrates thermoélectriques à haute performance.	30
Figure II.9 : Structure cristalline cubique de type anti-fluorite de Mg_2B ($B = Si, Ge$ ou Sn) aux conditions ambiantes.	31
Figure II.10: Figure de mérite de : 1- $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}+Sb$; 2- $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}+0.6\%$ Sb ; 3- $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6} +1\%$ Bi ; 4- $Mg_2Si_{0.53}Sn_{0.4}Ge_{0.05}Bi_{0.02}$; 5- $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{0.98}Sb_{0.02}$.	31
Figure II.11 : Structure cristalline des alliages HH.	32
Figure II.12 : Figure de mérite en fonction de la température pour plusieurs alliages HH.	33
Figure II.13 : Structure cristalline de Na_xCoO_2 .	34
Figure II.14 : Figure de mérite en fonction de la température pour plusieurs composés d'oxydes.	34
Figure II.15 : ZT en fonction de la température pour plusieurs alliages de $SiGe$.	35
Figure III.1 : Tableau périodique formant les composés Heusler.	42
Figure III.2: Structure Heusler $L2_1$ (Full-Heusler).	42

Figure III.3 : Structures (régulière et inverse) des alliages Full-Heusler	43
Figure III.4: Structure Heusler quaternaire.	44
Figure III.5: Structure de semi-Heusler (<i>HH</i>).	45
Figure III.6 : Comparaison des performances thermoélectriques de (a) composés de semi-Heusler de type <i>n</i> et (b) de type <i>p</i> .	47
Figure III.7 : Structure cristalline des trois arrangements au sein des composés semi-Heusler <i>IrFeSi</i> .	49
Figure III.8 : Énergie totale en fonction du volume pour <i>IrFeSi</i> de type 1, 2 et 3 pour les états ferromagnétique (<i>FM</i>) et non magnétique (<i>NM</i>) et antiferromagnétique (<i>AFM</i>).	51
Figure III.9 : Énergie totale en fonction du volume pour <i>IrFeSi</i> de type 1, 2 et 3 pour les états ferromagnétiques (<i>FM</i>)	53
Figure III.10 : courbe de dispersion des phonons et densité partielle d'états des phonons du composé <i>IrFeSi</i> .	55
Figure III.11 : Structures de bandes polarisées en spin de <i>IrFeSi</i> à l'aide de <i>GGA-PBE</i> .	58
Figure III.12 : Structures de bandes polarisées en spin de <i>IrFeSi</i> à l'aide de <i>GGA+U</i> .	59
Figure III.13 : Densité d'états totale et partielle pour <i>IrFeSi</i> calculée à l'aide de <i>GGA +U</i> .	61
Figure III.14 : Variation du coefficient Seebeck en fonction de la température pour le composé <i>IrFeSi</i> .	64
Figure III.15 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la température pour le composé <i>IrFeSi</i> .	65
Figure III.16 : Variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour le composé <i>IrFeSi</i> .	65
Figure III.17 : Variation du coefficient de mérite (<i>ZT</i>) en fonction de la température pour le composé <i>IrFeSi</i> .	66
Figure III.18 : Différence entre les isolants, les métaux et les semi-conducteurs.	67
Figure III.19 : Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour <i>PbSe_{1-x}S_x</i> , comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard.	73
Figure III.20 : Structures de bande de <i>PbSe_{1-x}S_x</i> (<i>a</i> : <i>x</i> =0, <i>b</i> : <i>x</i> =0.25, <i>c</i> : <i>x</i> =0.50, <i>d</i> : <i>x</i> =0.75, <i>e</i> : <i>x</i> =1) le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.	75
Figure III.21 : Coefficient de Seebeck calculé pour <i>PbSe_{1-x}S_x</i> (<i>a</i> : <i>x</i> =0, <i>b</i> : <i>x</i> =0.25, <i>c</i> : <i>x</i> =0.50, <i>d</i> : <i>x</i> =0.75, <i>e</i> : <i>x</i> =1) à 200 K, 300 K, 400K et 500 K.	78
Figure.III.22 : Conductivité électrique calculée pour <i>PbSe_{1-x}S_x</i> (<i>a</i> : <i>x</i> =0, <i>b</i> : <i>x</i> =0.25, <i>c</i> : <i>x</i> =0.50, <i>d</i> : <i>x</i> =0.75, <i>e</i> : <i>x</i> =1) à 200 K, 300 K, 400K et 500 K.	79

Figure III.23 : Conductivité thermique calculée pour $PbSe_{1-x}S_x$ ($a : x=0$, $b : x=0.25$, $c : x=0.50$, $d : x=0.75$, $e : x=1$) à 200 K, 300 K, 400K et 500 K.

80

Figure III.24 : Figure de mérite pour $PbSe_{1-x}S_x$ ($a : x=0$, $b : x=0.25$, $c : x=0.50$, $d : x=0.75$, $e : x=1$) à 200 K, 300 K, 400K et 500 K).

81

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Source de chaleur et gamme de température des matériaux thermoélectriques	24
Tableau II.2 : Figure de mérite ZT pour quelques polymères.	26
Tableau III.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$.	45
Tableau III.2 : Positions de Wyckoff parmi les trois arrangements atomiques dans la structure de semi-Heusler $C1_b$	49
Tableau III. 3 : Paramètre du réseau (a) et le module de compressibilité (B) et la dérivé du module de compressibilité (B') calculés à partir de l'équation d'état de Murnaghan	51
Tableau III.4 : Constantes élastiques C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et rapport B/G pour le composés $IrFeSi$.	56
Tableau III.5 : Moments magnétiques totaux et atomiques des composés $IrFeSi$.	62
Tableau III.6 : Positions atomique pour l'alliage $PbSe_{1-x}S_x$.	70
Tableau III.7 : Paramètre du réseau a , module de compressibilité B et la dérivée de la pression B' des alliages $PbSe_{1-x}S_x$ pour différentes concentrations x .	72
Tableau III.8 : Gaps énergétiques des alliages $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) calculés par $GGA-PBE$, et comparés à d'autres valeurs théoriques et expérimentales.	76

Introduction Générale

Introduction Générale

L'augmentation constante de la demande en énergie au sein de la société contemporaine a engendré une dépendance significative aux ressources énergétiques fossiles. Cette dépendance a des conséquences néfastes, notamment la pollution atmosphérique et la préoccupation grandissante concernant la viabilité environnementale à l'échelle mondiale. De ce fait, de nombreuses nations se sont engagées dans des initiatives visant à atténuer leurs émissions de gaz à effet de serre, reconnaissant ainsi la nécessité de remédier à cette situation préoccupante.

Dans ce contexte, la thermoélectricité émerge comme une approche prometteuse pour répondre à cette demande croissante en énergie tout en réduisant l'empreinte environnementale. La thermoélectricité est une technologie qui exploite les différences de température pour générer de l'électricité de manière propre et durable. Elle offre un potentiel considérable pour diverses applications technologiques [1-4].

L'effet thermoélectrique est composé de trois effets distincts appelés effets Seebeck, Peltier et Thomson. Le premier permet la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique, ce qui permet la création de générateurs thermoélectriques (thermoelectric generators *TEGs*) utilisant des dispositifs à l'état solide en présence d'un gradient de température. D'autre part, l'effet Peltier permet un processus inverse, où un courant électrique passant à travers un dispositif à l'état solide entraîne un effet de refroidissement, qui peut être conçu pour créer un module de refroidissement thermoélectrique (thermoelectric cooling *TEC*). Il est immédiatement clair qu'il s'agit de phénomènes fascinants et puissants qui peuvent trouver leur utilité dans de nombreuses applications [5,6].

Les performances des matériaux thermoélectriques sont évaluées à travers deux paramètres importants : le facteur de mérite ZT et le facteur de puissance PF . Le facteur de puissance PF est une quantité utile définie comme $S^2\sigma$ (où S est le coefficient Seebeck et σ est la conductivité électrique) qui détermine la quantité de travail qui peut être effectuée. La maximisation des performances nécessite un facteur de puissance élevé et une faible conductivité thermique. Ce qu'il faut également prendre en compte pour la conception d'un dispositif, c'est le fait que les courbes ZT varient considérablement d'un matériau à l'autre et que les valeurs de ZT maximales souvent citées peuvent être prometteuses, elles peuvent se produire à des températures qui ne sont pas appropriées pour la température de fonctionnement du dispositif. Par conséquent, les valeurs ZT moyennes sur une large gamme

de températures doivent également être prises en considération. Le facteur de mérite est l'un des principaux estimateurs permettant de déterminer la qualité des matériaux thermoélectriques. Les efforts de recherche actuels visent à concevoir des matériaux présentant des valeurs $ZT > 1$ [7,8]. Les matériaux ayant un ZT de 1 peuvent généralement atteindre des efficacités de conversion énergétique d'environ 5-10% [9,10].

Les applications thermoélectriques peuvent être divisées en applications de conversion d'énergie et de refroidissement. L'effet Seebeck est mis en œuvre pour convertir l'énergie thermique en électricité, et l'effet Peltier est utilisé pour le refroidissement thermoélectrique.

Les générateurs thermoélectriques sont une option viable pour les applications de récupération de la chaleur résiduelle. Des générateurs thermoélectriques ont été mis en œuvre pour récupérer la chaleur résiduelle d'un moteur diesel [11]. De plus, environ 70 % de carburant utilisé dans les automobiles est évacué sous forme de chaleur résiduelle [12], qui peut être utilisée comme source de chaleur pour les générateurs thermoélectriques, afin d'améliorer le rendement énergétique de l'automobile. De même, la chaleur résiduelle des moteurs d'avion a été utilisée comme source de chaleur pour les générateurs thermoélectriques afin d'améliorer l'efficacité globale des moteurs de avions qui peuvent perdre jusqu'à 70 % de l'énergie chimique potentielle [13]. La production d'énergie thermoélectrique peut être mise en œuvre partout où une source de chaleur est disponible et, idéalement, une source de chaleur résiduelle en raison de la faible efficacité de conversion de la chaleur en électricité. Le corps humain dégage une quantité considérable d'énergie thermique, des générateurs thermoélectriques ont été mis en œuvre pour utiliser la chaleur résiduelle du corps. Ces générateurs thermoélectriques qui récupèrent la chaleur résiduelle du corps sont utilisés pour alimenter des dispositifs tels que les nœuds de capteurs sans fil, les électrocardiogrammes et les oxymètres de pouls [14-16]. En outre, les générateurs thermoélectriques *TEGs* peuvent être intégrés aux systèmes de chauffage résidentiels, qui nécessitent à la fois du combustible et de l'électricité pour la production de chaleur et de l'électricité pour le fonctionnement de ses composants électriques. Ces systèmes de chauffage sont plus fiables pour fournir de la chaleur dans des conditions climatiques extrêmes que les systèmes classiques connectés au réseau électrique. Des modules thermoélectriques peuvent être mis en œuvre pour rendre ces systèmes véritablement autonomes [17]. Des *TEG* ont également été intégrés à des chaudières à gaz résidentielles avec un rendement de conversion chaleur-électricité de 4 % [18].

En raison de l'importance des matériaux thermoélectriques et de leurs applications prometteuses dans ce travail, nous étudierons les propriétés thermoélectriques de familles de

matériaux prometteuses pour la fabrication de dispositifs thermoélectriques destinés à la récupération de la chaleur résiduelle. Plus précisément, la recherche dans ce travail se concentrera sur les alliages semi-Heusler (Half Heusler HH). Cette famille de matériaux est prometteuse en termes d'efficacité thermoélectrique économiquement viable, de coût relativement faible et de composition relativement abondante. Cela en fait des candidats pour remplacer les thermoélectriques actuels les plus performants mais toxiques [11].

La recherche dans ce travail se concentrera aussi sur les semi-conducteurs $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1), les semi-conducteurs PbS et $PbSe$ montrent de bonnes propriétés thermoélectriques $ZT = 0.7$ et 0.76 respectivement [19]. Par conséquent, les semi-conducteurs $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) sont potentiellement de bons candidats pour les applications thermoélectriques.

Cette thèse est divisée en deux grandes parties :

- Dans la première partie (chapitres 1 et 2), nous présentons une étude bibliographique assez générale dans laquelle nous exposons quelques concepts sur la thermoélectricité, ainsi que les différents matériaux thermoélectriques.
- La deuxième partie est celle des résultats et des interprétations qui comprend le troisième chapitre, Dans cette partie, nous présentons deux études : la première est une analyse approfondie des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermoélectriques du composé semi-Heusler $IrFeSi$ et la seconde est une étude des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques du semi-conducteur $PbSe_{1-x}S_x$ ($x= 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$).

Finalement nous terminons par une conclusion générale.

Références

- [1] R. Freer, & A.V. Powell, (2020). Realising the potential of thermoelectric technology: A Roadmap. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(2), 441-463.
- [2] R. Muangma, V. Kosalathip, T. Kumpeerapun, & P. Limsuwan, (2014). Preparation and Characterization of P-Type $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_3$ Thin Film Using Pulsed CO_2 Laser. *Materials Sciences and Applications*, 2014.
- [3] S. Li, & C. Persson, (2015). Thermal Properties and Phonon Dispersion of Bi_2Te_3 and CsBi_4Te_6 from First-Principles Calculations. *Journal of Applied Mathematics and Physics*, 3(12), 1563.
- [4] E. Macia, (Ed.). (2015). Thermoelectric materials: advances and applications.
- [5] L. E. Bell, (2008). Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 321(5895), 1457-1461..
- [6] H. J. Goldsmid, (2016). *Introduction to thermoelectricity* (Vol. 121). Springer.
- [7] G. J. Snyder, & E.S. Toberer. (2008). Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, 7(2), 105-114.
- [8] A. Tarancón, & V. Esposito, (Eds.). (2021). *3D printing for energy applications*. John Wiley & Sons, Incorporated.
- [9] J. Wei, L. Yang, Z. Ma, P. Song, M. Zhang, J. Ma, ... & X. Wang, (2020). Review of current high-ZT thermoelectric materials. *Journal of Materials Science*, 55, 12642-12704.
- [10] G.A. Naydenov, (2019). *First Principles Modelling of Thermoelectric Materials* (Doctoral dissertation, University of York)..
- [11] Y. Zhang, M. Cleary, X. Wang, N. Kempf, L. Schoensee, J. Yang, ... & L. Meda. (2015). High-temperature and high-power-density nanostructured thermoelectric generator for automotive waste heat recovery. *Energy Conversion and Management*, 105, 946-950.
- [12] J. Yang, & F. R. Stabler. (2009). Automotive applications of thermoelectric materials. *Journal of electronic materials*, 38(7), 1245.
- [13] V. D. Lee. (2014). *Waste heat reclamation in aircraft engines* (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).
- [14] V. Leonov, T. Torfs, P. Fiorini, & C. Van Hoof, (2007). Thermoelectric converters of human warmth for self-powered wireless sensor nodes. *IEEE Sensors Journal*, 7(5), 650-657.
- [15] T. Torfs, V. Leonov & R. Vullers. (2007). Pulse oximeter fully powered by human body heat.

- [16] F. Suarez, A. Nozariasbmarz, D. Vashae, & M. C. Öztürk. (2016). Designing thermoelectric generators for self-powered wearable electronics. *Energy & Environmental Science*, 9(6), 2099-2113.
- [17] K. Qiu, & A.C.S. Hayden. (2008). Development of a thermoelectric self-powered residential heating system. *Journal of Power Sources*, 180(2), 884-889.
- [18] Y. Zhang, X. Wang, M. Cleary, L. Schoensee, N. Kempf, & J. Richardson. (2016). High-performance nanostructured thermoelectric generators for micro combined heat and power systems. *Applied Thermal Engineering*, 96, 83-87.
- [19] H. Kurt, & J. M. D. Coey. (2016). Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications.

Chapitre I

Notions de base sur la
thermoélectricité

Chapitre I

*Chapitre I : Notions de base sur la
thermoélectricité*

De nos jours, les problèmes environnementaux tels que le réchauffement de la planète, les changements climatiques, les émissions de gaz à effet de serre, l'appauvrissement de la couche d'ozone, les pluies acides, s'amplifient en raison de la consommation extensive de combustibles fossiles. Selon les données statistiques, plus de 60% de l'énergie est gaspillée principalement sous forme de chaleur. Les matériaux thermoélectriques ont suscité un intérêt mondial en raison de leur capacité à convertir directement l'énergie thermique en énergie électrique et vice versa, fournissant ainsi une source d'énergie propre et renouvelable. Cette conversion présente de nombreux avantages en raison de son fonctionnement à l'état solide, de ses émissions sans gaz, de son fonctionnement sans maintenance, sans pièces mobiles, sans bruit et sans réaction chimique, de son absence de nuisance pour l'environnement, de sa petite taille, de la faisabilité de son application dans une large gamme de températures et enfin de sa grande fiabilité [1,2].

Ce chapitre est consacré à la compréhension de la thermoélectricité et de ses trois effets ainsi que de la relation entre les trois coefficients thermoélectriques. Le rendement thermoélectrique et les coefficients qui l'affectent ont également été étudiés.

I.1 Effets thermoélectriques

L'effet thermoélectrique repose sur deux principes fondamentaux : l'effet Seebeck et l'effet Peltier, qui sont liés au principe de la conversion de l'énergie, de l'énergie thermique à l'électricité ou vice versa [1].

I.1.1 Effet Seebeck

L'effet Seebeck, observé lorsqu'une température appliquée pousse les porteurs de charge (électrons ou trous) du matériau à diffuser du côté chaud vers le côté froid, entraîne un flux de courant dans le circuit. Ce courant est la force électromotrice existant dans le circuit commun sont appelés respectivement le thermo-courant et la force thermo-électromotrice. L'augmentation de la différence de tension ΔV augmente la différence de température ΔT entre les deux joints de matériaux dissemblables. Il convient de noter que la relation entre la tension Seebeck et la température n'est linéaire que pour de faibles variations de température. Pour des plages de température plus importantes, elle devient non linéaire.

Le coefficient Seebeck est lié aux propriétés intrinsèques des matériaux. Ce coefficient est relativement faible pour des matériaux comme les métaux, $11\mu VK^{-1}$ ou moins, alors qu'il serait beaucoup plus important autour de $\pm 100\mu VK^{-1}$ et plus pour la plupart des semi-conducteurs.

$$J = \sigma(\Delta V + E_{emf}) \quad (I.1)$$

Où J , σ , ΔV , E_{emf} sont respectivement le courant local ($A.m^{-2}$), la conductivité électrique ($S.m^{-1}$), la différence de tension (V) et la force électromotrice (V).

En général, l'effet Seebeck est décrit localement par la création d'une force électromotrice :

$$E_{emf} = -S\nabla T \quad (I.2)$$

Où S est le coefficient Seebeck ($V.K^{-1}$) et ∇T le gradient de température.

Si le système atteint l'état d'équilibre, $J=0$ ($A.m^{-2}$), alors la tension est donnée simplement par la force électromotrice :

$$-\Delta V = S\Delta T \quad (I.3)$$

Où ΔV est la différence de tension (V), et ΔT la différence de température (K) [2,3].

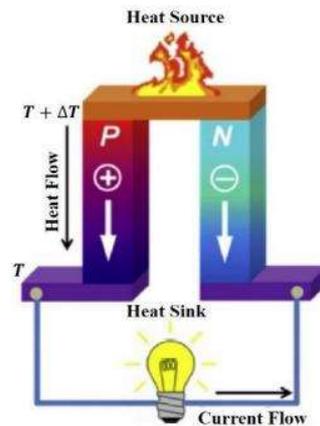


Figure I.1 : Schéma de l'effet Seebeck pour la production d'électricité. Une différence de température appliquée provoque la diffusion des porteurs de charge du matériau (trous ou électrons) du côté chaud vers le côté froid, ce qui entraîne un flux de courant dans le circuit [4].

I.1.2 Effet Peltier

L'effet Peltier s'observe lorsque le courant existe dans le circuit, la jonction de deux conducteurs dissemblables dégage ou absorbe la chaleur en fonction du sens du courant. Ce phénomène est principalement dû à la différence des énergies de Fermi entre deux matériaux. La capacité de rejet ou d'absorption de la chaleur est liée à la propriété des deux conducteurs dissemblables et à la température de la jonction.

$$\dot{Q} = (\Pi_A - \Pi_B)I \quad (\text{I.4})$$

Où \dot{Q} est la chaleur générée à la jonction par unité de temps (W), Π_A (ou Π_B) le coefficient de Peltier des conducteurs A et B ($V.m^{-1}$), et I le courant électrique (A) [3,5].

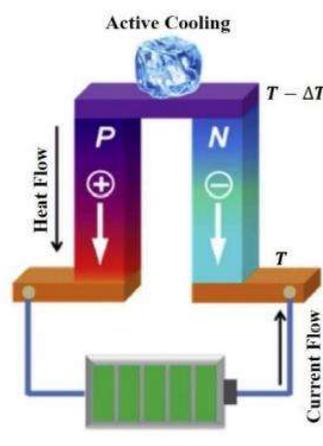


Figure I.2 : Schéma de l'effet Peltier pour la réfrigération active. La chaleur se développe à la jonction supérieure et est absorbée à la jonction inférieure lorsqu'on fait circuler un courant dans le circuit[4].

I.1.3 Effet Thomson

Il existe un troisième effet prédit et découvert par William Thomson, également connu sous le nom de Lord Kelvin. L'effet Thomson décrit l'échange de chaleur avec l'environnement extérieur lorsqu'un courant électrique passe dans un conducteur soumis à un gradient de température [1-4]. La production ou l'absorption de chaleur par unité de temps est décrite comme suit :

$$\dot{Q} = -\tau \vec{j} \cdot \Delta T \quad (\text{I.5})$$

Où τ est le coefficient de Thomson et \vec{j} flux électrique [6-9].

I.2. Relations de kelvin (Relation de Thomson)

En 1857, Thomson a montré que les trois coefficients régissant les effets décrits ci-dessus sont liés [10]. Les équations qui illustrent cette relation sont appelées relations de Thomson.

I.2.1 Première relation thermoélectrique de Thomson

Thomson a utilisé un modèle physique d'un circuit thermoélectrique (voir Figure I.3) constitué de deux conducteurs dont les jonctions sont maintenues à des températures absolues T et $T+dT$. Une force électromotrice thermique (Thermo-EMF) apparaissant dans le circuit transporte la charge électrique q à travers les conducteurs. Lorsque le courant thermoélectrique traverse ce circuit, la chaleur de Peltier Πq est émise à une jonction et absorbée à la jonction froide $(\Pi+d\Pi)q$, Π étant le coefficient de Peltier. Selon la deuxième loi de la thermodynamique, la chaleur de Peltier Πq est convertie en énergie électrique $qSdT$ avec un rendement maximal possible, dans le cadre de la théorie thermodynamique de Thomson du cycle de Carnot [11].

$$qSdT = \frac{dT}{T} \Pi S \quad (\text{I.6})$$

Ainsi, apparaît la première relation thermoélectrique de Thomson [10] qui combine les coefficients de deux phénomènes thermoélectriques, à savoir ceux de Seebeck S et de Peltier Π :

$$\Pi = ST \quad (\text{I.7})$$

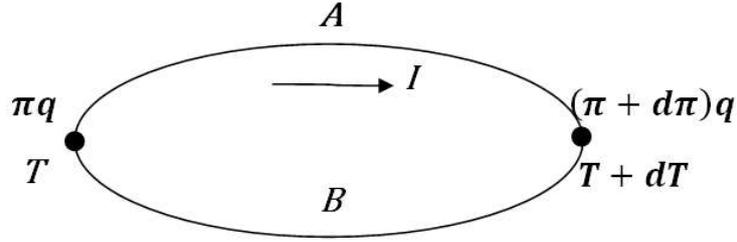


Figure I.3 : Le circuit thermoélectrique de Thomson.

I.2.2 Deuxième relation thermoélectrique de Thomson

Thomson a également considéré que pour préserver l'équilibre thermique dans le circuit thermoélectrique, il devrait y avoir un autre effet thermoélectrique distribué qui conduit soit à l'émission de chaleur, soit à l'absorption de chaleur dans la masse du semi-conducteur avec le courant, à condition que l'équilibre thermique y soit violé (voir Figure I.4) [11]. Par conséquent, dans chacun des conducteurs A et B qui forment un circuit thermoélectrique, la chaleur $\tau_a q dT$ et $\tau_b q dT$ devrait être émise ou absorbée ; où τ_a , τ_b sont les coefficients de Thomson des matériaux. La loi de conservation de l'énergie pour un circuit thermoélectrique a alors la forme de :

$$\begin{array}{cccccc} S q dT - (\Pi + d\Pi) q + \Pi q + \tau_a q dT - \tau_b q dT = 0 & & & & & (I.8) \\ (1) & (2) & (3) & (4) & (5) & \end{array}$$

Où le premier composant est l'énergie électrique, le deuxième et le troisième sont la chaleur Peltier aux jonctions, le quatrième et le cinquième sont la chaleur Thomson dans les conducteurs A et B .

En réduisant la dernière équation par q et en la divisant par terme par dT , ainsi qu'en utilisant l'expression (I.6)

$$\frac{d\Pi}{dT} = \frac{dS}{dT} T + S \quad (I.9)$$

On a obtenu que :

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS}{dT} \quad (I.10)$$

Ainsi la formule (I.10) est la deuxième relation de Thomson [10,12].

Les relations (I.10) et (I.7) montrent que la connaissance de l'un quelconque des trois coefficients nous renseigne sur la valeur des deux autres. Le plus souvent, le choix se porte sur le coefficient Seebeck S car il est le plus facile à déterminer expérimentalement.

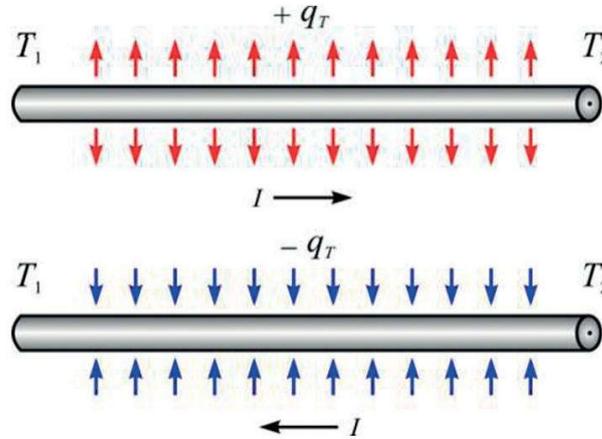


Figure I.4 : Effet Thomson thermoélectrique.

I.3. Coefficient de Seebeck

Le coefficient Seebeck S est une propriété du matériau et il est lié au fait que les porteurs de charge conduisent à la fois l'électricité et la chaleur. Le champ électrique induit par la diffusion des porteurs de charge provoque une tension, appelée tension de Seebeck.

L'influence des propriétés de transport sur le coefficient Seebeck peut être exprimée par un modèle de transport d'électrons prenant en compte la concentration des porteurs de charge et la masse effective d'interconnexion [13].

$$S = \frac{8\pi^2 K_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{I.11})$$

Avec m^* la masse effective, n la concentration de porteurs, k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, e la charge élémentaire et T la température.

Enfin, un matériau possède un S positif ou négatif en fonction de ses porteurs de charge majoritaires. Le coefficient Seebeck des deux types de porteurs est donc calculé par une moyenne pondérée par leurs valeurs de conductivité électrique respectives (σ_e ou σ_h) :

$$S = \frac{S_e \sigma_e + S_h \sigma_h}{\sigma_e + \sigma_h} \quad (\text{I.12})$$

Les lettres e et h désignant respectivement la contribution des électrons (electrons) ou des trous (holes) [13,14].

I.4. Conductivité électrique

La conductivité électrique σ est définie comme la capacité d'un matériau à permettre le transport de charges électriques. Elle est exprimée en $S.m^{-1}$ (siemens par mètre), Elle est liée à la mobilité des porteurs de charge μ et à leur densité n et donnée par l'équation suivante pour un seul type de porteur :

$$\sigma = ne\mu \quad (I.13)$$

Lorsque les trous et les électrons contribuent tous deux à la conductivité électrique, leurs contributions s'additionnent :

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h \quad (I.14)$$

Avec n et μ_e désignant respectivement la concentration et la mobilité des électrons et p et μ_h la concentration et la mobilité des trous. Dans les semi-conducteurs, une conductivité électrique élevée peut généralement être obtenue par dopage pour augmenter la concentration de porteurs.

L'influence des propriétés de transport sur le coefficient Seebeck et la conductivité électrique peut parfois avoir des effets opposés. Par exemple, l'augmentation de la concentration en porteurs de charge n'est pas bénéfique pour le Seebeck mais est une bonne solution pour augmenter la conductivité électrique. De plus, une compétition générale existe entre la mobilité et la concentration en porteurs de charge, car l'augmentation de la concentration entraîne généralement une diminution de la mobilité [14].

I.5 Conductivité thermique

La conductivité thermique κ est définie comme la capacité à transférer la chaleur à travers un matériau. Elle est exprimée en $W.m^{-1}.K^{-1}$. Plusieurs sources sont responsables de la conductivité thermique : les porteurs de charge élémentaires, les paires électron-trou et les phonons. Les porteurs de charge sont responsables de la conductivité thermique électronique κ_e , les paires électron-trou de la contribution bipolaire κ_{bi} et les phonons de la conductivité thermique du réseau κ_{lat} . Les phonons sont désignés comme des vibrations quantifiées du réseau, c'est-à-dire une excitation élastique collective des atomes dans la matière condensée.

Cela produit des ondes qui peuvent transporter de la chaleur à travers le cristal. La contribution bipolaire provient des paires électron-trou qui se forment à haute température, dans le régime intrinsèque. Par conséquent, κ peut être exprimé comme suit :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{lat} + \kappa_{bi} \quad (\text{I.15})$$

Comme κ_e est lié aux porteurs de charge, il peut également être lié à la conductivité électrique σ par la relation de Wiedemann-Franz :

$$\kappa_e = L_0 \sigma T \quad (\text{I.16})$$

L_0 étant le facteur de Lorenz, qui est généralement considéré comme constant pour les métaux mais peut être exprimé en fonction du coefficient Seebeck pour plus de précision dans les semi-conducteurs [15] :

$$L_0 = 1.5 + e \left(\frac{-|S|}{116} \right) \quad (\text{I.17})$$

κ_{lat} dépend des contributions des phonons de toutes les fréquences et peut être calculé en utilisant le libre parcours moyen des phonons, en tenant compte de certaines interactions entre phonons. Cependant, elle est généralement obtenue en soustrayant κ_e de la conductivité thermique totale, ce qui n'est pas totalement exact à haute température, car il reste encore la contribution bipolaire dans l'équation :

$$\kappa - \kappa_e \approx \kappa_{lat} \quad (\text{I.18})$$

Cependant, comme la performance thermoélectrique est généralement améliorée avec une faible conductivité thermique κ mais une forte conductivité électrique σ , les expériences tendent à se concentrer sur la réduction de κ_{lat} au lieu de κ_e , ce dernier étant lié à σ . Pour ce faire, la diffusion des phonons est intéressante et peut être réalisée par la diffusion des joints de grains (en adaptant la taille des grains ou le type de joint de grains), la diffusion des défauts ponctuels ou même la diffusion des interfaces en utilisant un système multicouche composé de films minces [14].

I.6. Facteur de mérite ZT

Le facteur de mérite thermoélectrique ZT détermine les performances du matériau thermoélectrique, il est donné par la relation suivante :

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} \quad (\text{I.19})$$

Pour obtenir une valeur élevée de ZT , il faut un coefficient Seebeck S et une conductivité électrique σ élevés et une faible conductivité thermique κ . Le facteur de mérite ZT est une fonction de S , σ et κ qui sont couplés et dépendent fortement de nombreuses propriétés fondamentales telles que la structure électronique, la structure cristalline du matériau et la concentration des porteurs. Harmoniser les effets de ces dépendances superposées pour améliorer le ZT est un défi important.

I.7. Facteur de puissance PF

Une autre grandeur thermoélectrique se cache dans le facteur de mérite. En effet, le produit σS^2 est appelé le facteur de puissance PF (en $W.m^{-1}.K^{-2}$). Il révèle la puissance maximale que le matériau est capable d'atteindre. Le facteur de puissance peut être optimisé en adaptant la concentration en porteurs. Pour augmenter le ZT et avoir les meilleures performances, les matériaux doivent avoir un facteur de puissance élevé et une faible conductivité thermique.

I.8. Carrier concentration

La figure I.5 montre la variation de toutes les propriétés thermoélectriques en fonction de la concentration en porteurs. Il est clair que l'augmentation de la concentration en porteurs a un effet positif sur les conductivités thermique et électrique ; par contre elle est néfaste pour le coefficient Seebeck, donc pour ZT et PF . Le facteur de puissance atteint son maximum à une concentration supérieure à ZT , ce qui s'explique par le fait que ZT prend également en compte la conductivité thermique. De plus, les performances thermoélectriques optimales sont atteintes par une concentration de porteurs comprise entre 10^{19} et 10^{20} porteurs par cm^3 [13].

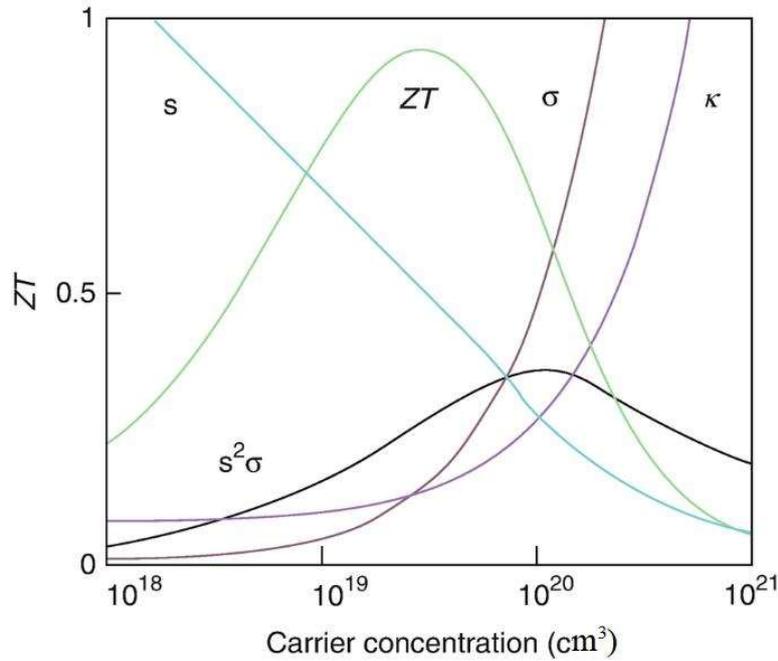


Figure I.5 : Optimisation de ZT par l'accord de la concentration en porteurs [13].

I.9. Efficacité thermoélectrique

L'efficacité d'un matériau dans un générateur thermoélectrique (ou refroidisseur) est définie par son facteur de puissance PF , Le facteur de mérite ZT a été considéré comme un paramètre de conception pour montrer l'efficacité des matériaux thermoélectriques. Pour le module thermoélectrique, l'efficacité maximale η_{max} est donnée par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m + \frac{T_c}{T_h}}} \quad (I.20)$$

Où ZT_m est le ZT moyen de la baisse de température, T_h la température de la source de chaleur (côté chaud), et T_c la température du côté froid [16,17].

La figure I.6 indique qu'un ZT moyen plus élevé accompagné d'une grande différence de température conduira au rendement de conversion le plus élevé, qui peut être comparable à celui des moteurs thermiques traditionnels [4].

Les matériaux thermoélectriques commerciaux présentent un ZT d'environ l'unité. A l'échelle du laboratoire, le ZT atteint environ 2. Comme on peut le voir sur la figure I.6, seuls les matériaux thermoélectriques dont la valeur du ZT est supérieure à 2 sont capables de convertir la chaleur perdue en une énergie électrique utile [18].

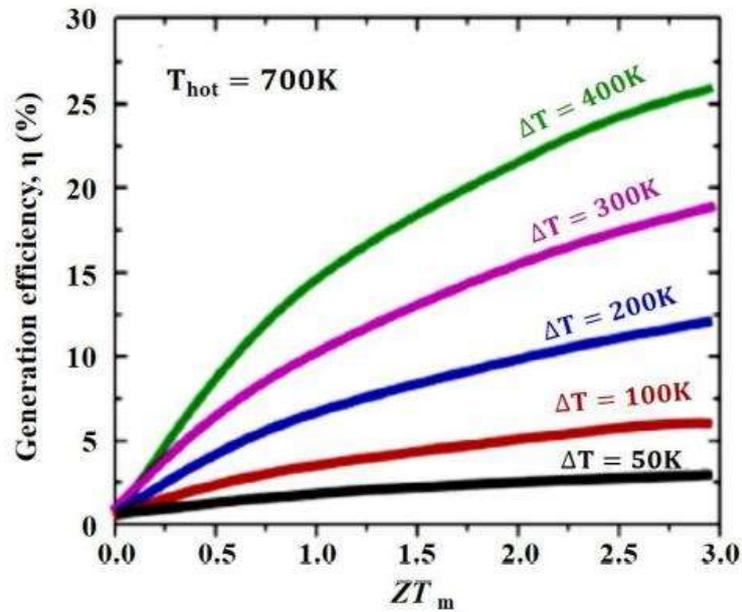


Figure I. 6 : Rendement de conversion des matériaux thermoélectriques en fonction du ZT_m moyen [4].

I.10. Modules thermoélectriques

Les effets Peltier et Seebeck sont à l'origine des dispositifs de réfrigération thermoélectrique et de production d'énergie thermoélectrique, respectivement. Un module thermoélectrique est constitué de p (contenant des trous libres) et n (contenant des électrons libres) branches qui sont connectées thermiquement en parallèle et électriquement en série. Les branches p et n sont reliées par un métal d'interconnexion dont le coefficient Seebeck est presque nul (comme le cuivre) et la série de branches est placée entre une source de chaleur et un absorbant de chaleur (figure I.7). Chaque module thermoélectrique est constitué de plusieurs dizaines ou centaines de paires de couples thermoélectriques. Lorsqu'un courant électrique traverse le module thermoélectrique, la chaleur est absorbée du côté froid du module et rejetée du côté chaud, de sorte que le dispositif agit comme un refroidisseur. D'autre part, si une différence de température externe est appliquée au module, l'énergie électrique sera fournie à une charge externe et le dispositif agit comme un générateur d'énergie [16].

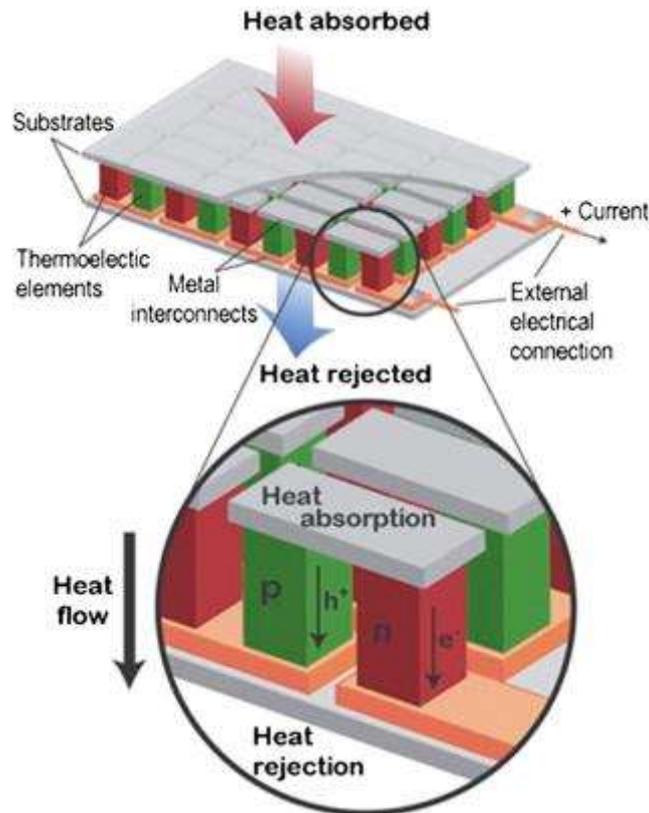


Figure I.7: Module thermoélectrique montrant le flux de charge sur le refroidissement et la production d'énergie [16].

I.11. Conclusion

La consommation extensive de combustibles fossiles entraîne des problèmes environnementaux tels que le réchauffement de la planète, le changement climatique, l'émission de gaz à effet de serre, l'appauvrissement de la couche d'ozone et les pluies acides. Les matériaux thermoélectriques ont suscité un intérêt mondial en raison de leur capacité à convertir directement l'énergie thermique en énergie électrique et vice versa, fournissant ainsi une source d'énergie propre et renouvelable.

Dans ce chapitre, les phénomènes thermoélectriques et le rendement thermoélectrique ont été étudiés. L'efficacité des matériaux thermoélectriques se réfère à leur facteur de mérite sans dimension ZT , qui dépend de la température, du carré du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique et de l'inverse de la conductivité thermique totale. Les propriétés de transport (mobilité, masse effective et concentration des porteurs de charge) sont non seulement liées entre elles mais aussi aux paramètres thermoélectriques. Ceci explique la

difficulté de trouver les meilleures propriétés thermoélectriques, puisque les paramètres de transport ont généralement des effets opposés les uns aux autres. Dans le deuxième chapitre de cette thèse, nous découvrirons des matériaux qui défient ces difficultés et possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques.

Références

- [1] A. Ahmed & S. Han (2015). Thermoelectric properties of cobalt–antimonide thin films prepared by radio frequency co-sputtering. *Thin Solid Films*, 587, 150-155.
- [2] L. E. Bell, (2008). Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 321(5895), 1457-1461.
- [3] J. R. Szczech, J. M. Higgins, & S. Jin. (2011). Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials. *Journal of Materials Chemistry*, 21(12), 4037-4055.
- [4] X. Zhang, & L.D. Zhao. (2015). Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. *Journal of Materiomics*, 1(2), 92-105.
- [5] R. He, S. Gahlawat, C. Guo, S. Chen, T. Dahal, H. Zhang, ... & Z. Ren. (2015). Studies on mechanical properties of thermoelectric materials by nanoindentation. *physica status solidi (a)*, 212(10), 2191-2195.
- [6] E. Macia, (Ed.). (2015). Thermoelectric materials: advances and applications.
- [7] G. S. Nolas, J. Sharp, & J. Goldsmid. (2001). *Thermoelectrics: basic principles and new materials developments* (Vol. 45). Springer Science & Business Media.
- [8] T. M. Tritt, (2011). Thermoelectric phenomena, materials, and applications. *Annual review of materials research*, 41, 433-448.
- [9] H. J. Goldsmid, (2016). *Introduction to thermoelectricity* (Vol. 121). Springer.
- [10] W. Thomson, (1857). IX.—On the dynamical theory of heat. Part V. Thermo-electric currents. *Earth and Environmental Science Transactions of The Royal Society of Edinburgh*, 21(1), 123-171.
- [11] M. W. Collins, R. C. Dougal, C. Koenig, & I. Ruddock, (Eds.). (2015). *Kelvin, thermodynamics and the natural world* (Vol. 10). WIT Press.
- [12] W. Thomson. (1857). on a mechanical theory of thermo-electric currents. *Proceedings of the Royal society of Edinburgh*, 3, 91-98.
- [13] G. J. Snyder, & E. S. Toberer. (2008). Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, 7(2), 105-114.
- [14] T. M. Tritt. (2002). Thermoelectric materials: Principles, structure, properties, and applications.
- [15] H. S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, & G. J. Snyder. (2015). Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL materials*, 3(4), 041506.

- [16] R. Saidur, M. Rezaei, W. K. Muzammil, M. H. Hassan, S. Paria, & M. Hasanuzzaman. (2012). Technologies to recover exhaust heat from internal combustion engines. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(8), 5649-5659.
- [17] W. Liu, & S. Bai, (2019). Thermoelectric interface materials: a perspective to the challenge of thermoelectric power generation module. *Journal of Materiomics*, 5(3), 321-336.
- [18] C. Han, Z. Li, & S. Dou, (2014). Recent progress in thermoelectric materials. *Chinese science bulletin*, 59, 2073-2091.

Chapitre II
Matériaux thermoélectriques

C

hapitre II

Matériaux thermoélectriques

Aujourd'hui, en augmentant le nombre de domaines d'application potentiels, les matériaux thermoélectriques sont confrontés à un nouveau défi qui consiste à introduire et à développer des composés plus efficaces, non toxiques et durables pour obtenir une technologie plus pratique et plus verte.

Aujourd'hui, on connaît une grande variété de matériaux thermoélectriques. Certains d'entre eux sont utilisés depuis des décennies tandis que d'autres sont le résultat de recherches plus récentes. Les matériaux thermoélectriques peuvent être classés en fonction de différents aspects tels que leur structure cristalline, leur efficacité de conversion, leur coût et leur plage de température.

Selon la température optimale de fonctionnement, les matériaux thermoélectriques peuvent être classés en trois classes. Le tableau II.1 montre les classes de température et la source de chaleur pour chaque plage de température [1].

Tableau II.1 : Source de chaleur et gamme de température des matériaux thermoélectriques[1].

Gamme de température (°C)	Source de chaleur
Basse température (<250°C)	Fours à condensation, compresseurs d'air, climatisation/réfrigération, portes de fours, circuits électriques, etc.
Température moyenne (250°C-650°C)	Gaz d'échappement des turbines à gaz, gaz d'échappement des chaudières à vapeur, fours de séchage et de cuisson, gaz d'échappement des automobiles, etc.
Haute température (>650°C)	Four de chauffage de la vapeur, four d'affinage des métaux, lieux de lancement de satellites, applications aérospatiales et désintégration naturelle du radio-isotope (Pu ²³⁸).

II.1 Matériaux à basse température

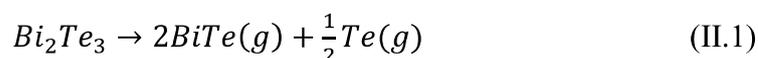
II. 1.1 Matériaux à base de $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$

Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 sont connus comme des semi-conducteurs très efficaces avec une bande interdite étroite d'environ $0,15\text{ eV}$, pour la conversion d'énergie dans la gamme de température ambiante.

Ils adoptent la structure tétradyomite, qui se situe dans le système cristallin rhomboédrique du groupe spatial $R\bar{3}m$ ($N^\circ 166$). Ce matériau est souvent décrit comme ayant une structure distordue de sel gemme avec une répétition de cinq couches $Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1)$ qui sont maintenues ensemble par des interactions de van der Waals (voir la figure II.1) [2,3].

Le $ZT_{\text{élevé}} = 1,56$ à 27 °C a été signalé pour le $Bi_{0.53}Sb_{1.48}Te_3$ de type p en vrac synthétisé par une technique de filage à l'état fondu suivie d'un frittage rapide par plasma d'étincelles [4]. La ZT en fonction de la température pour le Bi_2Te_3 bulk avec différentes méthodes de préparation est résumée dans la figure II.2.

Ils sont limités par leur toxicité et leur stabilité thermique. Le tellurure de bismuth est vaporisé à 400 °C selon la réaction suivante :



Ce qui a limité ses performances jusqu'à 300 °C [6].

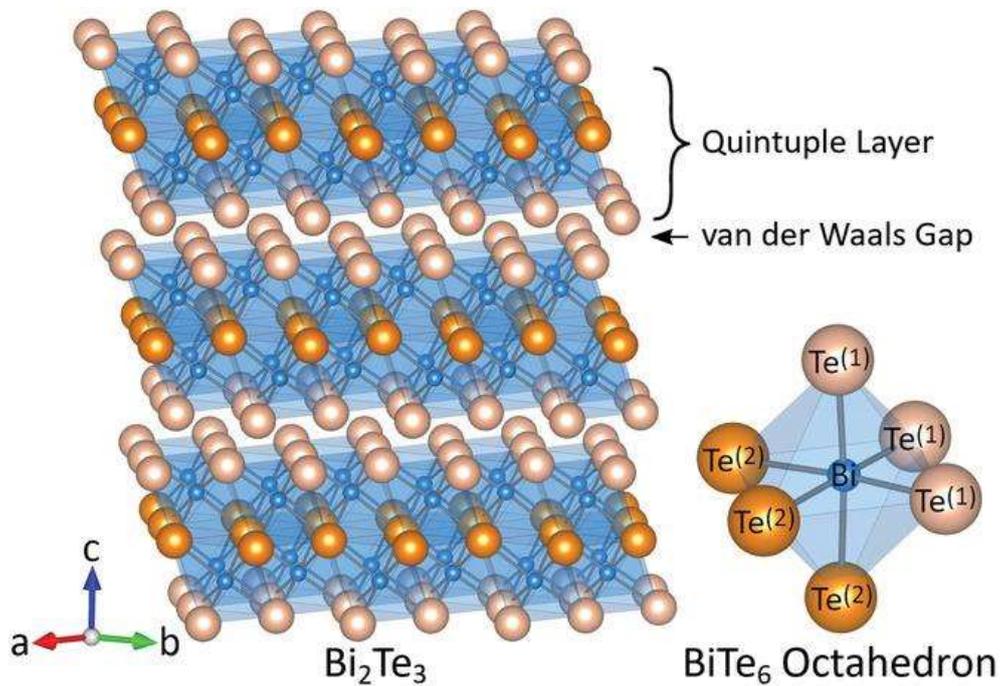


Figure II.1 : Structure en couches de Bi_2Te_3 . Bi sont coordonnés octaédriquement par Te, résidant sur deux sites non équivalents [3].

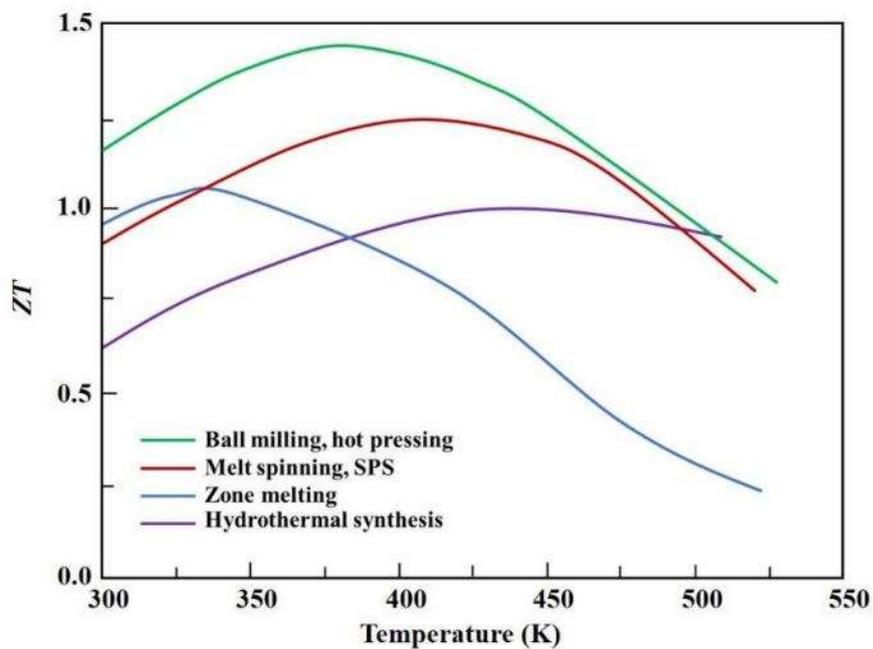


Figure II.2 : ZT en fonction de la température pour le Bi_2Te_3 bulk avec différentes méthodes de préparation [5].

II. 1.2 Polymères

Pour développer des dispositifs thermoélectriques flexibles et biocompatibles, une classe spéciale de matériaux tels qu'un polymère conducteur électronique est nécessaire. Ce groupe de matériaux est limité en raison de leur faible efficacité en matière de conversion énergétique. Il est possible d'améliorer la valeur ZT des polymères en renforçant les propriétés électroniques des polymères par dopage avec des éléments appropriés et en produisant des nanocomposites organiques/inorganiques. Le tableau II.2 résume les valeurs ZT de certains polymères à température ambiante [7].

Tableau II.2: Figure de mérite ZT pour quelques polymères[8].

Polymère	ZT (température ambiante)
Polythiophène	0.0066
Polypyrole	0.002
Polyaniline	0.051
Polyacétylène	0.38-0.47
Poly (3,4, ethylene dioxytiophen) PEDOT	0.25
Dopage de poly(styrnesulfonate) dans le PEDOT	0.42

II.2 Matériaux à des températures moyennes

II. 2.1 Tellurides des groupes IV-VI

$PbTe$ a adopté la structure cristalline de type $NaCl$ avec un groupe spatial de $Fm3m$ (N°225). La cellule unitaire est un cube à faces centrées et tous les sites ont six atomes de coordonnées, comme présenté dans la figure II.3.

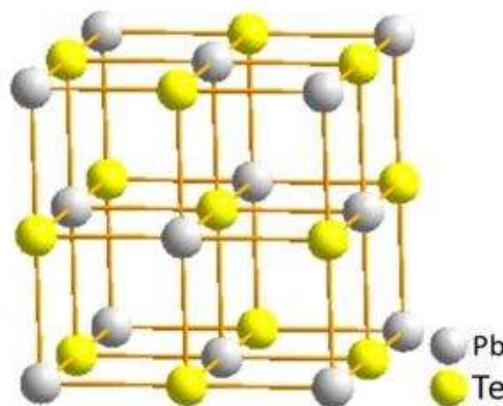


Figure II.3 : Structure cristalline de $PbTe$ [9]

PbTe a une bande interdite directe d'environ $0.27-0.41\text{eV}$ [9,10]. Pour obtenir le *PbTe* de type *p*, des métaux alcalins comme *Li*, *Na*, *K* peuvent être utilisés comme dopants accepteurs. Dans le *PbTe* de type *n*, des éléments tels que *I* et *Br* (dopage sur les sites *Te*) et *Sb*, *Bi*, *Al*, *Ga* et *In* (dopage sur les sites *Pb*) sont choisis comme dopants donneurs [9-11]. Le *ZT* en fonction de la température pour ces *PbTe* de type *p* et *n* est résumé dans la figure II.4.

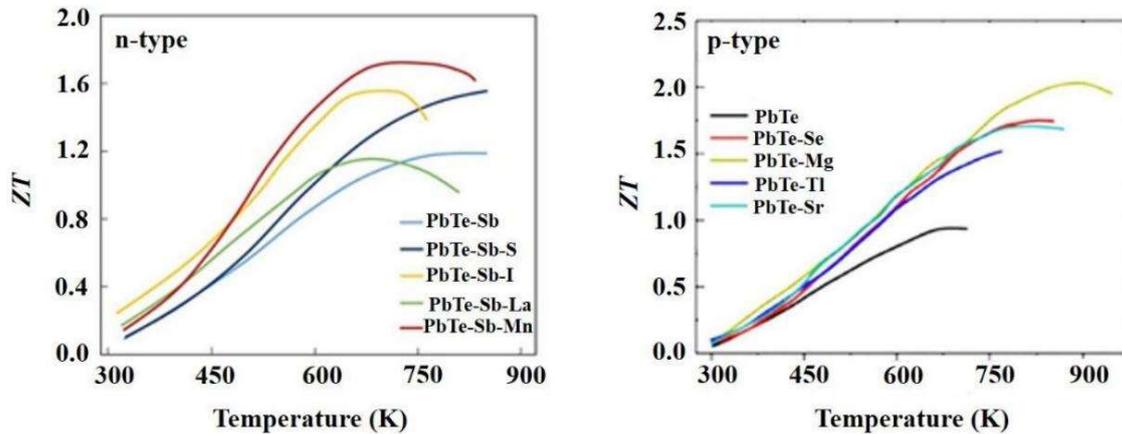


Figure II.4 : *ZT* en fonction de la température pour le *PbTe* de type *p* et *n* [9]

II. 2.2 Skutterudites

Leur nom est dérivé d'une ville appelée Skuterdasen en Norvège, où des minéraux présentant cette structure, comme le CoAs_3 , ont été découverts au milieu du 18^e siècle, utilisés comme pigment bleu cobalt dans l'industrie de la porcelaine. La formule générale des Skutterudites est TPn_3 où *T* est un métal de transition du groupe *IX* tel que *Co*, *Rh*, ou *Ir* et *Pn* un atome non métallique tel que *P*, *As*, ou *Sb*. Ces composés sont cristallisés dans la structure cubique centrée (groupe spatial : Im-3 , N°204). La cellule unitaire est composée de 32 atomes. La structure cristalline de ces atomes présente deux grands vides par cellule unitaire qui peuvent être remplis par divers atomes étrangers. L'élément étranger agit comme un hochet et réduit la conductivité thermique en diminuant la vitesse de groupe des phonons. Les atomes de charge sont choisis parmi les lanthanides, les actinides, les alcalino-terreux, et même parmi les groupes de bore ou de carbone. Ces produits sont appelés Skutterudites remplis avec la formule générale $\text{R}_x\text{T}_4\text{Pn}_{12}$ où *R* est l'atome de charge et *x* montre l'occupation fractionnelle sur le site vide disponible. La figure II.5 présente la structure cristalline de la Skutterudite [12,13].

Le *ZT* en fonction de la température pour les Skutterudites de type *p* et *n* qui atteignent un *ZT* significativement élevé est résumé dans la figure II.6.

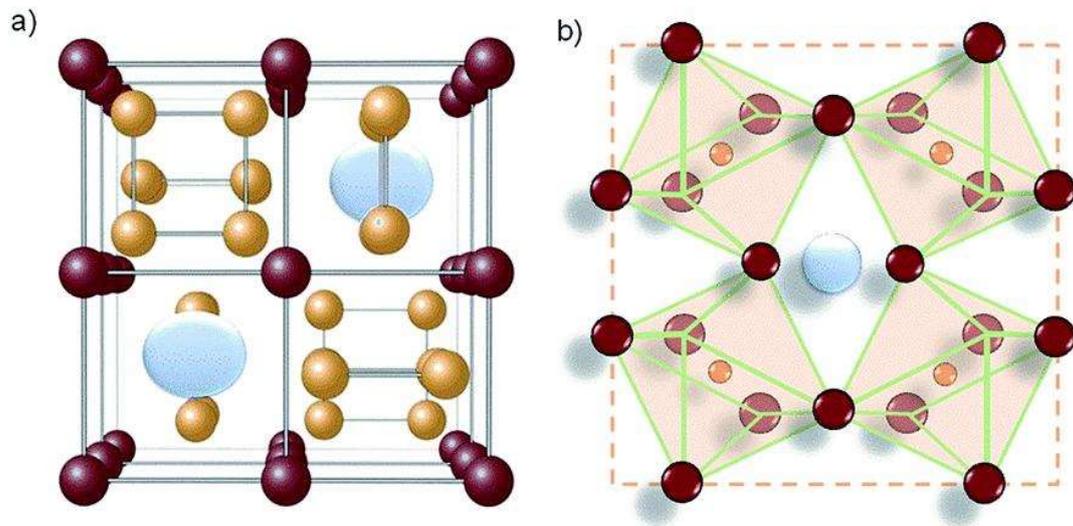


Figure II.5 : Cellule unitaire de la Skutterudite, définie par Oftedal et al. en 1928 ; a) structure cristalline décrite par Kjekshus et al. en 1974, où la coordination octaédrique de l'atome métallique est dessinée ; b) pour les deux images, les métaux de transition sont représentés par des sphères rouges, les atomes non métalliques par des sphères jaunes et les vides dans la structure ou les atomes remplis par des sphères bleu clair [13].

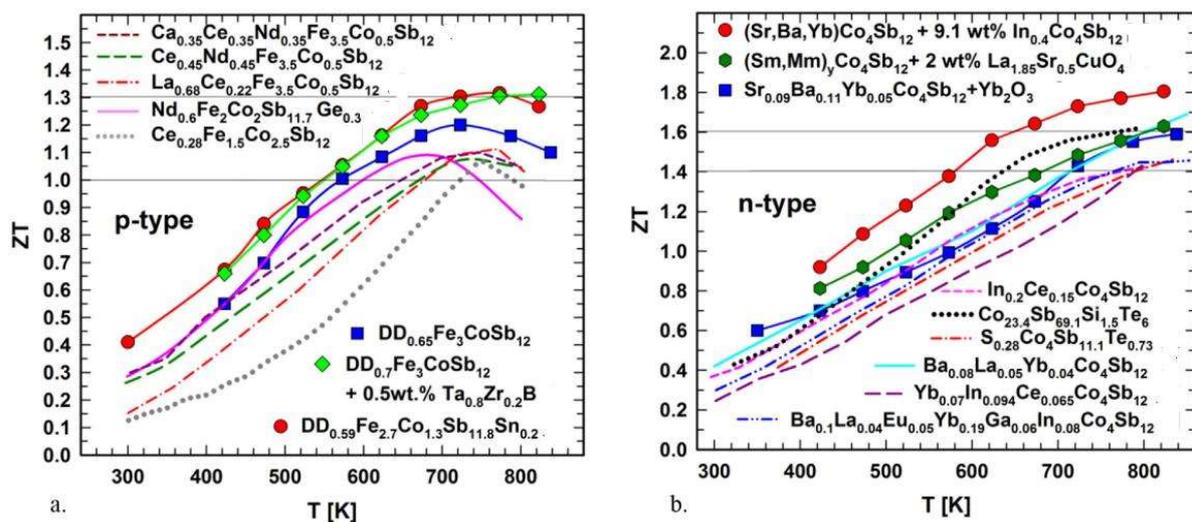


Figure II.6 : ZT en fonction de la température pour les skutterudites de type p et n : $DD_{0.7}Fe_3CoSb_{12}$, $DD_{0.59}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{11.8}Sn_{0.2}$. DD représente le didymium, une double charge naturelle constituée de 4,76 % de Pr et de 95,24 % de Nd [14].

II.2.3 Clathrates

Le terme "Clathrates" vient du mot latin pour lattice "Clathri" et du terme "Clatratus" qui signifie protégé par une barre transversale. Les clathrates sont des solides périodiques dans lesquels des atomes à coordination tétraédrique forment des cages qui entourent un atome de métal. La formule générale $A_xB_yC_{46-y}$, où B et C sont liés de manière tétraédrique pour former un cadre qui forme des cages autour des atomes invités A . Ces matériaux sont considérés comme des matériaux "PGEC" (Phonon Glass Electron Crystal), car les atomes métalliques s'entrechoquent à l'intérieur de leur cage, ce qui réduit la conductivité thermique du réseau, tandis que la conductivité électrique s'effectue principalement à travers le cadre et n'est pas affectée par l'atome invité [15-17]. Le ZT en fonction de la température pour certains clathrates est présenté dans la figure II. 8.

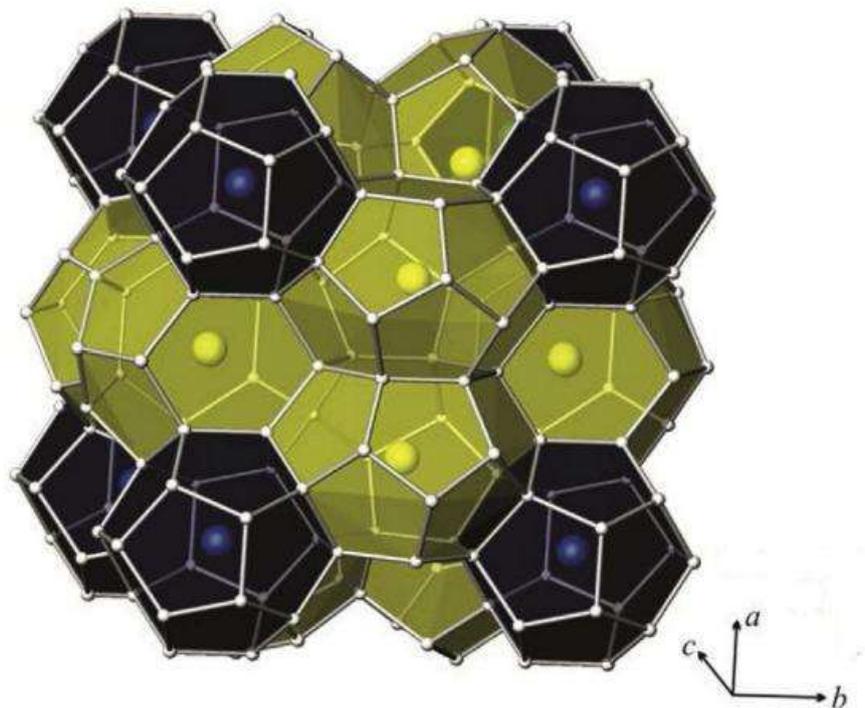


Figure II. 7 : Structure cristalline des clathrates de type I : vue polyédrique montrant deux types de cages polyédriques : tétrakaïdécaèdre (jaune) et dodécaèdre pentagonal (bleu) [17].

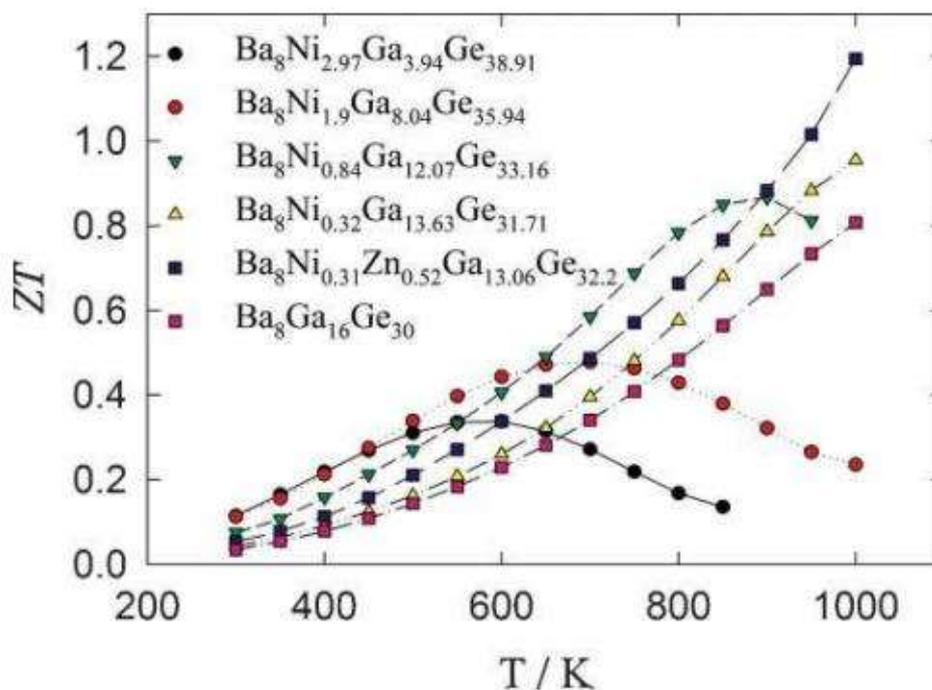


Figure II. 8 : ZT en fonction de la température pour quelques clathrates thermoélectriques [18].

II.2.4 Mg_2B ($B = Si, Sn, Ge$)

Le composé de magnésium Mg_2B ($B = Si, Ge$ ou Sn) présente une combinaison favorable de propriétés physiques et chimiques et peut constituer une bonne base pour le développement de nouvelles thermoélectriques efficaces. Comme ils possèdent des propriétés similaires à celles des semi-conducteurs élémentaires du groupe *IV*, ils ont été reconnus comme de bons candidats pour les applications thermoélectriques. Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn avec une structure anti-fluorite (figure II.9) sont des semi-conducteurs à bande interdite étroite avec des bandes interdites indirectes de $0,77 eV$, $0,74 eV$ et $0,35 eV$, respectivement. Le Mg_2B a été reconnu comme un matériau prometteur pour la conversion d'énergie thermoélectrique à des températures moyennes. Mg_2B sont des matériaux non toxiques et abondants sur terre [19,20]. La valeur du figure de mérite de Mg_2B est entre 0.30 et 0.50 mais il est possible d'augmenter ces valeurs en utilisant le dopage (voir figure II.10)[21].

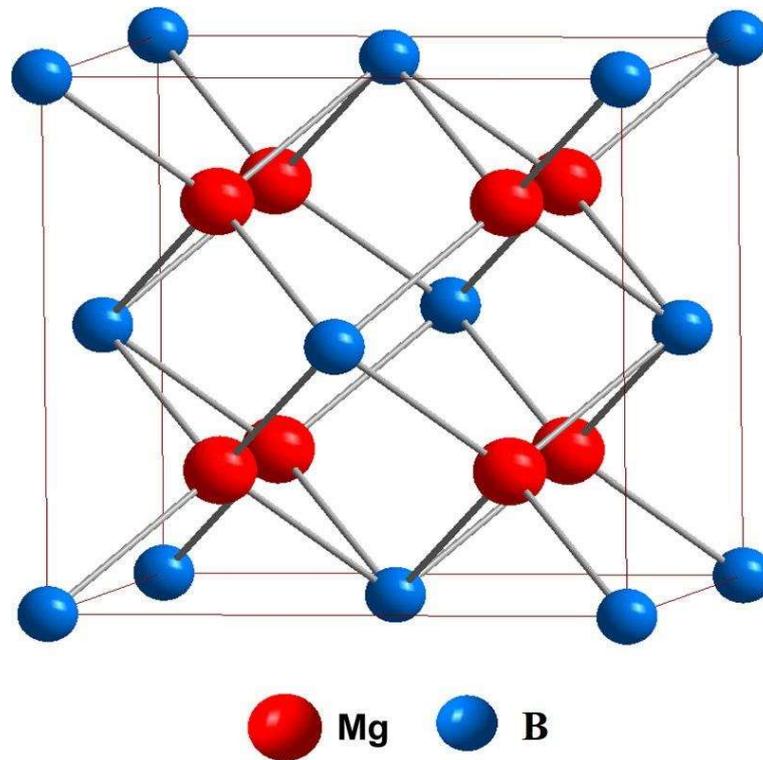


Figure II.9 : Structure cristalline cubique de type anti-fluorite de Mg_2B ($B = Si, Ge$ ou Sn) aux conditions ambiantes [20].

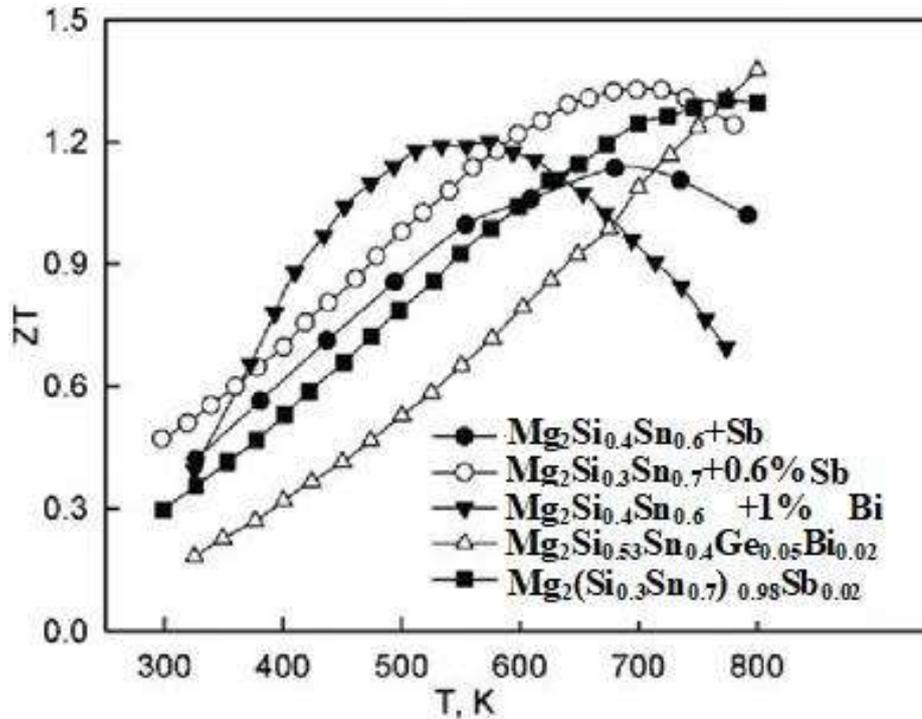


Figure II.10: Le figure de mérite de : $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}+Sb$; $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}+0.6\%Sb$; $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}+1\%Bi$; $Mg_2Si_{0.53}Sn_{0.4}Ge_{0.05}Bi_{0.02}$; $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{0.98}Sb_{0.02}$ [21].

II.3. Matériaux à haute température

II. 3.1. Composés de semi-Heusler (Half-Heusler (HH))

Les alliages de semi-Heusler (HH) sont des structures semi-conductrices de formule générale XYZ , où X est un métal de transition, un métal noble ou un élément des terres rares, Y est un métal noble ou un métal de transition et Z est l'élément du groupe principal. Ils ont cristallisé dans la structure de type $MgAgAs$ avec le groupe spatial $F-43m$ (N°216) (voir figure II.11) tandis que sa bande interdite est dans la gamme de $0,1-0,5 eV$ [22].

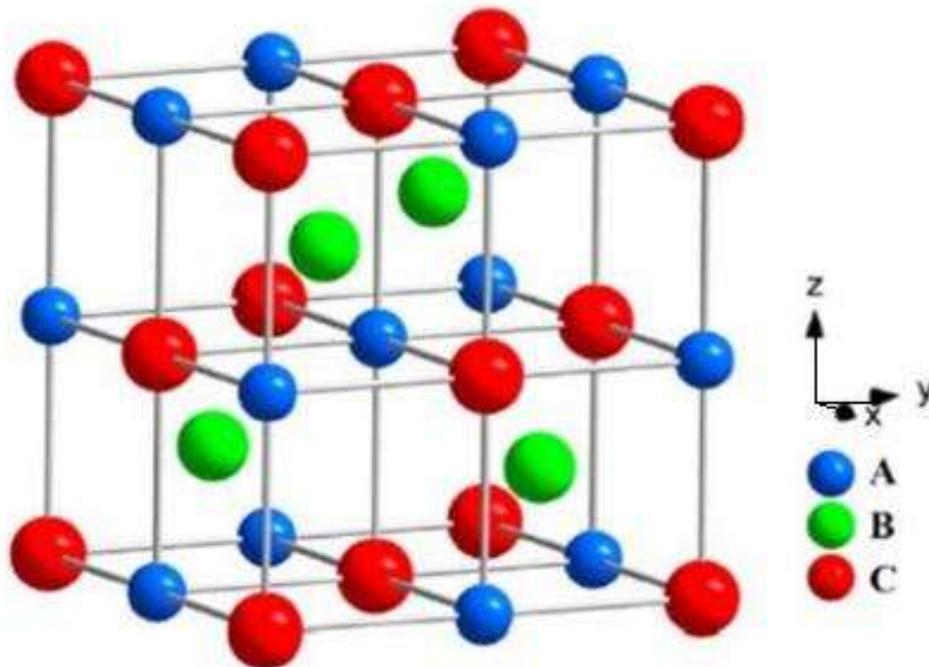


Figure II. 11 : Structure cristalline des alliages semi-heusler [25].

La structure cubique des alliages HH garantit des propriétés de transport électronique élevées et une grande conductivité thermique. Par conséquent, pour optimiser les performances thermoélectriques des alliages HH, certaines techniques telles que l'introduction de composites à l'échelle nanométrique et l'augmentation de la diffusion des phonons aux frontières sont utilisées pour dégrader leur conductivité thermique [14, 23-25]. Le ZT en fonction de la température pour certains alliages HH est présenté dans la figure II.12.

Un résumé de leurs principales propriétés, y compris leurs propriétés thermoélectriques, sera présenté en détail dans le chapitre 3.

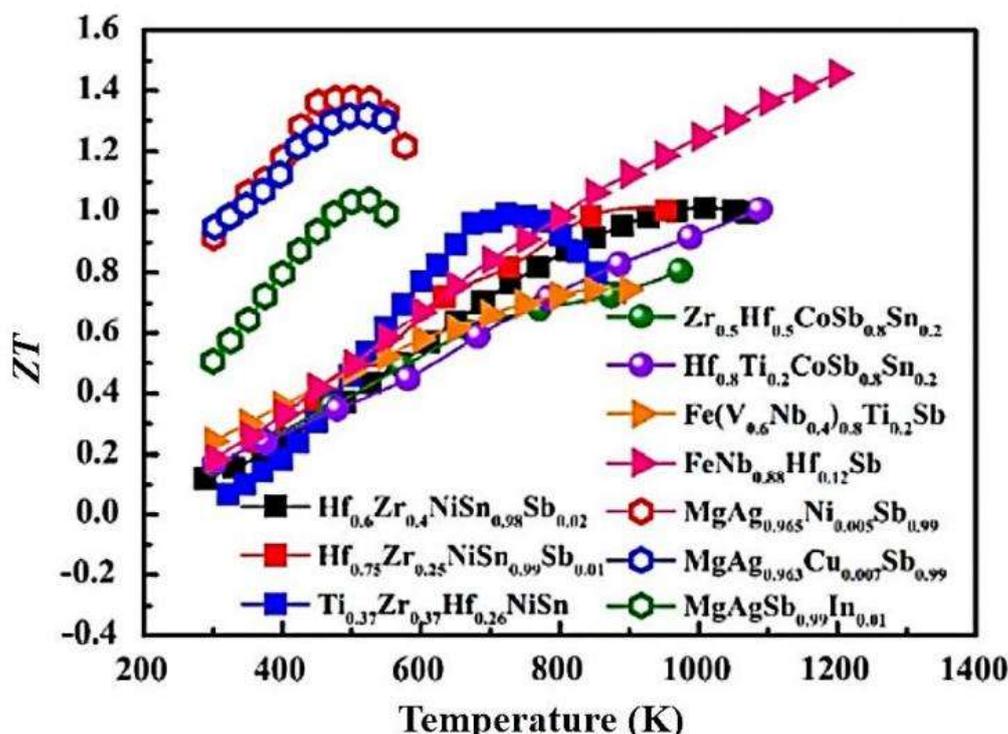


Figure II. 12 : Figure de mérite en fonction de la température pour plusieurs alliages semi-Heusler [25]

II.3.2 Oxydes

Les caractéristiques les plus évidentes des composés oxydes sont leur stabilité thermique et chimique à des températures élevées. Malgré leur faible conductivité thermique, ils n'ont jamais été considérés comme un candidat positionnel pour l'application thermoélectrique en raison de leur faible conductivité électrique jusqu'à ce que l'on découvre des oxydes de type $NaCo_2O_4$ qui montrent de bonnes propriétés thermoélectriques prometteuses. Les composés d'oxyde examinés pour les applications thermoélectriques comprennent à la fois des bandes étroites (Na_xCoO_2 , $BiCuSeO$, $Ca_3Co_4O_9$, $CaMnO_3$, $SrTiO_3$) et des bandes larges (à base de ZnO , SnO_2 , In_2O_3). Les propriétés électroniques peuvent être accordées du comportement d'isolant au comportement métallique en manipulant leur composition chimique via le dopage et leur structure cristalline. Les recherches actuelles se concentrent sur les oxydes stratifiés à base de Co, tels que $Ca_3Co_4O_9$ et $BiSr_3Co_2O_y$, qui cristallisent dans des structures en couches, $Na_2Co_2O_4$ est le type le plus simple de structure en couches (figure II.13), avec une couche alternée de CoO_2 et d'atomes de Na désordonnés. Les couches de CoO_2 agissent comme de bons conducteurs d'électrons tandis que la couche de sodium perturbe le transport des phonons à travers la matrice. Le ZT en fonction de la température pour certains composés d'oxyde est présenté dans la figure II .14 [25].

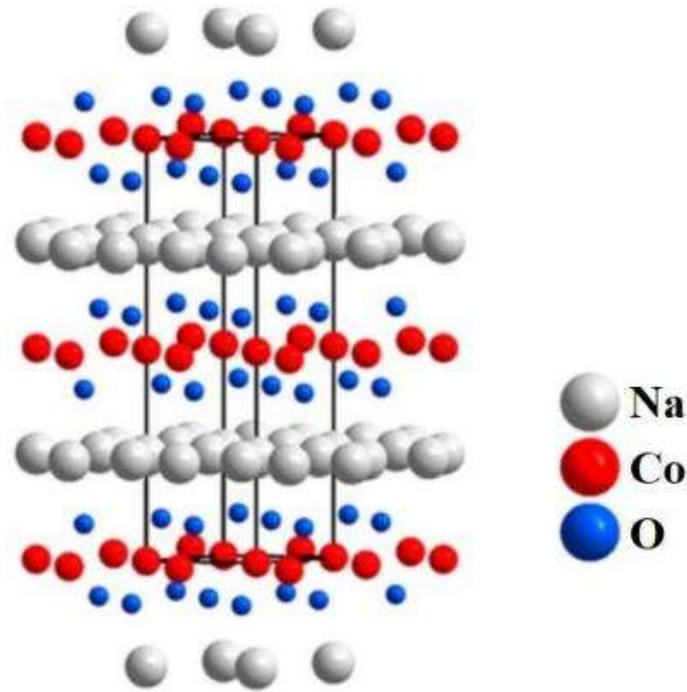


Figure II. 13 : Structure cristalline de Na_xCoO_2 [25]

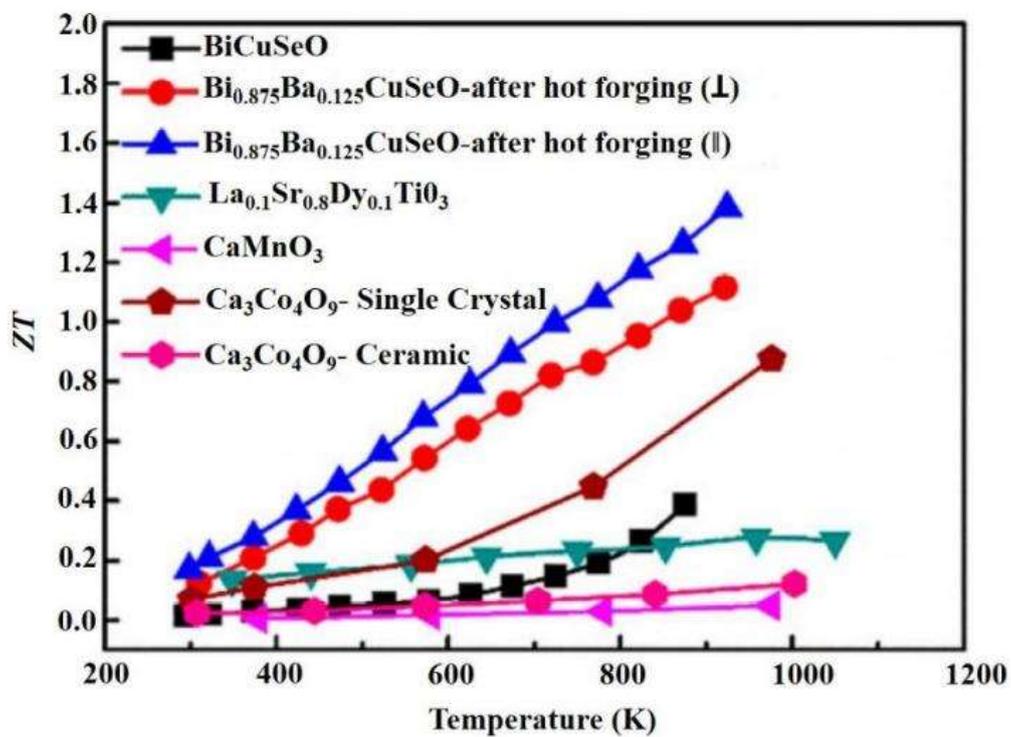


Figure II. 14 : Figure de mérite en fonction de la température pour plusieurs composés d'oxydes [25].

II. 3.3. Alliages à base de silicium-germanium

Les alliages *SiGe* sont largement utilisés comme matériau thermoélectrique pour les applications à haute température telles que les générateurs thermoélectriques à radioisotope *RTGs* (radioisotope thermoelectric generator) en raison de leur grande stabilité thermique. Ils ont la même structure cristalline que le diamant. Ils cristallisent dans le groupe spatial $Fd-3m$ (N°227), possédant le réseau de Bravais cubique à faces centrées. Le dopage par le bore, le phosphore (ou l'arsenic) conduit respectivement au type *p* et au type *n* [25]. Le *ZT* en fonction de la température pour plusieurs alliages de *SiGe* est présenté dans la figure II.15.

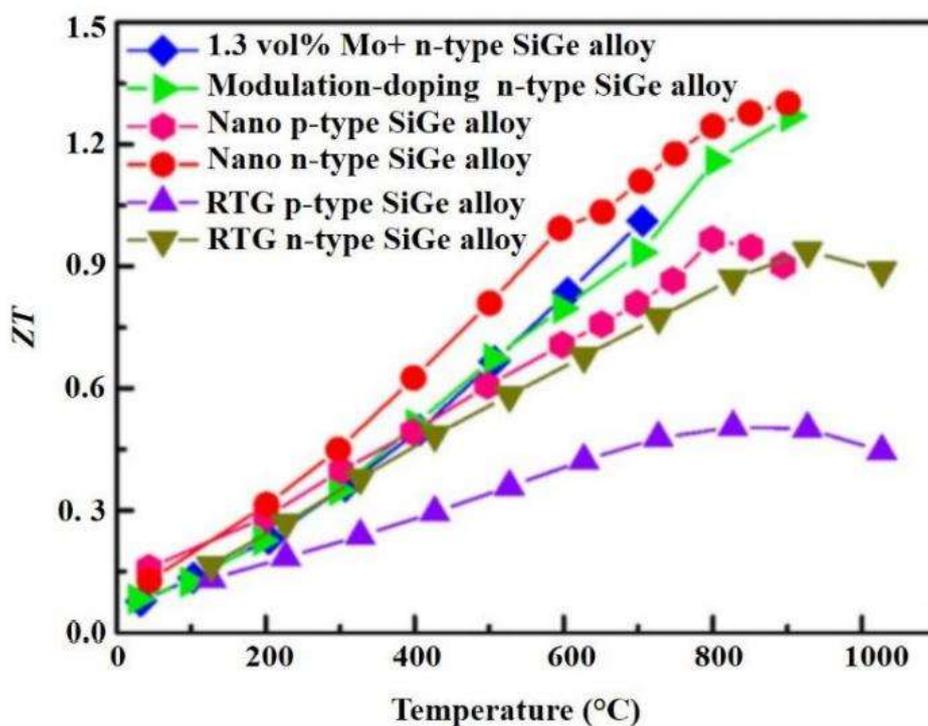


Figure II. 15 : Figure de mérite *ZT* en fonction de la température pour plusieurs alliages de *SiGe* [25]

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, le développement des matériaux a été abordé. En fonction de la température de fonctionnement optimale, les matériaux thermoélectriques peuvent être classés en trois catégories : basse température, moyenne température et haute température.

Dans le chapitre suivant, nous étudierons quelques matériaux thermoélectriques.

Références

- [1] G. Neeli, D. K. Behara, & M.K. Kumar. (2016). State of the art review on thermoelectric materials. *International Journal of Science and Research*, 5, 1833-1844.
- [2] S. Chen, K.F. Cai, F. Y. Li, & S. Z. Shen. (2014). The effect of Cu addition on the system stability and thermoelectric properties of Bi₂Te₃. *Journal of electronic materials*, 43, 1966-1971.
- [3] I. T. Witting, T.C. Chasapis, F. Ricci, M. Peters, N. A. Heinz, G. Hautier, & G.J. Snyder. (2019). The thermoelectric properties of bismuth telluride. *Advanced Electronic Materials*, 5(6), 1800904.
- [4] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, & T. M. Tritt. (2009). Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun BiSbTe alloys. *Applied Physics Letters*, 94(10), 102111.
- [5] M.G. Kanatzidis. (2010). Nanostructured thermoelectrics: The new paradigm?. *Chemistry of materials*, 22(3), 648-659.
- [6] G. Skomedal. (2016). Thermal durability of novel thermoelectric materials for waste heat recovery.
- [7] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, ... & J. Ouyang. (2015). Review on application of PEDOTs and PEDOT: PSS in energy conversion and storage devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 4438-4462.
- [8] G. Neeli, D.K. Behara, & M.K. Kumar. (2016). State of the art review on thermoelectric materials. *International Journal of Science and Research*, 5, 1833-1844.
- [9] Y. Xiao, & L.D. Zhao. (2018). Charge and phonon transport in PbTe-based thermoelectric materials. *npj Quantum Materials*, 3(1), 55.
- [10] D. Beretta, N. Neophytou, J.M. Hodges, M.G. Kanatzidis, D. Narducci, M. Martin-Gonzalez, ... & Caironi, M. (2019). Thermoelectrics: From history, a window to the future. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 138, 100501.
- [11] Y. Pei, J. Lensch-Falk, E.S. Toberer, D. L. Medlin, & G. J. Snyder. (2011). High thermoelectric performance in PbTe due to large nanoscale Ag₂Te precipitates and La doping. *Advanced Functional Materials*, 21(2), 241-249.
- [12] G. S. Nolas, J. L. Cohn, & G. A. Slack, (1998). Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites. *Physical Review B*, 58(1), 164.

- [13] M. Rull-Bravo, A. Moure, J. F. Fernández, & M. Martín-González. (2015). Skutterudites as thermoelectric materials: revisited. *Rsc Advances*, 5(52), 41653-41667.
- [14] G. Rogl, & Rogl, P. (2017). Skutterudites, a most promising group of thermoelectric materials. *Current opinion in green and sustainable chemistry*, 4, 50-57.
- [15] B. B. Iversen, A. E. Palmqvist, D. E. Cox, G. S. Nolas, , G. D. Stucky, N. P. Blake, & H. Metiu. (2000). Why are clathrates good candidates for thermoelectric materials?. *Journal of Solid State Chemistry*, 149(2), 455-458.
- [16] T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, & E. Kaneshita. (2014). Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: Experiments and theory. *Reviews of Modern Physics*, 86(2), 669.
- [17] J.A. Dolyniuk, B. Owens-Baird, J. Wang, J. V. Zaikina & K. Kovnir, (2016). Clathrate thermoelectrics. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 108, 1-46.
- [18] X. Shi, J. Yang, S. Bai, J. Yang, H. Wang, M. Chi, ... & W. Wong-Ng. (2010). On the design of high-efficiency thermoelectric clathrates through a systematic cross-substitution of framework elements. *Advanced Functional Materials*, 20(5), 755-763.
- [19] I.H. Kim. (2018). Mg₂B₄IV: Narrow Bandgap Thermoelectric Semiconductors. *Journal of the Korean Physical Society*, 72, 1095-1109.
- [20] N.V. Morozova, S.V. Ovsyannikov, I.V. Korobeinikov, A. E. Karkin, K. I. Takarabe, Y. Mori, ... & V.V. Shchennikov. (2014). Significant enhancement of thermoelectric properties and metallization of Al-doped Mg₂Si under pressure. *Journal of Applied Physics*, 115(21), 213705.
- [21] V.K. Zaitsev, G.N. Isachenko, & A.T. Burkov. (2016). Efficient thermoelectric materials based on solid solutions of mg₂x compounds (x= si, ge, sn). *Thermoelectrics for power generation-a look at trends in the technology*.
- [22] E. Macia. (Ed.). (2015). Thermoelectric materials: advances and applications.
- [23] X. Yan, W.Liu, H. Wang, S. Chen, J. Shiomi, K. Esfarjani, ... & Z. Ren. (2012). Stronger phonon scattering by larger differences in atomic mass and size in p-type half-Heuslers Hf_{1-x}Ti_xCoSb_{0.8}Sn_{0.2}. *Energy & Environmental Science*, 5(6), 7543-7548.
- [24] H. Alam, & S. Ramakrishna. (2013). A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano energy*, 2(2), 190-212.

- [25] X. Shi, L. Chen, & C. Uher. (2016). Recent advances in high-performance bulk thermoelectric materials. *International Materials Reviews*, 61(6), 379-415.

Chapitre III
Résultats et discussion

C

hapitre III

Résultats et discussion

Les matériaux thermoélectriques ont attiré beaucoup d'attention au cours de la dernière décennie en raison de leur capacité à convertir la chaleur en énergie électrique, fournissant ainsi un mécanisme de récupération d'énergie durable. L'efficacité de la conversion thermoélectrique dépend de la valeur du facteur de mérite ZT , qui dépend du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique, de la conductivité thermique et de la température de fonctionnement du dispositif.

Ce chapitre est divisé en deux parties, nous discuterons d'abord les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermoélectriques du composé semi-Heusler IrFeSi. Ensuite, nous étudierons les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$).

III.A. Matériaux semi-Heusler IrFeSi

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus intéressants peut être remontée à l'année 1903, année durant laquelle Fritz Heusler découvrit qu'un alliage de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [1,2], le magnétisme avéré de cet alliage est en grande partie lié sa structure cristalline, en effet c'est l'arrangement des atomes entre eux qui engendre le ferromagnétisme de ce matériau. C'est en 1963, qu'il a été démontré que c'est principalement la contribution de l'atome Mn qui est dominante au moment magnétique de spin dans les alliages Cu_2MnSb [3], ceci a été à l'origine d'une longue lignée de matériaux appelés "Heusler".

Les Heuslers sont connus pour avoir une caractéristique particulière : leur nombre d'électrons de valence peut, dans une certaine mesure, prédire la propriété du composé. Si les alliages de la famille Heusler sont bien connus pour leurs propriétés magnétiques très intéressantes, ils ont récemment attiré l'attention en tant que matériaux thermoélectriques pour la production d'énergie à haute température.

III.A.1. Structure cristalline des alliages Heusler

Selon leur composition chimique, les alliages Heusler peuvent être regroupés en deux grandes familles :

- les Full-Heuslers avec la stœchiométrie 2:1:1 est une composition de type X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III-V dans le tableau périodique (figure. III.1), cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à la fin [4,5].
- la seconde famille des Heusler, elle est dénommée : semi-Heuslers et qui a pour formule chimique générale XYZ et de stœchiométrie 1:1:1 [4 ;5].

Selon le groupe d'espace $Fm-3m$ (N°225) les alliages Heusler de type X_2YZ se cristallisent avec Cu_2MnAl noté souvent ($L2_1$) comme prototype [1, 2, 6, 7], la position $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) est occupée par les atomes X , quant aux position $4a$ ($0, 0, 0$) et $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) sont occupées par les atomes Y et Z , la structure $L2_1$, se constitue de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X [1,4 ,5].

X₂YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn	
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figure III.1 : Tableau périodique formant les composés Heusler

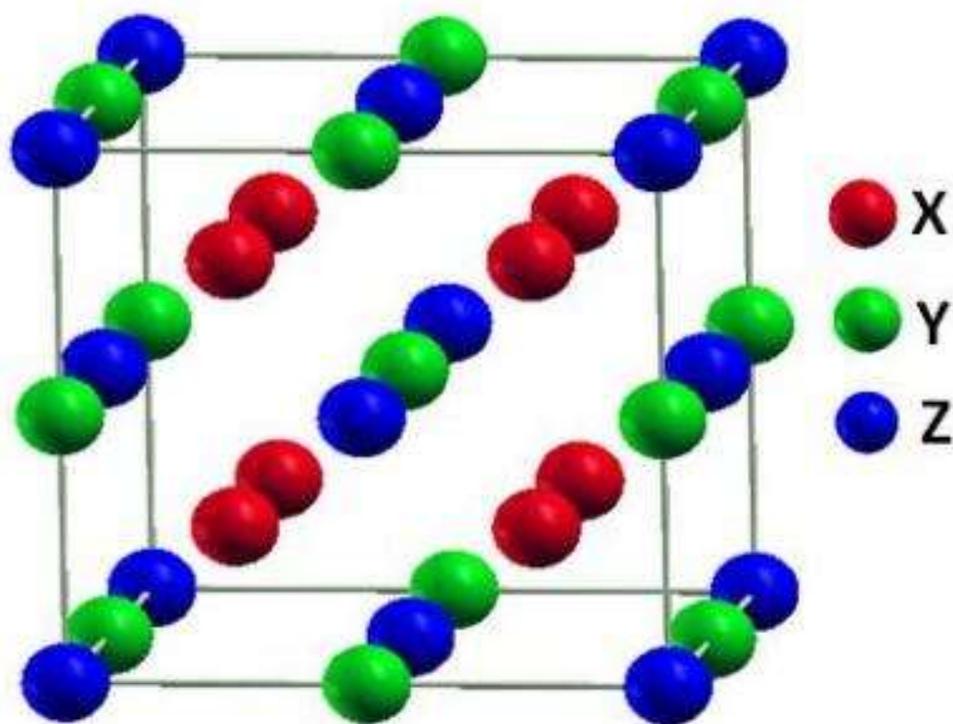


Figure III.2 : Structure Heusler $L2_1$ (Full-Heusler).

Il existe un autre type structure qu'on dénomme structure Heusler inverse, elle est observée si l'électronégativité de Y est plus élevée que celle de X [7]. De même on peut distinguer entre les alliages Heusler inverses et les alliages Heusler directs par la formule $(XY)X'Z$. La structure Heusler inverse est illustrée dans la figure III.3 [8,9].

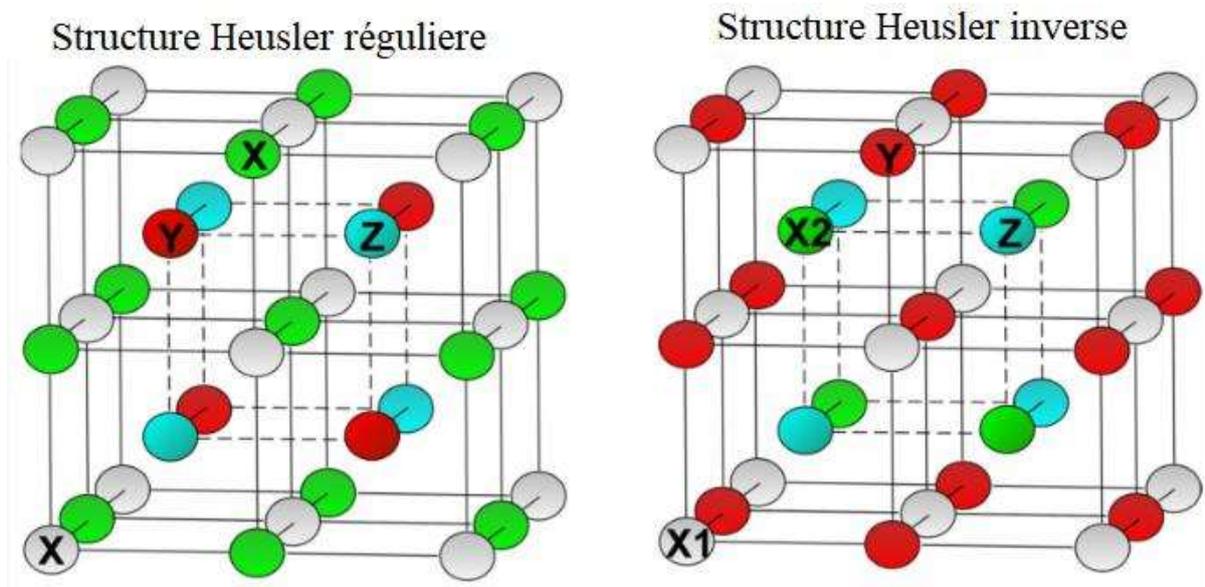


Figure III.3 : Structures (régulière et inverse) des alliages Full-Heusler

Il existe une autre famille pour les alliages Heusler, connus sous le nom de composés Heusler quaternaires, d'où sont issus quatre atomes chimiques différents avec deux éléments différents X et X' également, l'emplacement de ces derniers est respectivement dans les positions $4a$ et $4d$. Pour l'élément Y , celui-ci est placé sur les positions $4b$, quant à l'élément Z , lui est placé sur les positions $4c$, le prototype $LiMgPdSn$ est présenté par cette structure qui cristallise dans le groupe d'espace $F-43m$ (N° 216) [5].

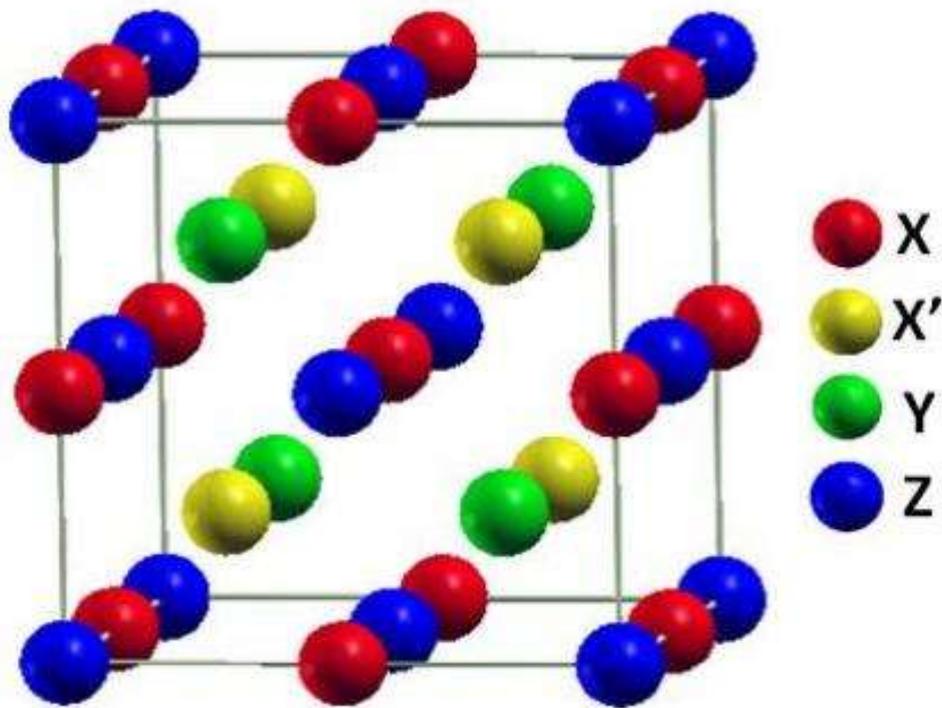


Figure III.4: Structure Heusler quaternaire.

III.A.2 Structure cristalline des semi-Heusler (HH)

La famille de ce type se compose selon une stœchiométrie de 1 :1 :1 dont la formule est XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-controsymétrique (N° 216, F-43m) connue sous la structure $C1_b$, cette dernière, est l'équivalent d'un sous réseau ZnS avec les positions $4a$ et $4c$, dont les sites octaédrique $4b$ sont occupés [10].

L'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X , Y , Z [10], ce cas de figure caractérise ce type de structure. Les positions de Wyckoff sont $4a (0, 0, 0)$, $4b (1/2, 1/2, 1/2)$, et $4c (1/4, 1/4, 1/4)$ (voir figure III.5).

Trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure ($C1_b$) peuvent être associés, le tableau III.1 présente ces différentes possibilités. Les arrangements atomiques dépendent de deux facteurs, l'un est la différence de taille entre les atomes, alors que l'autre est de type des interactions interatomiques [11,12].

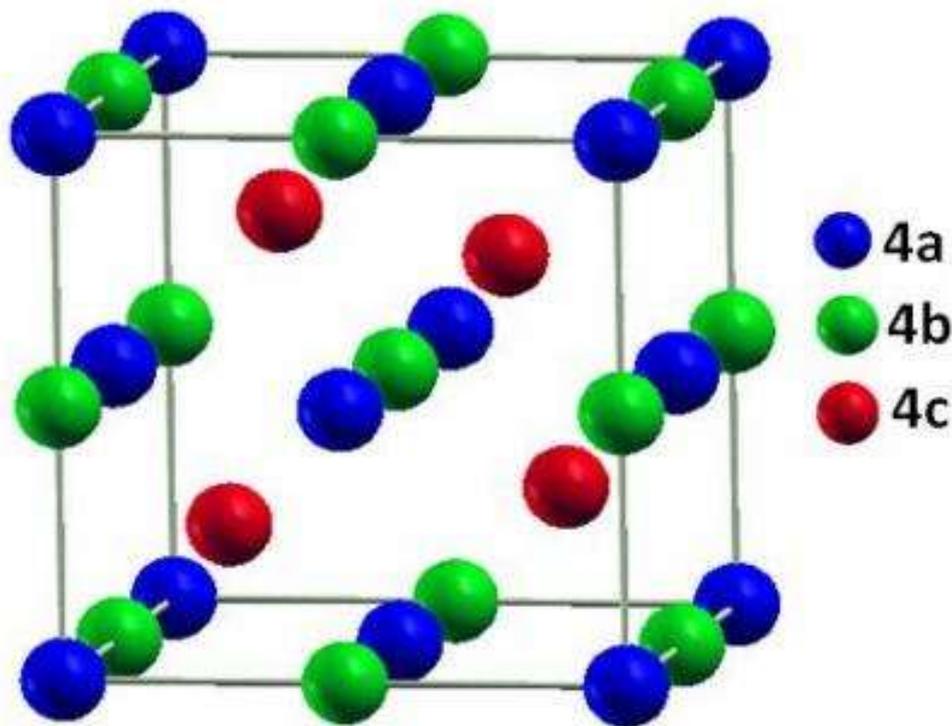


Figure III.5: Structure de semi-Heusler (HH)

Tableau III.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1_b.

Les atomes	X	Y	Z
1 ^{er} arrangement	4a	4b	4c
2 ^{ème} arrangement	4b	4c	4a
3 ^{ème} arrangement	4C	4a	4b

III.A.3 Propriétés thermoélectriques des alliages semi-Heusler

Les matériaux semi-Heusler avec un nombre d'électrons de valence = 18 par cellule unitaire sont caractérisés par une petite bande interdite (0 - 1,1 eV), ce qui convient aux applications thermoélectriques à haute température (700 - 900 K) [5]. Les avantages de l'utilisation de semi-Heuslers dans les applications thermoélectriques sont nombreux :

- Stabilité: les semi Heuslers sont stables à des températures élevées où la plupart des autres matériaux concurrents ont tendance à se décomposer. Par exemple, Bi_2Te_3 est un bon thermoélectrique mais il montre une détérioration considérable après un recuit à 523 K [13] mais $ZrNiSn$ a été signalé stable au moins jusqu'à 900 K [14].
- Existence de comportements de type n et de type p au sein de la famille semi-Heusler.

- Bonne résistance mécanique: en raison de la présence de métaux de transition et de sous-structures à liaisons covalentes fortes, ils présentent une bonne résistance mécanique.
- Facteurs de puissance élevés: le facteur de puissance élevé des semi-Heusler est une conséquence directe de leur structure cubique hautement symétrique qui permet d'obtenir un coefficient Seebeck élevé.
- Non-toxique: les alliages Heuslers contiennent principalement des éléments non toxiques. Ces matériaux peuvent donc être produits efficacement à l'échelle industrielle et peuvent être utilisés partout sans crainte de leur effet nocif.

Les semi Heuslers ont généralement une conductivité thermique élevée qui limite leur facteur de mérite, malgré les facteurs de puissance élevés rapportés. La conductivité thermique élevée est principalement le résultat de la symétrie élevée du cristal et de la faible anharmonicité des modes acoustiques. De plus, il y a beaucoup moins d'interaction entre les phonons acoustiques et optiques, ce qui contribue à une vitesse de groupe élevée et donc à une meilleure conductivité thermique du réseau [15]. De plus, comme nous le savons, les semi-Heusler ont de meilleures performances en tant que matériaux thermoélectriques avec une concentration optimale élevée de porteurs et ils ont une conductivité électrique élevée, c'est pourquoi on observe souvent qu'ils ont une partie électronique élevée de conductivité thermique en raison de la loi de Weidemann-Franz.

Les matériaux de type n les plus prometteurs sont basés sur le $MNiSn$ [16-19] tandis que de bonnes performances de type p peuvent être obtenues à partir de compositions basées sur le $MCoSb$ et le $M'FeSb$ (avec $M = Ti, Zr, Hf$ et $M' = V, Nb$) [20,21]. Comme le montre la figure III.6 un ZT élevé $\sim 1,0$ a été atteint pour les alliages de semi-Heusler de type n et p .

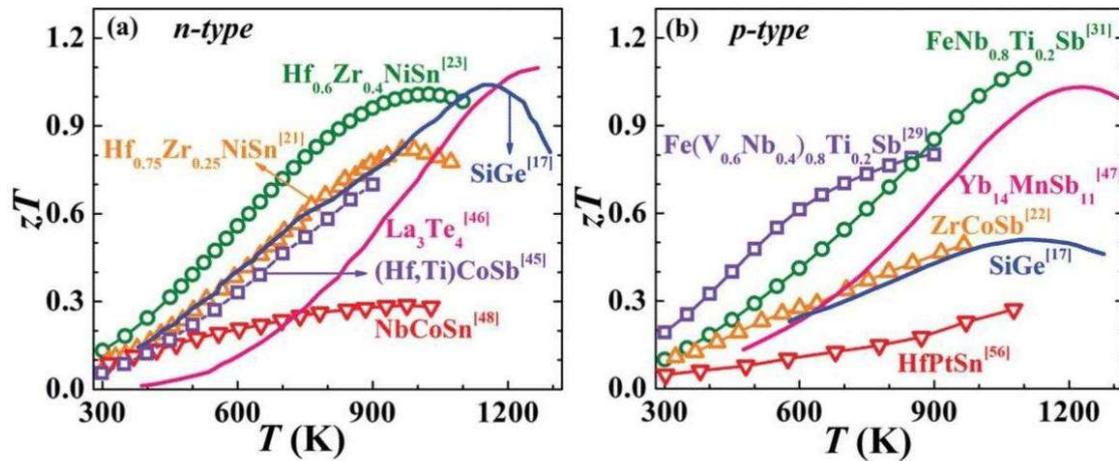


Figure III.6 : Comparaison des performances thermoélectriques de (a) composés de semi-Heusler de type n et (b) de type p [22]

Les alliages HH ont atteint une valeur de figure de mérite autour de 1, et la recherche se poursuit pour des valeurs plus élevées, afin d'en faire une bonne alternative aux énergies non renouvelables. La classe de la plupart des alliages thermoélectriques HH est constituée de composés intermétalliques ternaires ou de semi-conducteurs [23]. L'écart dans une direction du spin pour les composés semi-métalliques contribue à l'amélioration du coefficient ZT . En raison de la configuration électronique de Heusler avec les atomes de Fe et Ir , les alliages basés sur ces atomes sont particulièrement intéressants en raison de leurs fonctionnalités magnétiques. Dans ce contexte, les recherches expérimentales [24] sur le Co_2FeSi full-Heusler ont montré que ce composé présente une température de Curie élevée, un moment magnétique et une conductivité électrique importante, ce qui en fait un candidat intéressant pour l'application thermoélectrique. De plus, la recherche d'un nouveau composé à forte conductivité peut permettre d'améliorer les dispositifs thermoélectriques. Pour atteindre ce point de vue, nous avons choisi d'étudier le HH $IrFeSi$ avec un nombre d'électrons de valence similaire à celui de Co_2FeSi . Pour arriver à cette perspective, nous effectuerons une analyse approfondie des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermoélectriques d'un composite $IrFeSi$ en utilisant des calculs de premiers principes combinés au code *BoltzTraP* (seconds principes).

III.A.4. Détails de calcul

Les propriétés structurales, élastiques et électroniques ont été calculées à l'aide de calculs polarisés en spin basés sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (*FP-LAPW*) [25]. Cette dernière est basée sur la théorie de la fonction de densité (*DFT*) [26] et est mise en œuvre dans le code *Wien2K* [27]. Les potentiels d'échange et de corrélation ont été traités par approximation du gradient généralisé (*GGA*) avec Perdew-Burke-Ernzerhof (*PBE*) [28]. En raison du nombre d'électrons de valence (21) dans le composé étudié, et des sous-couches *d* partiellement remplies des atomes de *Fe* et *Ir*, nous avons choisi d'ajouter la correction de Hubbard (*GGA+U*) [29] par le terme d'interaction coulombienne effective sur site U_{eff} . La valeur de U_{eff} a été testée et s'est avérée être égale à $U_{eff} = 5 \text{ eV}$. L'énergie de coupure est égale à $-6,0 \text{ Ry}$ et a été prise pour séparer les états de noyau et les états de valence. Les calculs de *GGA-PBE* ont également été utilisés uniquement pour voir l'effet de la correction de Hubbard dans les propriétés électroniques. De plus, un maillage fin de $10 \times 10 \times 10$ k-points s'est avéré suffisant pour faire converger la relaxation électronique. Afin d'assurer une meilleure convergence du cycle d'autoconsistance, nous avons optimisé certains paramètres, tels que $RK_{max}=8$, $G_{max}=13$, $k\text{-point}=1000$, et $RMT=2.50$, 2.48 et 1.82 pour *Ir*, *Fe* et *Si*, respectivement. En outre, la théorie de *Boltzmann* dans l'approximation de temps constant et l'approximation de bande rigide (*RBA*) mise en œuvre dans le code *BoltzTraP* [30] a été utilisée pour calculer les propriétés de transport. Les calculs de dynamique de réseau ont été effectués dans le cadre de la théorie de perturbation fonctionnelle de la densité (*DFPT*) [31-33] pour analyser la stabilité dynamique en utilisant l'approche directe de la constante de force (ou méthode supercellulaire). Tous ces calculs ont été effectués dans un seul cycle d'autoconsistance à l'aide du paquet open-source *PHONOPY* [34] interfacé avec le code *Wien2k*.

III.A.5. Résultats et discussion

III.A.5.1. Propriétés structurales

L'étape du calcul des propriétés structurales est très importante et capitale, car elle va nous permettre d'accéder aux calculs des autres propriétés à travers le paramètre cristallin optimisé.

L'alliage semi-Heulser de formule générale *XYZ* cristallise dans une structure cubique avec le groupe spatial *F-43m* ($N^\circ 216$, $C1_b$). La cellule unitaire contient trois positions atomiques, *X* à $4a(0,0,0)$, *Y* à $4c(1/4,1/4,1/4)$, *Z* à $4d(3/4,3/4,3/4)$ et la position $4b(1/2,1/2,1/2)$ est vacante. *X*, *Y* et *Z* peuvent être placés dans trois positions de *Wyckoff* possibles parmi les

trois arrangements atomiques de la structure de semi-Heusler $C1_b$ (tableau III.2). les trois arrangements atomiques sont présentés dans la figure III.7.

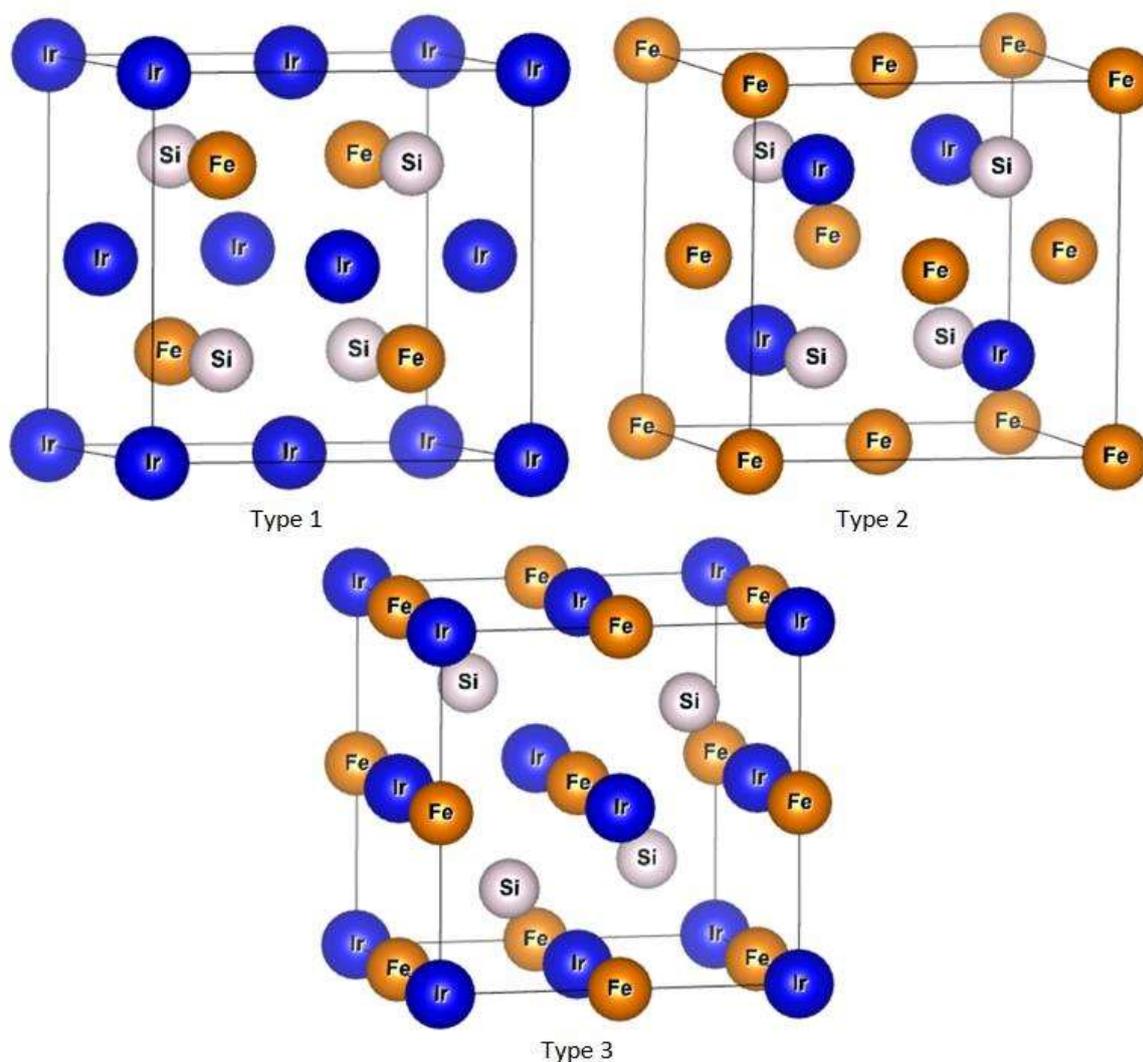


Figure III.7 : Structure cristalline des trois arrangements au sein des composés semi-Heusler *IrFeSi*.

Tableau III.2 : Positions de Wyckoff parmi les trois arrangements atomiques dans la structure de semi-Heusler $C1_b$

	X	Y	Z
Type 1	4a(0,0,0)	4c(1/4,1/4,1/4)	4d (3/4,3/4,3/4)
Type 2	4c(1/4,1/4,1/4)	4a(0,0,0)	4d (3/4,3/4,3/4)
Type 3	4a(0,0,0)	4b(1/2,1/2,1/2)	4d (3/4,3/4,3/4)

Nous avons étudié trois cas : *ferromagnétique (FM)*, *antiferromagnétique (AFM)* et *non magnétique (NM)* pour trois types. Pour ces structures considérées, l'optimisation structurale a été effectuée en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres des cellules et également les positions atomiques. Nous avons déterminé les paramètres d'équilibre à savoir le paramètre cristallin a et le module de compressibilité B et le dérivé de la pression B' les résultats sont illustrées dans le tableau III.3 en effectuant un calcul auto cohérent de l'énergie totale en fonction du volume, les courbes obtenues ont été ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [35] :

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

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre, B est le module de compressibilité et B' sa dérivée par rapport à la pression à température constante :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad (\text{III.2})$$

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}=f(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par la courbure à V_0 (équation III.2).

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

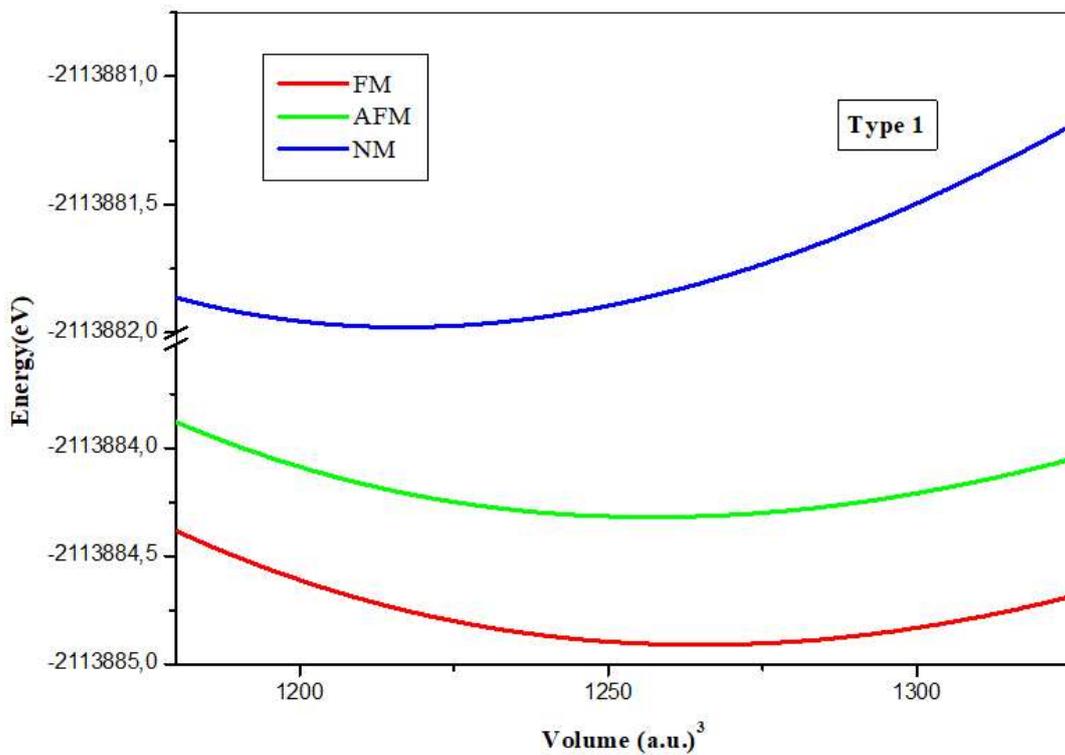
Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E=f(V)$. Comme prototypes, Malheureusement, aucune donnée expérimentale ou théorique sur *IrFeSi* n'est disponible, ce qui rend notre étude prédictive.

La courbe de l'énergie en fonction du volume pour *IrFeSi* est présentée dans la figure III.8. l'état avec l'énergie la plus basse devrait correspondre à l'état stable. D'après la figure III.8, on peut voir que l'état *ferromagnétique* avec trois arrangements atomiques est le plus stable.

La figure III.9 montre l'énergie totale en fonction du volume pour *IrFeSi* dans les types 1, 2 et 3 pour les états *ferromagnétiques (FM)*. Il est clair que la structure de type 1 est la plus stable.

Tableau III. 3: Paramètre du réseau (a) et le module de compressibilité (B) et la dérivé du module de compressibilité (B') calculés à partir de l'équation d'état de Murnaghan

Composé	Type	Configuration	$a(\text{Å})$	$B(\text{Gpa})$	B'	$E(\text{eV})$
IrFeSi	Type 1	FM	5.7210	183.2447	3.6133	-2113884.8471507
		NM	5.6494	209.6896	5.1811	-2113881.9778485
		AFM	5.7112	175.9196	5.2157	-2113884.3195054
	Type 2	FM	5.5587	178.4319	5.7296	-2113884.8259217
		NM	5.5199	220.9212	4.6563	-2113883.8003269
		AFM	5.5627	181.0063	4.0391	-2113884.7210357
	Type 3	FM	5.5681	204.8180	3.1697	-2113882.2834316
		NM	5.5395	217.0754	4.4719	-2113881.9835492
		AFM	5.5688	192.9320	4.6242	-2113882.2503563



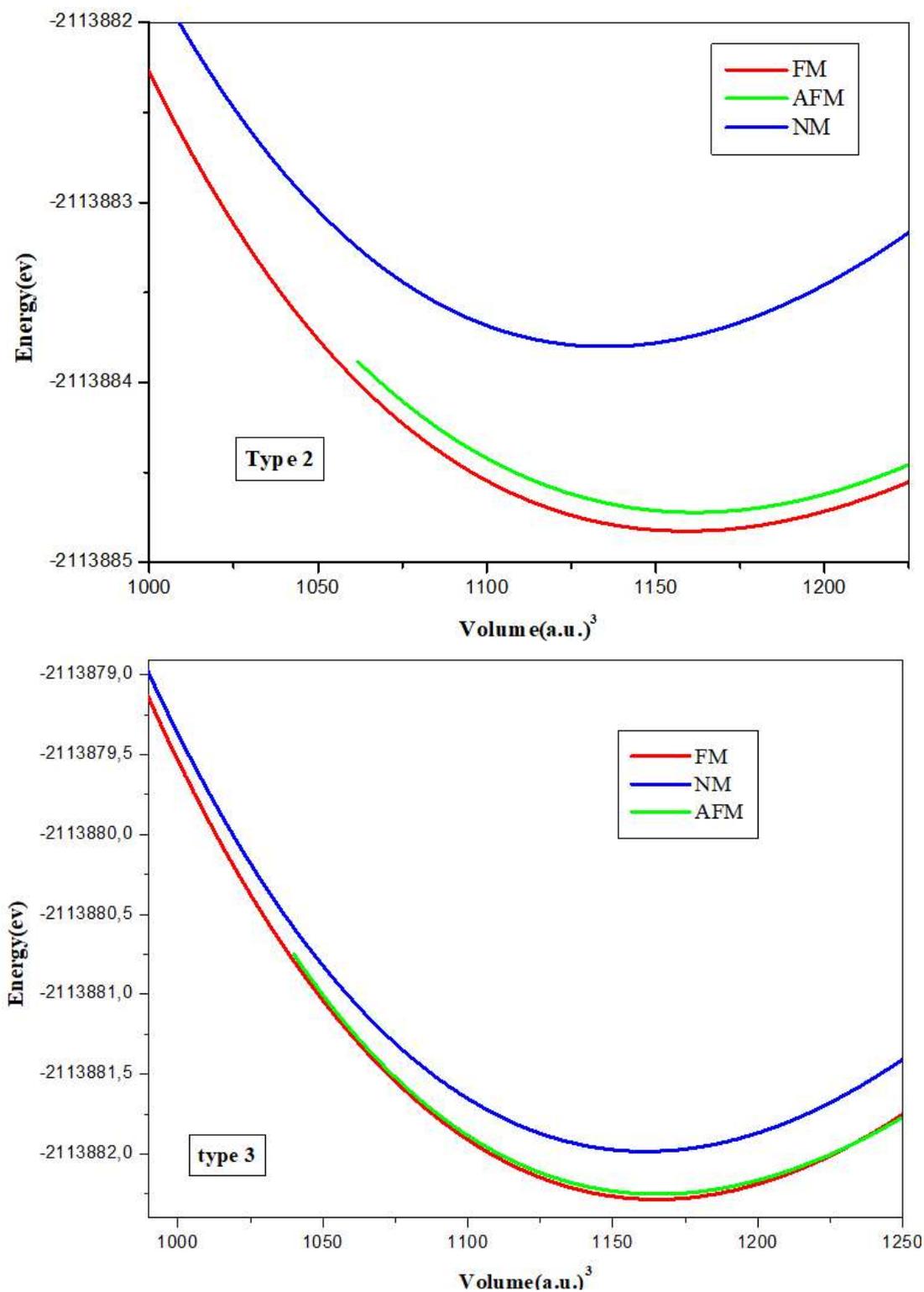


Figure III.8 : Énergie totale en fonction du volume pour *IrFeSi* de type 1, 2 et 3 pour les états ferromagnétique (*FM*) et non magnétique (*NM*) et antiferromagnétique (*AFM*).

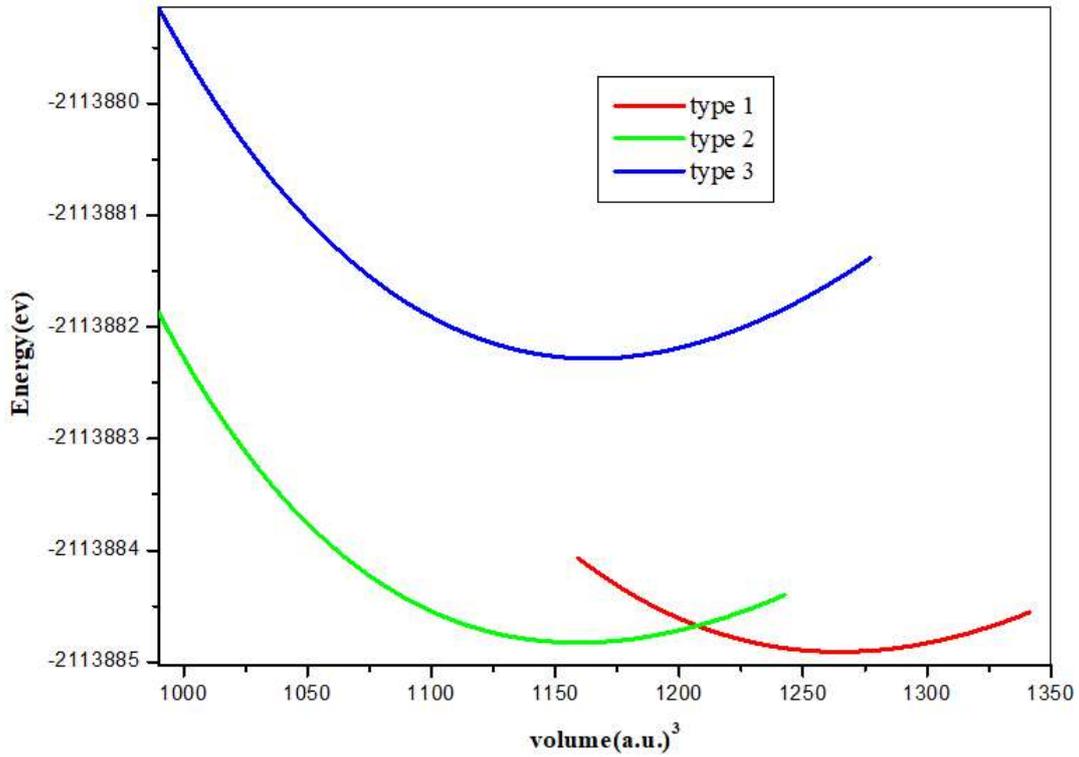


Figure III.9 : Énergie totale en fonction du volume pour *IrFeSi* de type 1, 2 et 3 pour les états *ferromagnétiques (FM)*

III.A.5.2. Energie de formation

L'énergie de formation E_f détermine si un composé peut être synthétisé expérimentalement ou non. E_f est le changement d'énergie lorsqu'un matériau est formé à partir de ses éléments constitutifs dans leurs états de volume et peut être calculée pour le composé *IrFeSi* comme suit:

$$E_{form}(alloys) = E_{tot}(IrFeSi) - E_{tot}(Ir) - E_{tot}(Fe) - E_{tot}(Si) \quad (III.4)$$

L'énergie de formation calculée pour *IrFeSi* est de $-1,24 \text{ eV}$. La valeur négative de l'énergie de formation confirme que ce composé est stable et peut être synthétisé expérimentalement.

III.A.5.3. Stabilité dynamique

Pour évaluer la stabilité dynamique, nous avons effectué un calcul de dispersions des phonons. la courbe de dispersion des phonons et la densité d'états partielle des phonons correspondante sont représentés sur la figure III.10. A partir de cette figure, il est clair qu'aucune fréquence imaginaire n'est trouvée, ce qui est une signature de la stabilité dynamique de l'alliage *IrFeSi* dans la structure cubique *F-43m*. La cellule unitaire primitive de cette structure comporte trois atomes. Par conséquent, la courbe de dispersion résultante présente neuf branches, correspondant à trois modes acoustiques et six modes optiques.

L'analyse du phonon central de la zone donne la représentation irréductible suivante : $\Gamma = 3T_2$, d'où $\Gamma_{optique} = 2T_2$. Ici, le mode T_2 est actif dans les deux spectres Raman et IR et est deux fois triplement dégénéré. Les valeurs prédites de ces modes sont, respectivement, $T_2 = 240,347 \text{ cm}^{-1}$ et $T_2 = 326,006 \text{ cm}^{-1}$. Le premier mode optique provient du mouvement des atomes de Ir et de Fe, tandis que le second provient principalement de la vibration des atomes de Si. D'après les DOS partiels, on peut déduire que l'atome de *Ir* contribue en grande partie aux modes acoustiques. Cependant, *Si* et *Fe* déterminent principalement les modes optiques. Cependant, pour les modes optiques élevés, les fréquences sont clairement formées par des atomes plus légers, à savoir celui de *Si*. Nous pouvons également extraire l'énergie de Gibbs ($G(T)$) du calcul de *PDOS*. La valeur de G à température ambiante est égale à -0.086161 eV , une signature de la stabilité thermodynamique du composé *IrFeSi* dans sa structure cubique.

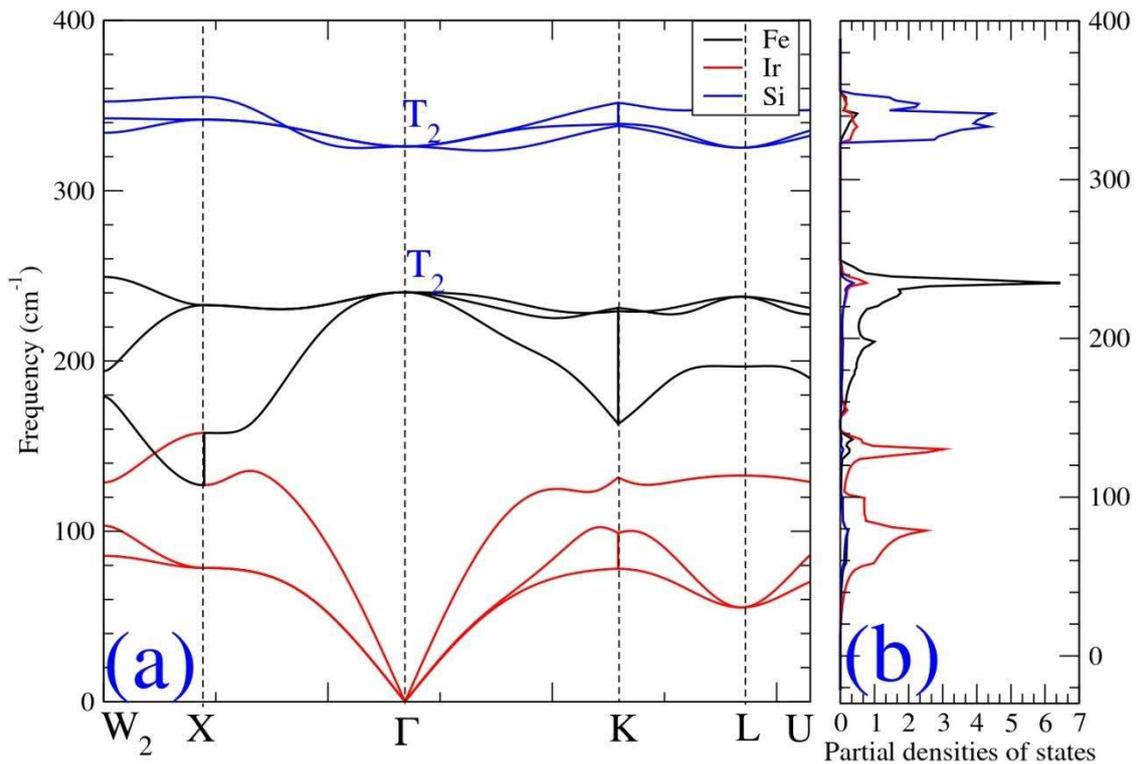


Figure III.10 : courbe de dispersion des phonons et densité partielle d'états des phonons du composé *IrFeSi*.

III.A.5.4. Propriétés élastiques

Les constantes élastiques sont des paramètres importants qui définissent les propriétés du matériau qui subit une contrainte, se déforme et se rétablit après le retour à sa forme initiale suite à la cessation de la contrainte. Ainsi, la stabilité des composés a été étudiée en calculant les constantes élastiques C_{ij} . Ces constantes sont fondamentales et indispensables pour décrire les propriétés mécaniques des matériaux car elles sont étroitement liées à divers phénomènes fondamentaux à l'état solide, tels que les liaisons interatomiques, les équations d'état et les spectres de phonons. Les propriétés élastiques sont également liées thermodynamiquement à la chaleur spécifique, la dilatation thermique et la température de *Debye*. Le plus important, la connaissance des constantes élastiques est essentielle pour de nombreuses applications pratiques liées aux propriétés mécaniques d'un solide telles que la stabilité et la rigidité des matériaux.

En raison du fait que les semi-Heusler sont des composés cubiques, il n'y a que trois paramètres élastiques indépendants, C_{11} , C_{12} et C_{44} , et à partir de ceux-ci, nous pouvons estimer les modules dynamiques avec les expressions suivantes :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III.5})$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{III.6})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{III.7})$$

$$G = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (\text{III.8})$$

$$E = \frac{9BG}{(3B+G)} \quad (\text{III.9})$$

$$\nu = \frac{(3B-2G)}{2(3B+G)} \quad (\text{III.10})$$

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{III.11})$$

Où B est module de compressibilité, G est le module de cisaillement, E est le module de Young, ν est le coefficient de Poisson et A est le facteur d'anisotropie.

Les valeurs calculées des propriétés élastiques de *IrFeSi* sont reportées dans le tableau III.4. A notre connaissance, il n'y a pas de données expérimentales ou de résultats théoriques pour les propriétés élastiques de ce composé. D'où nos résultats peuvent être une prédiction pour les études futures.

Tableau III.4 : Constantes élastiques C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et rapport B/G pour le composés *IrFeSi*

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	E	G	B	ν	A	B/G
IrFeSi	210.39	174.10	43.97	110.99	39.26	196.19	0.40	1.32	4.99

Il est clair que C_{11} , qui est lié à la compression unidirectionnelle le long des directions cristallographiques principales, est supérieur à C_{44} , ce qui montre que le composé *IrFeSi* présente une résistance plus faible à la déformation de cisaillement comparée à leur résistance à la compression unidirectionnelle. Les conditions suivantes sont imposées sur les constantes élastiques afin d'avoir une stabilité mécanique dans une structure cubique [36,37] :

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

$$C_{11} > 0 \quad (\text{III.13})$$

$$C_{44} > 0 \quad (\text{III.14})$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{III.15})$$

$$C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{III.16})$$

Aussi et d'après les valeurs du tableau III.4, les constantes élastiques C_{ij} satisfont ces conditions et sont élastiquement stables.

Le paramètre d'anisotropie élastique A est très important dans les sciences de l'ingénieur. Lorsqu'il est égal à 1, le cristal est considéré comme complètement isotrope. L'écart par rapport à 1 ($A= 1,32$) représente le degré d'anisotropie élastique d'un cristal. La valeur de l'anisotropie élastique A est également indiquée dans le tableau III.4.

L'analyse de la valeur du module d'Young E indique la rigidité du composé. D'après le tableau III.4, nous pouvons remarquer que *IrFeSi* a une valeur élevée de E et, par conséquent, nous pouvons conclure que c'est un matériau rigide.

Le coefficient de Poisson ν fournit les caractéristiques des forces de liaison. Les plages inférieure et supérieure des valeurs solides de la force centrale sont respectivement de 0,25 et 0,5. Nous constatons que la valeur calculée du coefficient de Poisson appartient à cette plage, ce qui indique que les forces interatomiques dans *IrFeSi* semi-Heusler sont centrales.

Le module d'Young E étant une mesure de la résistance du matériau à l'étirement élastique, le rapport B/G est donné par l'indice de Pugh ainsi que la mesure de la pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$) et peut être utilisé pour déterminer la ductilité ou la fragilité du composé. La valeur actuelle de la pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$) pour *IrFeSi* est positive. Par conséquent, nous pouvons conclure que *IrFeSi* est ductile par nature.

De plus, nous pouvons également montrer que la valeur calculée du rapport de Pugh (B/G) pour *IrFeSi* est supérieure à 1,75. Cela classe ce composé comme un matériau ductile.

III.A.5.5. Propriétés électroniques

La plupart des différentes propriétés des matériaux sont liées directement aux propriétés électroniques. L'étude des propriétés électroniques d'un matériau est une étape importante, elle permet de bien comprendre sa nature et préciser son caractère ainsi que la nature des liaisons entre les atomes qui constituent le solide. Cette étude peut nous fournir des informations sur les différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique.

La bande d'énergie est une représentation des valeurs d'énergie pour un électron en fonction de vecteur d'onde k dans l'espace réciproque.

Le gap d'énergie est défini comme la différence entre le maximum de la bande de valence en un point précis et le minimum de la bande de conduction au même point ou un autre. En utilisant les paramètres d'équilibre obtenus précédemment, les structures de bandes électroniques de IrFeSi est calculé à des différents points de symétrie en utilisant l'approximation GGA et $GGA+U$.

Nous avons calculé la structure de bande ainsi que les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Les structures de bande de IrFeSi ont été calculées pour les structures relaxées en utilisant les approximations $GGA-PBE$ et $GGA+U$ (figure III.11 et III.12). Nous avons utilisé la procédure $GGA+U$ pour corriger le problème de sous-estimation de la bande interdite couramment constaté par l'utilisation de $GGA-PBE$.

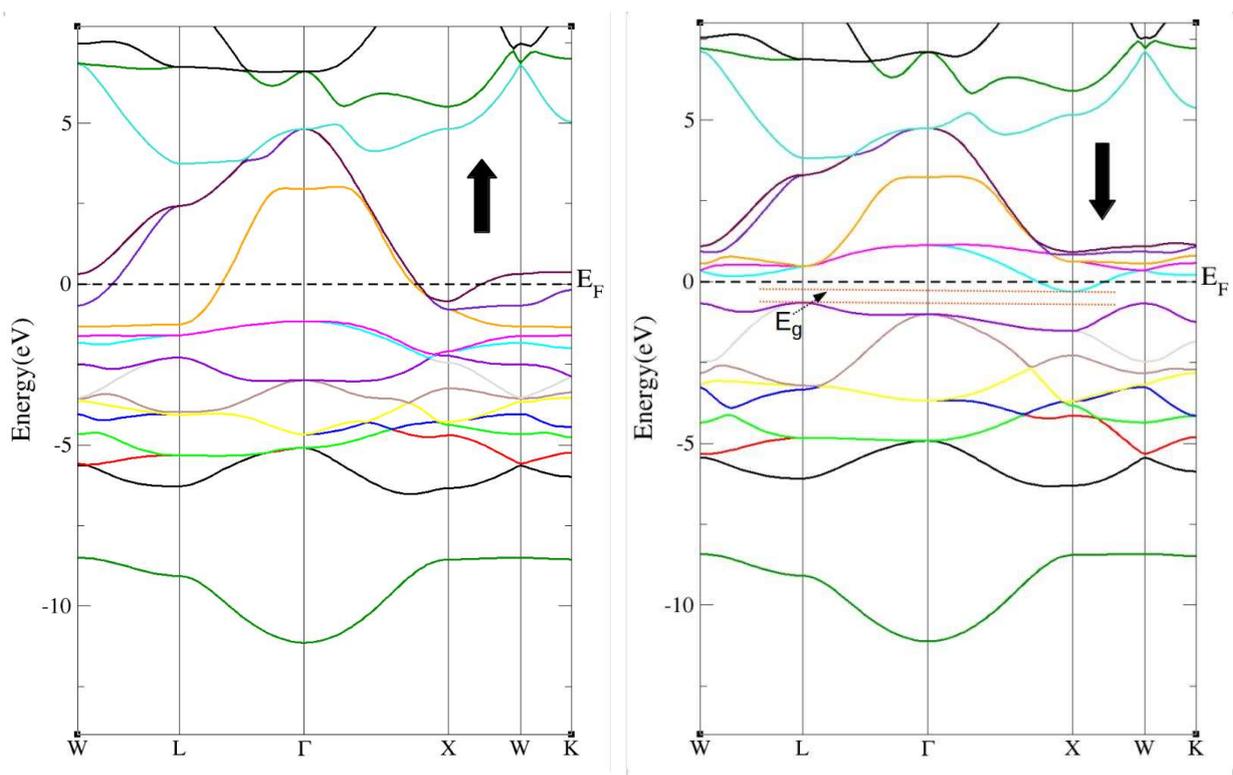


Figure III.11 : Structures de bandes polarisées en spin de IrFeSi à l'aide de $GGA-PBE$.

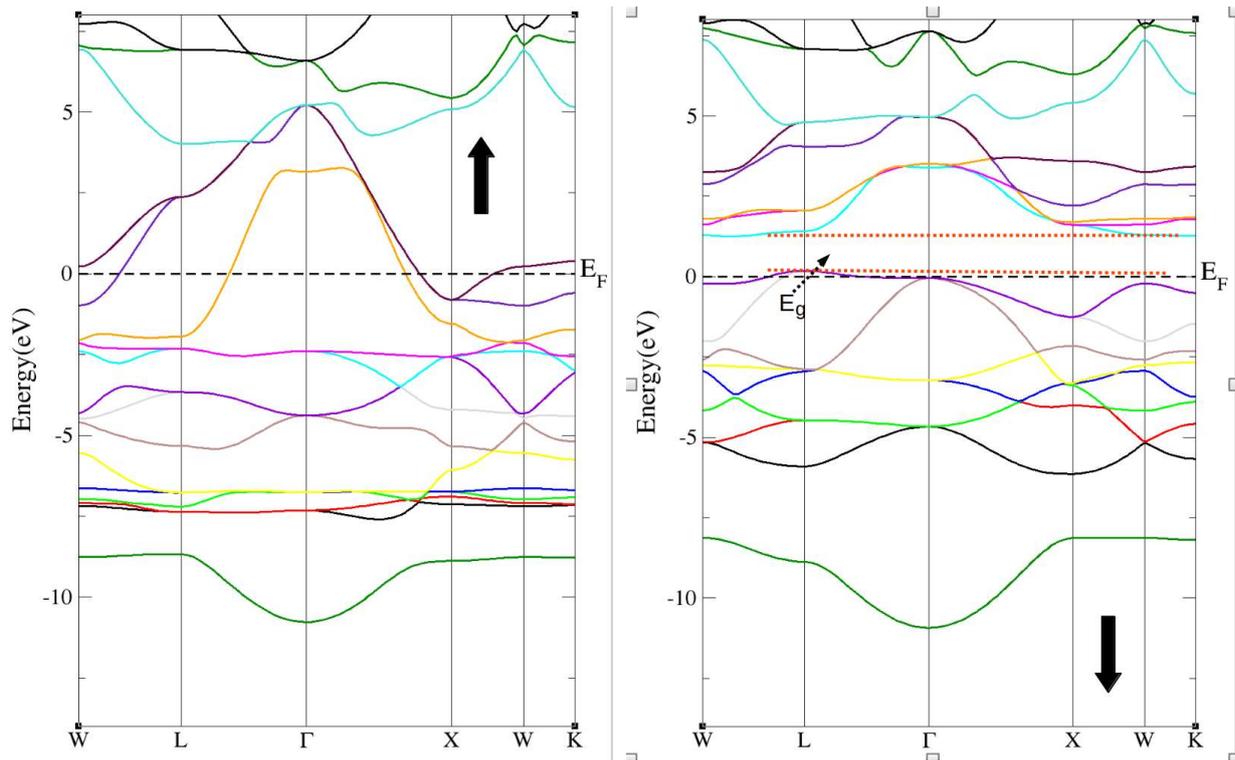


Figure III.12 : Structures de bandes polarisées en spin de *IrFeSi* à l'aide de *GGA+U*

D'après le tracé des structures de bandes polarisées en spin à l'aide de *GGA+U* (Figure III.12), nous pouvons dire que les structures de bandes supérieures ont franchi le niveau de Fermi E_F , indiquant un comportement métallique. Cependant, les structures de bande descendante montrent une bande interdite dans la région du niveau de Fermi, ce qui indique une nature semi-conductrice. Ainsi, le composé *IrFeSi* a une nature potentiellement demi-métallique. Le maximum de la bande de valence (*VBM*) est situé au point *L*, tandis que le minimum de la bande (*CBM*) est au point *W* de la zone de Brillouin. Ceci indique une nature de bande interdite indirecte. Cette tendance ne change pas beaucoup avec l'utilisation des approximations *GGA-PBE* ou *GGA+U*, seule la valeur de la bande interdite augmente de 1eV . *IrFeSi* a donc l'avantage d'être un demi-métal et un candidat pour les applications spintroniques.

Afin de mieux comprendre le phénomène de demi-métallicité dans l'alliage *IrFeSi*, nous avons aussi étudié les densités d'états polarisées en spin, totale et partielle calculées au paramètre d'équilibre en utilisant l'approche *GGA+U* pour les deux atomes *Ir* et *Fe*. Les densités sont présentées sur la figure III.13.

A partir des tracés des *PDOS*, nous pouvons montrer que les orbitales *Fe/Ir-d* dominent la région proche du niveau E_F . De plus, ce caractère occupe les deux régions de spins up et down autour de E_F . Les états p des atomes de *Si* ne contribuent pas à cette gamme d'énergie et prennent place dans la région profonde du *DOS*. La bande interdite dans le semi-Heusler *IrFeSi* peut être attribuée à l'hybridation *d-d* complexe entre les métaux de transition *Ir* et *Fe*. Ici, les états *Si* sont très éloignés les uns des autres, et leur contribution à la bande interdite est négligeable. Nous avons aussi analysé l'état *d* dominant dans *Fe* et *Ir* via les caractères t_{2g} et e_g . On voit sur la figure III.13., que *Ir-de_g* est le contributeur dominant à la demi-métallicité. Les structures électroniques polarisées en spin montrent un caractère asymétrique illustré par la différence entre le spin vers le haut et vers le bas du graphique. Ce caractère est principalement dû à la nature magnétique de l'alliage étudié. A partir de cette courbe, nous pouvons mesurer la force de la demi-métallicité en considérant le rapport entre le DOS minoritaire et le DOS majoritaire suivant l'expression (III.15) :

$$P = \frac{\rho_{up}(E_F) - \rho_{dn}(E_F)}{\rho_{UP}(E_F) + \rho_{dn}(E_F)} \times 100 \quad (\text{III.16})$$

Où $\rho_{up}(E_F)$ et $\rho_{dn}(E_F)$ sont les densités d'états du spin majoritaire et du spin minoritaire autour du niveau de Fermi, respectivement. Le résultat suggère un matériau polarisé en spin à 100% et un caractère ferromagnétique demi-métallique. De plus, le gap demi-métallique dans *IrFeSi* peut également être compris par la notion d'hybridation entre les orbitales *d* des métaux de transition *Ir* et *Fe*.

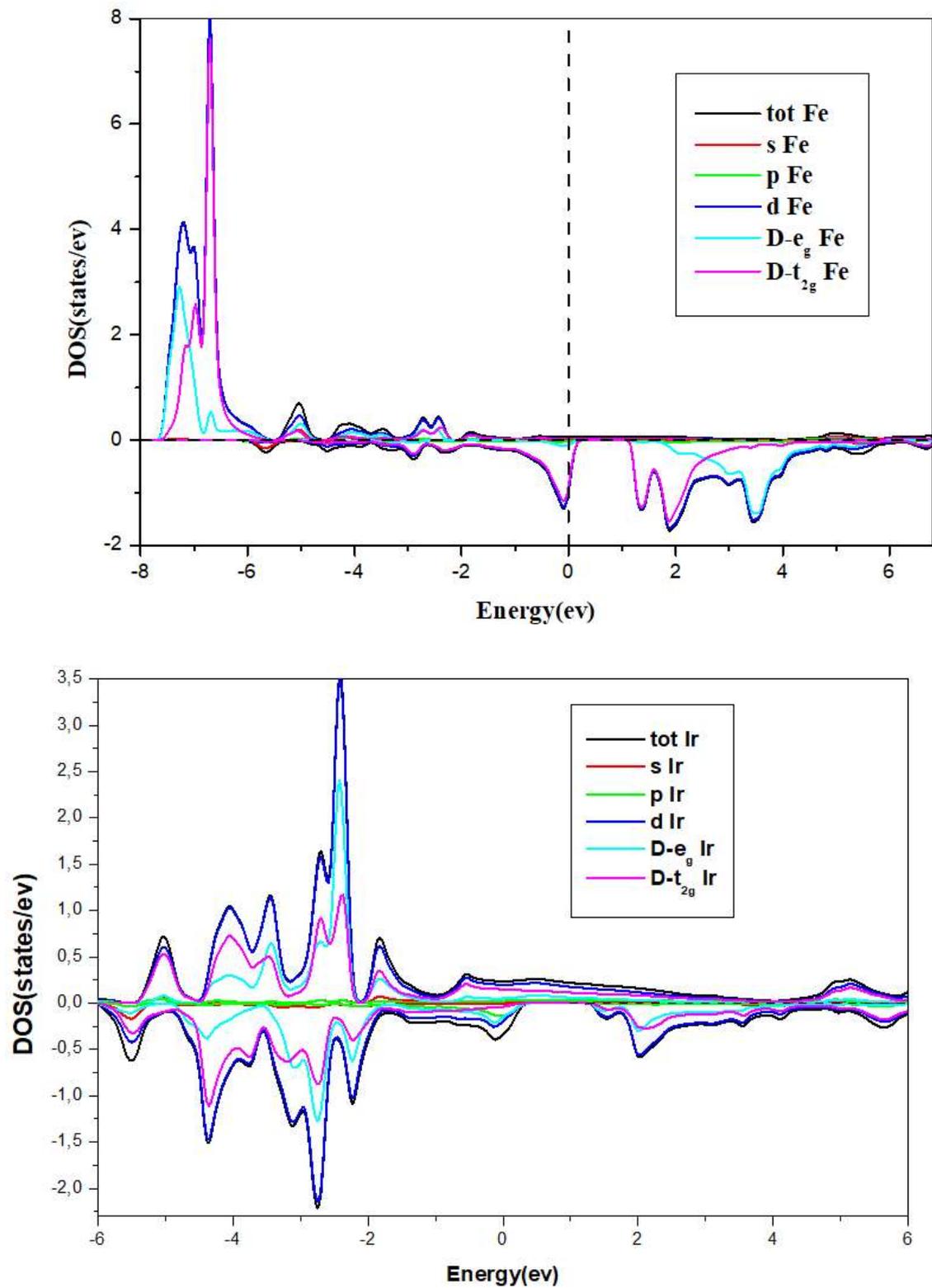


Figure III.13 : Densité d'états totale et partielle pour $IrFeSi$ calculée à l'aide de $GGA + U$.

III.A.5.6. Propriété magnétique

Nous avons calculé le moment magnétique total et partiel du composé *IrFeSi*. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Moments magnétiques totaux et atomiques des composés *IrFeSi*.

	M_{Ir}	M_{Fe}	M_{Si}	M_{int}	M_{tot}
IrFeSi (μ_B)	0.21210	2.56770	-0.01573	-0.01907	2.74500

La principale contribution au moment magnétique total provient des atomes de *Fe*, la contribution de l'élément *Si* étant presque négligeable.

Pour les composés semi-Heusler avec trois atomes par formule unitaire, la règle *Slater-Pauling* [61] est donnée par :

$$M_{tot} = N_v - 18 \quad (III.17)$$

Où M_{tot} : le moment magnétique total du spin, et N_v : le nombre total d'électrons de valence par cellule. Selon les valeurs des moments magnétiques rassemblées dans le tableau III.5, nous pouvons stipuler que notre alliage semi-Heusler suit les conditions nécessaires pour les composés magnétiques et la règle de *Pauling (SP)*.

III.A.5.7 Propriétés thermoélectriques

le terme thermoélectrique *TE* désignant l'interaction entre chaleur et électricité et donc matériaux thermoélectriques sont des matériaux ayant la capacité de conversion directe de l'électricité en chaleur et vice versa ; a gagné en importance au cours de la dernière décennie pour sa capacité à résoudre une crise énergétique grandissante du fait du manque de ressources pérennes et autres complications environnementales, du fait que les composés TE peuvent être en mesure de résoudre les problèmes de production d'énergie et de technologies de réfrigération. Ce phénomène physique a incité les chercheurs à trouver les bons matériaux ayant une conductivité thermique semblable à celle du verre et une conductivité électrique élevée comme dans les cristaux. La recherche d'un matériau thermoélectrique d'une haute efficacité reste un défi majeur pour les chercheurs afin de répondre aux besoins du marché.

Nous allons discuter dans cette section des propriétés thermoélectriques du semi-Heusler *IrFeSi* dans les canaux de spin-up et de down. Pour cette tâche, nous avons calculé le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique (σ), la conductivité thermique (κ), et le

facteur de mérite thermoélectrique (ZT). Ces coefficients pourraient être suffisants pour décrire l'efficacité des matériaux pour les applications thermoélectriques.

Ils sont calculés à partir de l'équation de transport semi-classique de *Boltzmann* par approximation de bande rigide [30]. Dans cette approximation, la structure de bande du matériau ne change pas avec l'application de la température, seul le potentiel chimique du matériau change. Ce fait est dû au fait que le changement dépendant de la température de la structure de bande électronique dû au couplage électron-phonon est généralement négligé dans ces approches. Par conséquent, cette approximation est valable pour les faibles niveaux de dopage et donne des résultats proches des données expérimentales [30].

Le code *BoltzTraP* calcule le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique (σ) et la conductivité thermique (κ) avec un temps de Relaxation constant (τ). La conductivité électrique et la conductivité thermique calculées sont rapportées dans les rapports σ/τ et κ/τ . Pour un meilleur calcul, un maillage dense de points k pour la zone de *Brillouin* (BZ) a été utilisé. Les résultats calculés à partir des calculs de premier principe avec le code *WIEN2k* [27] servent d'entrée clé pour le calcul des propriétés thermoélectriques.

Les différents paramètres thermoélectriques ont été calculés dans la plage de potentiel chimique de $(0,58810$ à $0,88760)$ Ry à différentes températures de $(20-800)$ K . La figure III.14.(a) montre le tracé du coefficient Seebeck (S) en fonction de la température à un potentiel chimique fixe de $0,69732$ Ry . Pour un canal de spin-up, un signe négatif signifie que ces électrons sont les porteurs majoritaires, tandis que pour un canal de spin-down, un signe positif signifie que ces trous sont les porteurs de chaleur. S peut être exprimé à l'aide du modèle à deux courants pour les matériaux polarisés en spin comme suit :

$$S = \frac{\sigma(\uparrow)S(\uparrow) + \sigma(\downarrow)S(\downarrow)}{\sigma(\uparrow) + \sigma(\downarrow)} \quad (\text{III.17})$$

ici $\sigma(\uparrow)$, $\sigma(\downarrow)$ représentent les conductivités électriques et $S(\uparrow)$, $S(\downarrow)$ représentent les coefficients Seebeck dans les canaux spin-up et spin-down, respectivement. Les coefficients Seebeck totaux calculés montrent que le semi Heusler en *IrFeSi* est un matériau de type n (voir la figure III.14.(b)).

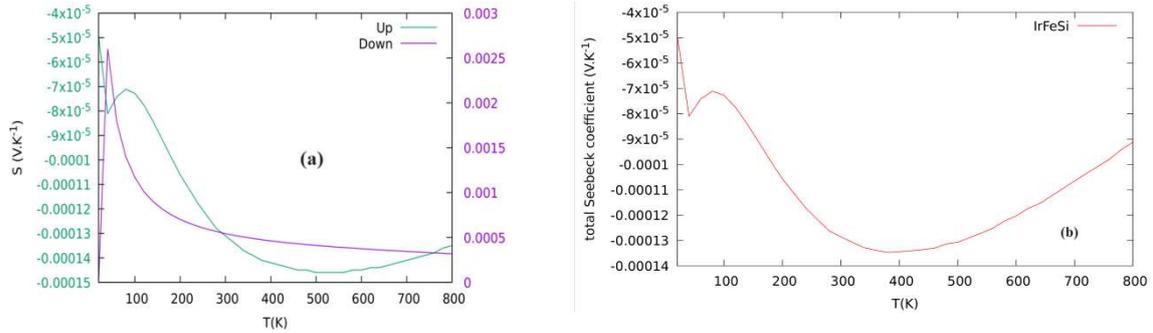


Figure III.14 : Variation du coefficient Seebeck en fonction de la température pour le composé *IrFeSi*.

Dans la Figure III.15, nous illustrons la variation de la conductivité électronique (σ/τ) de *IrFeSi*. Nous pouvons voir sur ce graphique, que le canal de spin-up affiche une augmentation linéaire au-dessus de $200K$. Cette tendance à la hausse confirme la nature métallique des états de spin-up, tandis que le canal de spin-down affiche une nature semi-conductrice de la variation de la conductivité électrique avec l'augmentation de la température. De plus, nous pouvons constater que les valeurs de la conductivité électrique sont relativement faibles en raison de la grande liaison entre les éléments *d-d*.

La conductivité thermique (κ/τ) est également présentée dans la figure III.16. Nous pouvons montrer que, avec l'augmentation de la température, l'alliage *IrFeSi* présente une augmentation linéaire de la conductivité thermique dans les canaux de spin-up. Cela signifie qu'il est de bon conducteur thermique. De même, les canaux de spin-down de notre matériau présentent une augmentation monotone de la conductivité thermique comme le montre la figure III.16.

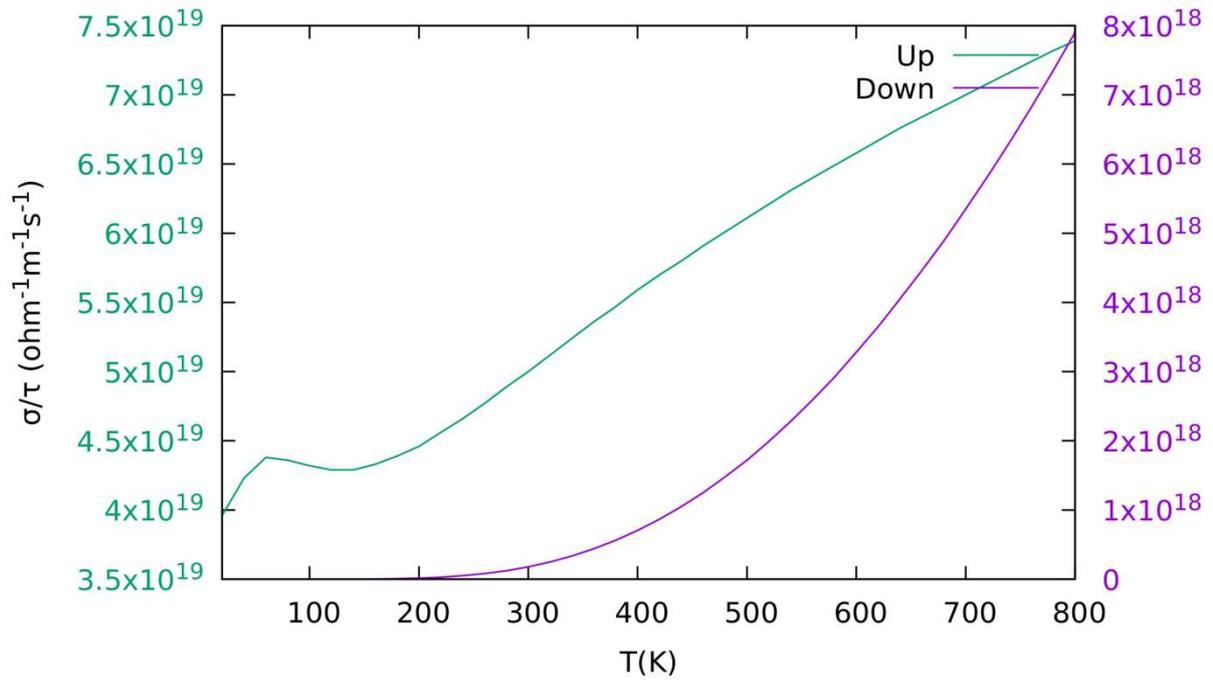


Figure III.15 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la température pour le composé *IrFeSi*.

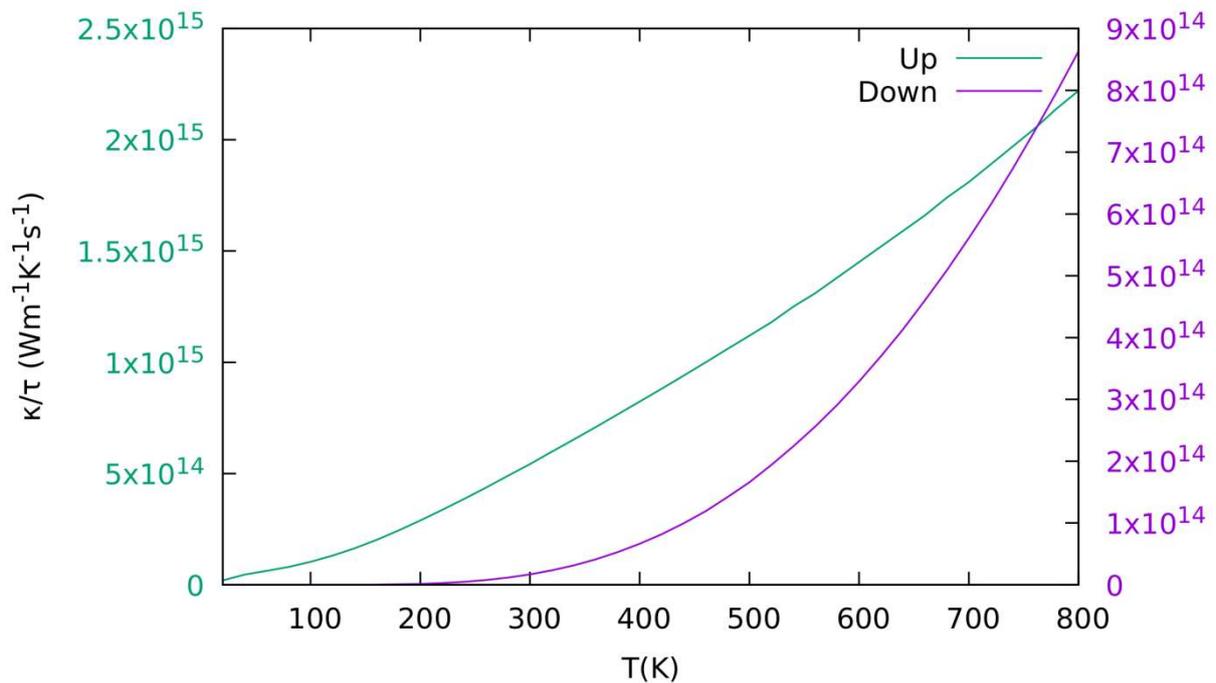


Figure III.16 : Variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour le composé *IrFeSi*.

Nous avons également calculé le facteur de mérite présenté à la figure III.17. Cette figure pourrait indiquer l'efficacité des matériaux thermoélectriques. D'après la figure III.17, nous observons que dans le canal de spin-up, le semi-Heusler *IrFeSi* présente une augmentation exponentielle dans la gamme des basses températures, mais une tendance décroissante dans la gamme des hautes températures. Dans le canal de spin-down, le coefficient ZT diminue linéairement avec l'augmentation de la température. La valeur du coefficient ZT est passée de 0,1 à 0,58 et de 0,74 à 1 respectivement, pour les canaux de spin-up et de spin-down. Ces propriétés vont du composé titre aux bons matériaux TE (ZT est autour de 1). Cette tendance est renforcée pour le canal spin-down en raison de sa faible conductivité thermique (caractère semi-conducteur). Nous pouvons conclure que, selon le coefficient ZT trouvé, *IrFeSi* pourrait être un bon potentiel pour les applications TE à température ambiante et à haute température.

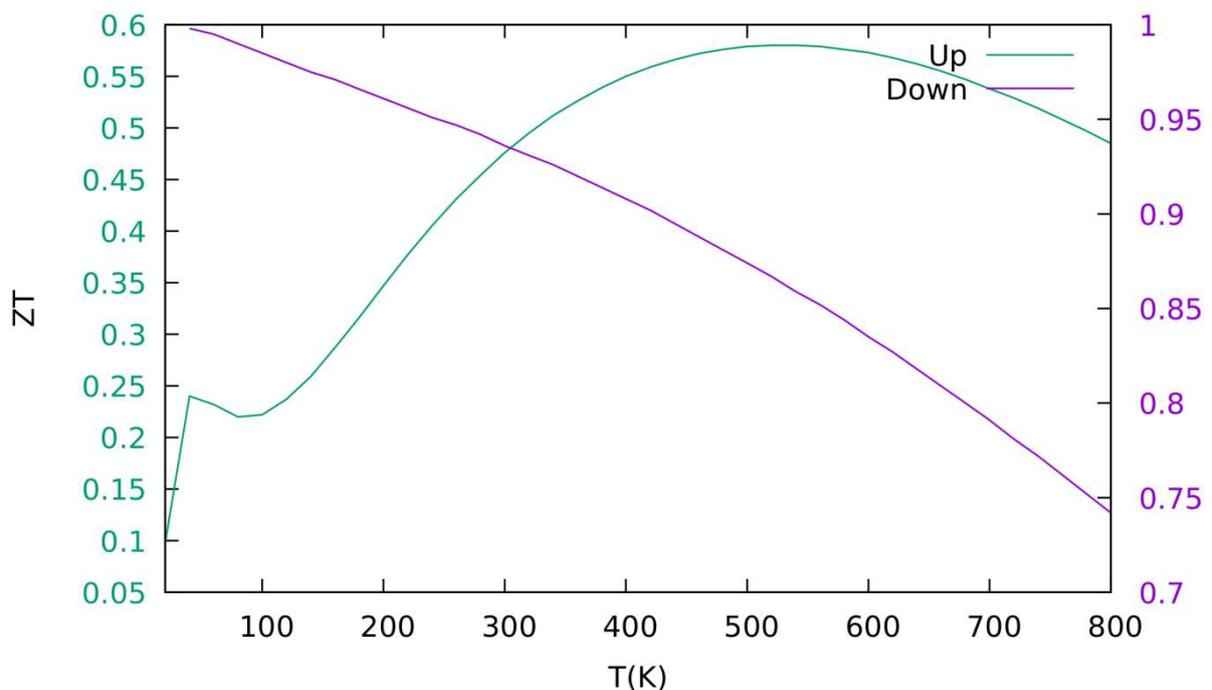


Figure III.17 : Variation du coefficient de mérite (ZT) en fonction de la température pour le composé *IrFeSi*

III.B. Propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques du $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$)

III.B.1. Généralités sur les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont intéressants dans le domaine des dispositifs électroniques, en raison de leur fiabilité, de leur efficacité énergétique et de leur faible coût en général [39].

Pour distinguer physiquement les semi-conducteurs des métaux ou des isolants, il convient de mentionner le modèle élémentaire de la théorie des bandes. Il stipule que dans les solides cristallins, les électrons ne peuvent occuper qu'une certaine gamme de valeurs énergétiques, rassemblées dans ce que l'on appelle les bandes permises (bande de conduction), qui consistent en un continuum d'états énergétiques. Entre les bandes permises, certaines valeurs d'énergie ne peuvent pas être occupées par les électrons, c'est pourquoi ces plages d'énergie sont appelées bandes interdites. Si la plage d'énergie interdite est trop large ($> 5 \text{ eV}$), le matériau est considéré comme un isolant. Si la bande des niveaux d'énergie inférieurs (c'est-à-dire la bande de valence) et la bande des niveaux d'énergie supérieurs (c'est-à-dire la bande de conduction) se chevauchent, les électrons peuvent se déplacer librement, ce qui caractérise un métal. Si la bande interdite est suffisamment petite ($< 5 \text{ eV}$), le matériau est un semi-conducteur, car la réduction de la bande interdite entraîne la possibilité d'une excitation thermique, ce qui permet aux électrons de se déplacer dans la bande de conduction (voir la figure III.18) [40].

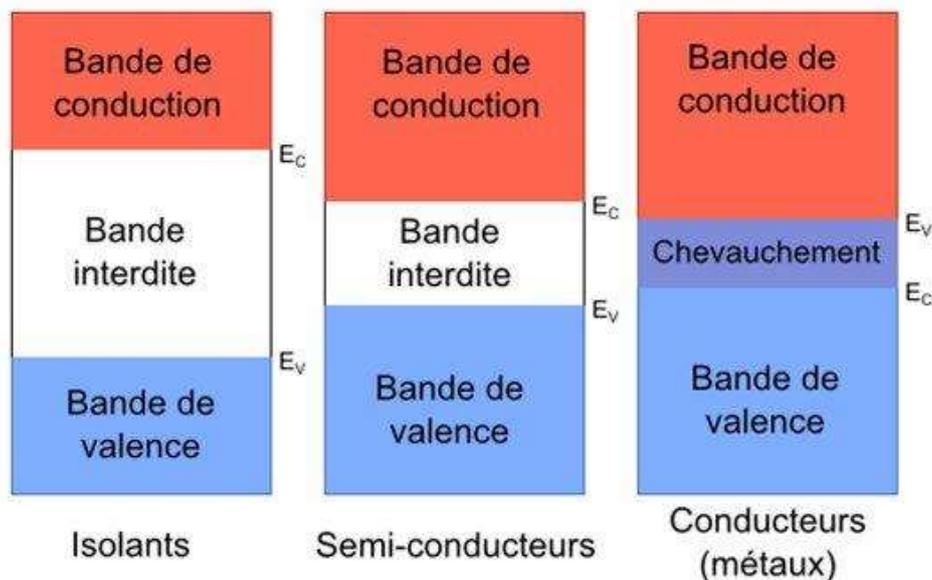


Figure III.18 : Différence entre les isolants, les métaux et les semi-conducteurs.

En outre, les semi-conducteurs peuvent être définis par deux comportements électriques différents, à savoir intrinsèque ou extrinsèque.

Les semi-conducteurs purs non dopés sont par définition intrinsèques : aucun élément extérieur n'est ajouté au système et seuls les porteurs de charge internes sont pris en compte. Une excitation thermique est nécessaire pour fournir suffisamment d'énergie pour déplacer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction, puisque la conduction est assurée par l'augmentation exponentielle des porteurs de charge libres avec la température. En effet, avec l'augmentation de la température, de plus en plus d'électrons quittent la bande de valence pour rejoindre la bande de conduction, laissant des trous dans la bande de valence. Les électrons présents dans la bande de conduction sont désormais libres de conduire l'électricité, de même que les trous laissés dans la bande de valence [40],

Pour les semi-conducteurs non dopés, le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence. Toutefois, en cas de dopage, les semi-conducteurs peuvent présenter un comportement à la fois intrinsèque et extrinsèque, en fonction des conditions. Le dopage désigne l'ajout d'une petite quantité d'atomes étrangers dans le système. Dans le régime intrinsèque (à très basse et haute température), les porteurs de charge provenant des atomes hôtes sont principalement responsables de la conduction. En ce qui concerne le régime extrinsèque (à basse température), la conduction est dominée par les porteurs de charge provenant des dopants [39,40].

En ce qui concerne les dopants, deux types de dopage sont possibles : de type n ou de type p . Les semi-conducteurs de type N contiennent des atomes étrangers dont le nombre d'électrons de valence est supérieur à celui des atomes hôte. N fait référence aux charges négatives ajoutées au système. Ces électrons provenant du dopant se situent à un niveau d'énergie plus élevé que la bande de valence et généralement proche de la bande de conduction. Cela signifie que la température d'excitation nécessaire pour atteindre la bande de conduction et conduire l'électricité est assez faible [39 ,40].

Les semi-conducteurs de type P contiennent des atomes étrangers dont le nombre d'électrons de valence est inférieur à celui des atomes hôtes. Dans ce cas, les porteurs de charge majoritaires sont des trous. Les dopants créent un niveau d'énergie juste au-dessus de la bande de valence. Là encore, l'excitation thermique déplacera un électron de la bande de valence

pour atteindre ce faible niveau d'énergie, laissant un trou dans la bande de valence, qui contribuera à la conduction électrique [39,40].

III.B.2. PbS, PbSe et leur alliage ternaire $PbSe_{1-x}S_x$

Le PbS et $PbSe$ sont des matériaux semi-conducteurs prometteurs pour diverses applications technologiques, ils sont utilisés avec succès dans les détecteurs infrarouges et les dispositifs émetteurs de lumière. Ils sont également utilisés comme lasers infrarouges dans les fibres optiques et comme matériaux thermoélectriques dans les panneaux solaires [41, 42], les dispositifs de confinement quantique ont évolué avec le PbS , ce qui permet le fonctionnement des dispositifs dans une gamme optique technologiquement importante [43], ils présentent également diverses propriétés intéressantes telles que la grande constante diélectrique, une faible bande interdite [44, 45].

Des calculs ab-initio ont également été effectués sur ces matériaux en utilisant les méthodes *LMTO* (linearized muffintin Orbital) [46] et *FPLAPW* (Linearized Augmented Plane Wave) [47, 48]. Ces calculs théoriques ont identifié une bande interdite directe au point L de la zone de Brillouin pour les chalcogénures de plomb PbS et $PbSe$. À température et pression ambiantes, ces composés cristallisent dans la structure *NaCl* [49].

Diverses propriétés physiques des semi-conducteurs $PbSe_{1-x}S_x$ telles que les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques [50-53] ont été étudiées de manière approfondie à l'aide de calculs de premier principe ; les $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0,25, 0,50$ et $0,75$) cristallisent également dans la structure *NaCl*, et présentent un petit gap direct ; ces matériaux ont des applications prometteuses en optoélectronique.

La méthode *FP-LAPW* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) [25, 26] est utilisée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des composés $PbSe_{1-x}S_x$.

III.B.3. Détails de calcul

Les simulations des composés $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1) ont été exécutées par la méthode *FP-LAPW* [25] en utilisant le code *WIEN2k* [27]. L'approximation généralisée du gradient *GGA* suggérée par Perdew-Burke-Ernzerhof *PBE* [28] est utilisée pour les échanges et les corrélations. Pour tous les atomes, le rayon du moule à muffins R_{MT} est de $2,5 \cdot R_{MT} \times K_{max}$ (où K_{max} représente la valeur maximale du vecteur d'onde) est égal à 8 ; l_{max} est choisi pour être 10 . Le point K est utilisé pour intégrer la zone de Brillouin irréductible *BZ*.

Dans ces calculs, une maille k élevée $10 \times 10 \times 10$ de $PbSe_{1-x}S_x$ a été utilisée. La théorie de transport cinétique standard de Boltzmann avec la méthode de la bande rigide mise en œuvre dans le code BoltzTraP a été utilisée pour les calculs thermoélectriques [30]. Cette approximation s'appuie sur une interpolation de Fourier lisse pour dériver des expressions analytiques pour les bandes. Le temps de relaxation dans le code BoltzTraP reste inchangé car il ne peut pas être calculé en utilisant l'analyse de la structure des bandes [30].

III.B.4. Résultats et discussions

III.B.4.1 Propriétés structurales

Comme première étape dans ce travail, nous calculons les propriétés structurales des composés $PbSe_{1-x}S_x$ pour des concentrations différentes allant de 0 à 1. Nous considérons que la structure $NaCl$ adoptée par les composés binaires est inchangée pour les concentrations 0.25, 0.5 et 0.75. Les calculs ont été réalisés en prenant des super cellules de huit atomes répétées périodiquement. Pour $x = 0,25, 0,50$ et $0,75$, nous avons remplacé un, deux et trois atomes de sélénium par S pour obtenir la concentration voulue. Comme prototype, le Tableau III.6 résume les positions atomiques de l'alliage $PbSe_{1-x}S_x$

Tableau III.6 : Positions atomique pour l'alliage $PbSe_{1-x}S_x$.

x	Atome	Positions atomiques
0.25	Pb	$(0\ 0\ 0), (1/2\ 1/2\ 0), (1/2\ 0\ 1/2), (0\ 1/2\ 1/2)$
	Se	$(1/2\ 1/2\ 1/2), (1/2\ 0\ 0), (0\ 1/2\ 0)$
	S	$(0\ 0\ 1/2)$
0.50	Pb	$(0\ 0\ 0), (1/2\ 1/2\ 0), (1/2\ 0\ 1/2), (0\ 1/2\ 1/2)$
	Se	$(1/2\ 1/2\ 1/2), (1/2\ 0\ 0)$
	S	$(0\ 1/2\ 0), (0\ 0\ 1/2)$
0.75	Pb	$(0\ 0\ 0), (1/2\ 1/2\ 0), (1/2\ 0\ 1/2), (0\ 1/2\ 1/2)$
	Se	$(1/2\ 1/2\ 1/2)$
	S	$(1/2\ 0\ 0), (0\ 1/2\ 0), (0\ 0\ 1/2)$

Pour les structures considérées, l'optimisation des paramètres structuraux a a été effectuée en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres de la cellule. Les énergies totales calculées pour différents volumes autour du volume d'équilibre ont été ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [35]. Ceci nous a permis d'obtenir les paramètres d'équilibre à savoir le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B est sa première dérivée B' pour les composés binaires et leurs alliages. Les résultats obtenus pour les paramètres d'équilibre structural du $PbSe_{1-x}S_x$, comparés aux données théoriques et expérimentales disponibles, sont présentés dans le tableau III.7.

Nous pouvons observer que les valeurs des paramètres du réseau a calculées par les approximations *GGA-PBE* pour $PbSe$ et PbS sont surestimées de 1,38% et 1,31%, respectivement, par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement par diffraction des rayons X . Cela ne devrait pas surprendre. Cela ne devrait pas être surprenant ; une tendance générale de l'approximation *GGA* est évidente dans les résultats. Les paramètres de réseau de tous les composés sont en bon accord avec les données théoriques précédentes. Les résultats du module apparent B figurent également dans le tableau IV.7. Les résultats du module apparent sont sous-estimés par rapport aux valeurs expérimentales mais sont en accord avec les résultats théoriques.

La figure III.19 montre la variation de nos paramètres cristallins optimisés en fonction de la concentration x , et comparés à ceux obtenus à l'aide de la loi de Vegard qui est souvent utilisée par les chercheurs pour l'obtention de la constante du réseau des alliages et qui suppose que la constante du réseau varie linéairement avec la composition de l'alliage [56]. En effet pour un alliage $A_xB_{1-x}C$, le paramètre du réseau s'écrit :

$$a(A_xB_{1-x}C) = x a_{AC} + (1-x) a_{BC} \quad (\text{III.18})$$

où a_{AC} et a_{BC} sont les paramètres cristallins des composés binaires AB et AC respectivement.

Nous observons une légère déviation de la loi de Vegard pour les alliages $PbSe_{1-x}S_x$ avec un paramètre de courbure vers le bas négligeable de $-0,6957\text{\AA}$ (bowing), dérivé en ajustant les valeurs calculées avec un ajustement polynomial. Cette légère déviation physique devrait être principalement due à de petits désaccords dans les constantes de réseau des composés binaires $PbSe$ ($6,2151\text{\AA}$) et PbS ($6,0179\text{\AA}$).

Tableau III.7 : Paramètre du réseau a , module de compressibilité B et la dérivée de module de compressibilité B' des alliages $PbSe_{1-x}S_x$ pour différentes concentrations x .

x	a (Å)		B (GPa)			B'		
	Notre travail	Exp ^a	Autre travail	Notre travail	Exp	Autre travail	Notre travail	Autre travail
0	6.2151	6.130 ^(a) 6.124 ^(b)	6.2110 ^(c) 6.2224 ^(d) 6.222 ^(e) 6.095 ^(f)	48.661	54.1 ^(a)	49.187 ^(c) 47.800 ^(d) 47.500 ^(e) 55.700 ^(f)	4.8952	5 ^(f)
0.25	6.1754	-	6.179 ^(c) 6.174 ^(d) 6.174 ^(e) 6.05 ^(f)	47.167	-	46.783 ^(c) 47.500 ^(d) 48.200 ^(e) 56.600 ^(f)	4.9846	5 ^(f)
0.50	6.1191	-	6.128 ^(c) 6.125 ^(d) 6.122 ^(e) 6.00 ^(f)	49.845	-	47.462 ^(c) 48.400 ^(d) 49.700 ^(e) 57.800 ^(f)	4.2332	5 ^(f)
0.75	6.0733	-	6.073 ^(c) 6.071 ^(d) 6.069 ^(e) 5.958 ^(f)	51.767	-	49.211 ^(c) 49.800 ^(d) 50.800 ^(e) 59.740 ^(f)	4.9011	5 ^(f)
1	6.0179	5.940 ^(a) 5.936 ^(b)	6.010 ^(c) 6.011 ^(d) 6.012 ^(e) 5.895 ^(f)	52.271	52.9 ^(a)	53.384 ^(c) 51.900 ^(d) 52.100 ^(e) 60.700 ^(f)	4.9332	5 ^(f)

^aRef[54], ^bRef[55], ^cRef[50], ^dRef[51], ^eRef[52], ^fRef[53]

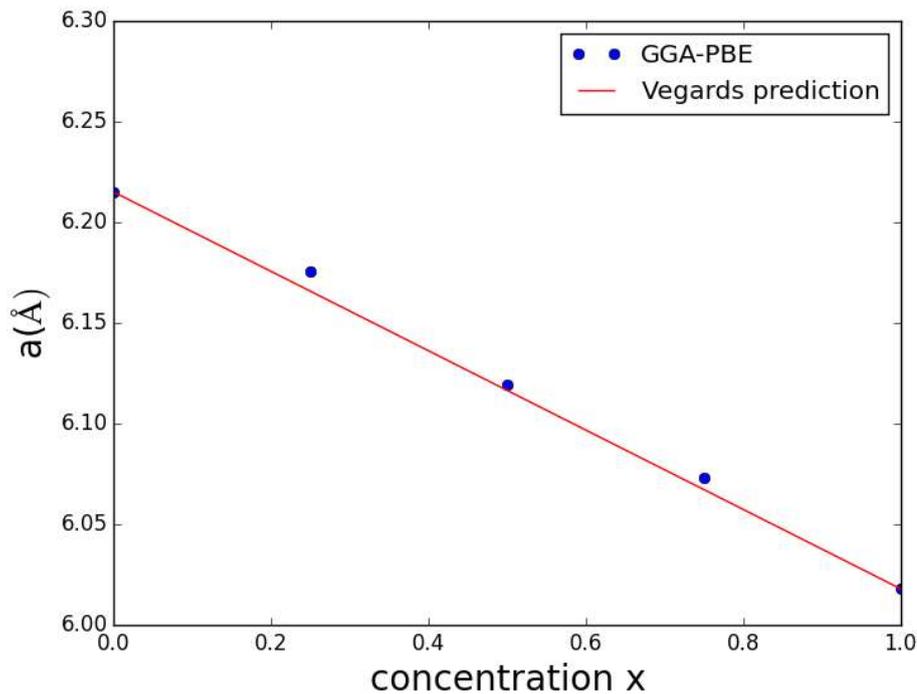


Figure III.19 : Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour $PbSe_{1-x}S_x$, comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard.

III.B.4.2. Propriétés électroniques

Dans cette partie relative aux propriétés électroniques des alliages étudiés, on s'intéressera à l'étude des structures de bandes afin de déterminer les gaps énergétiques. La structure de bande est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde k , $E(k)$. Ce calcul a été effectué par l'utilisation respective des approximations *GGA-PBE*. Les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres cristallins optimisés par nos calculs. Les structures de bandes ont été calculées le long des différentes directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

Les figures III.20 montrent les structures de bandes des composés $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) calculées à l'aide de l'approximation *GGA-PBE*.

Pour les binaires PbS et $PbSe$, la bande la plus basse est caractérisée par le caractère *s-chalcogène*, tandis que la bande suivante est principalement constituée d'électrons *s-plomb*. Dans la bande située en dessous de l'énergie de Fermi, la plus grande contribution provient des états *p-chalcogènes* (Se, S) avec juste une petite contribution des électrons *p-Pb*. Juste au-dessus de l'énergie de Fermi, les états *p-Pb* sont les plus dominants. Il y a une forte hybridation entre les électrons *s-S* et *s-Se* dans les premières bandes, tandis que l'hybridation

dans la troisième bande est entre les électrons p - Se et p - S (voir figure III.20. c, d, e). La bande interdite est directe au point L pour tous les compounds.

Les bandes interdites calculées par $GGA-PBE$ pour nos composés, comparées à d'autres calculs théoriques et expérimentaux, sont données dans le tableau III.8. Tous les résultats sont en accord général avec le calcul théorique. Nous remarquons également dans le tableau III.8 que $GGA-PBE$ a surestimé la bande interdite E_g pour le binaire $PbSe$ en raison de l'ignorance de l'effet du couplage spin-orbite sur ces calculs, en particulier lorsque des éléments lourds comme le plomb Pb sont présents, mais a sous-estimé la bande interdite de PbS , on peut donc en déduire que l'effet du plomb Pb dans PbS est plus faible que son effet sur $PbSe$. Malheureusement, il n'existe pas de données expérimentales pour les alliages ternaires à des fins de comparaison. En général, les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité DFT sous-estiment l'énergie de gap, car la théorie n'est pas adaptée pour décrire les propriétés des états excités comme l'énergie de gap. Néanmoins, les calculs de la GGA et de l'approximation de la densité locale LDA concordent bien avec les expériences sur l'ordre des niveaux d'énergie et la forme des bandes.

L'énergie de gap de $PbSe$ et PbS par des calculs DFT utilisant l'interaction spin-orbite sont présentés par Zhang et al [57]. Les résultats pour la bande interdite sont plus petits comparés aux valeurs expérimentales puisque les calculs spin-orbite sous-estiment la valeur de la bande interdite.

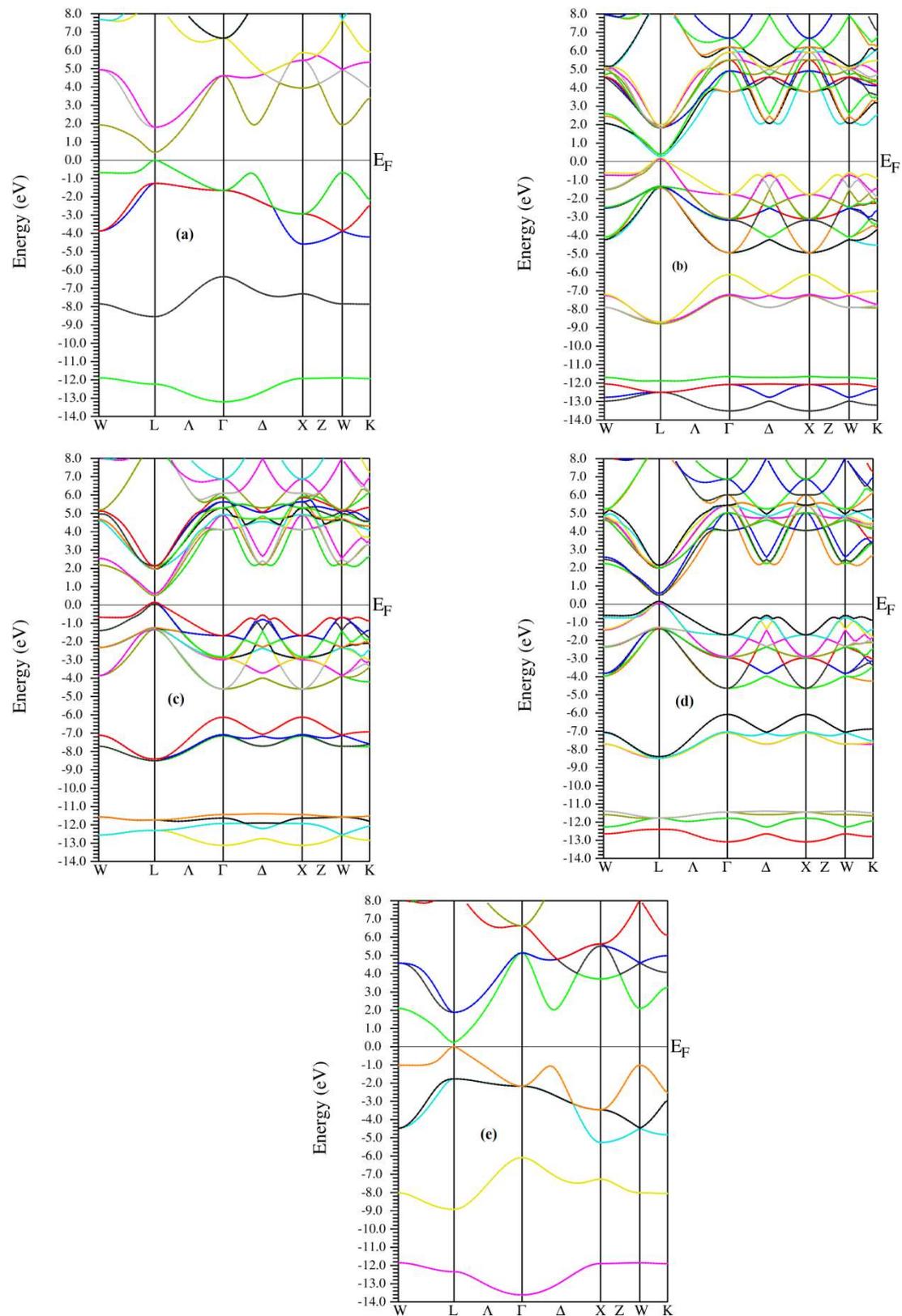


Figure III.20 : Structures de bande de $PbSe_{1-x}S_x$ ($a : x=0$, $b : x=0.25$, $c : x=0.50$, $d : x=0.75$, $e : x=1$) le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

Tableau III.8 : Gaps énergétiques des alliages $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) calculés par *GGA-PBE*, et comparés à d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

	<i>Expérience</i>	<i>Théorie</i>	<i>Travail actuel</i>
$PbSe$	0.165 ^a 0.170 ^b	0.425 ^c 0.444 ^d 0.318 ^e 0.21 ^f	0.42376
$PbSe_{0.75}S_{0.25}$	-	0.329 ^c 0.331 ^d 0.365 ^e 0.10 ^f	0.28161
$PbSe_{0.50}S_{0.50}$	-	0.342 ^c 0.376 ^d 0.400 ^e 0.130 ^f	0.51557
$PbSe_{0.25}S_{0.75}$	-	0.427 ^c 0.427 ^d 0.428 ^e 0.20 ^f	0.48154
PbS	0.286 ^a 0.290 ^b	0.496 ^c 0.497 ^d 0.448 ^e 0.30 ^f	0.2352

^aRefs[58] et [59], ^bRef[31], ^cRef [50], ^dRef[51] ^eRef [52] ^fRef[53]

III.B.4.3. Propriétés thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques du $PbSe_{1-x}S_x$ telles que le coefficient Seebeck, le facteur de mérite, la conductivité électrique et thermique sont calculées à l'aide du code Boltztrap [30] dans le cadre de la théorie de Boltzmann.

La figure III.21 montre clairement le coefficient Seebeck calculé en fonction du potentiel chimique pour les alliages $PbSe_{1-x}S_x$. On peut voir sur les figures que le coefficient Seebeck S diminue avec l'augmentation de la température. De plus, nous notons que le coefficient Seebeck atteint des valeurs maximales de $1242.8922 \mu V/K$, $897.1556 \mu V/K$, $966.3883 \mu V/K$, $1111.5077 \mu V/K$ et $1423.7878 \mu V/K$ pour $x= 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 respectivement pour le $PbSe_{1-x}S_x$ de type p , tandis que pour le type n la valeur maximale est obtenue à $-1257.5745 \mu V/K$, $-878.8284 \mu V/K$, $-961.8388 \mu V/K$, $-1116.9602 \mu V/K$ et $-1427.2029 \mu V/K$ pour $x= 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 respectivement. Les résultats obtenus illustrent que le coefficient Seebeck des matériaux $PbSe_{1-x}S_x$ peut donner les mêmes

performances dans la région de type n et dans la région de type p . Les valeurs élevées du coefficient Seebeck suggèrent que les matériaux $PbSe_{1-x}S_x$ ont des performances similaires. Les grandes valeurs du coefficient Seebeck suggèrent que ces matériaux ont une grande masse effective et une faible concentration de porteurs.

La figure III.22 montre la conductivité électrique de $PbSe_{1-x}S_x$. Les courbes a , b , c et d montrent que la partie de type n a la conductivité électrique la plus élevée par rapport à la partie de type p , contrairement à la courbe e qui montre le contraire. Néanmoins, $PbSe$ atteint la valeur maximale, ce qui suggère que $PbSe$ a la bande d'énergie interdite la plus basse et la concentration de porteurs la plus élevée par rapport au reste des composés, ce qui est en accord avec les résultats électroniques. De plus, le changement de température n'affecte pas la conductivité électrique de nos composés.

La conductivité thermique décrit la capacité d'un matériau à transférer la chaleur sous l'influence de la température. Elle comporte deux types différents liés au transfert de chaleur par les électrons ou les vibrations phononiques. La conductivité thermique électrique calculée de $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1) est clairement représentée sur la Figure III.23. Il est possible de voir que la conductivité thermique électrique augmente avec la température. En outre, les composés ternaires présentent les valeurs de conductivité thermique les plus faibles par rapport aux composés binaires, ce qui indique que les composés ternaires sont capables d'être de bons dispositifs thermoélectriques en raison de leur faible conductivité thermique, ce qui permet de maintenir un gradient de température.

L'évaluation du rendement des matériaux thermoélectriques dépend du facteur de mérite ZT . Le facteur de mérite ZT est une fonction du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique et thermique. Le ZT calculé en fonction du potentiel chimique pour les alliages $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1) à $200K, 300K, 400K$ et $500K$ est clarifié dans la figure III.24. Nous remarquons clairement que tous les composés ont des courbes de comportement similaires avec des valeurs de ZT proches de 1 , ce qui montre que nos semi-conducteurs sont de bons dispositifs thermoélectriques. Pour tous les composés, les figures de mérite ont deux valeurs maximales dues à la faible conductivité thermique qui réduit la transition thermique entre les jonctions, et à la conductivité électrique élevée dans ces régions qui diminue le chauffage par effet Joule et augmente la tension thermoélectrique générée. De plus, la valeur maximale du facteur de mérite ZT pour $PbSe_{0,50}S_{0,50}$ tombe dans les deux régions. Le facteur de mérite de $PbSe_{0,75}S_{0,25}$, $PbSe_{0,25}S_{0,75}$ et PbS atteint sa valeur maximale dans les régions de

type p , tandis que $PbSe$ atteint sa valeur maximale dans les régions de type n . Ces résultats indiquent que le $PbSe_{1-x}S_x$ ($x= 0.25, 0.75$ et 1) dopé de type p a un facteur de mérite plus élevé que le $PbSe_{1-x}S_x$ dopé de type n , ce qui montre que le type p est plus efficace que le type n . Le $PbSe$ dopé de type n est le meilleur pour améliorer la valeur du facteur de mérite.

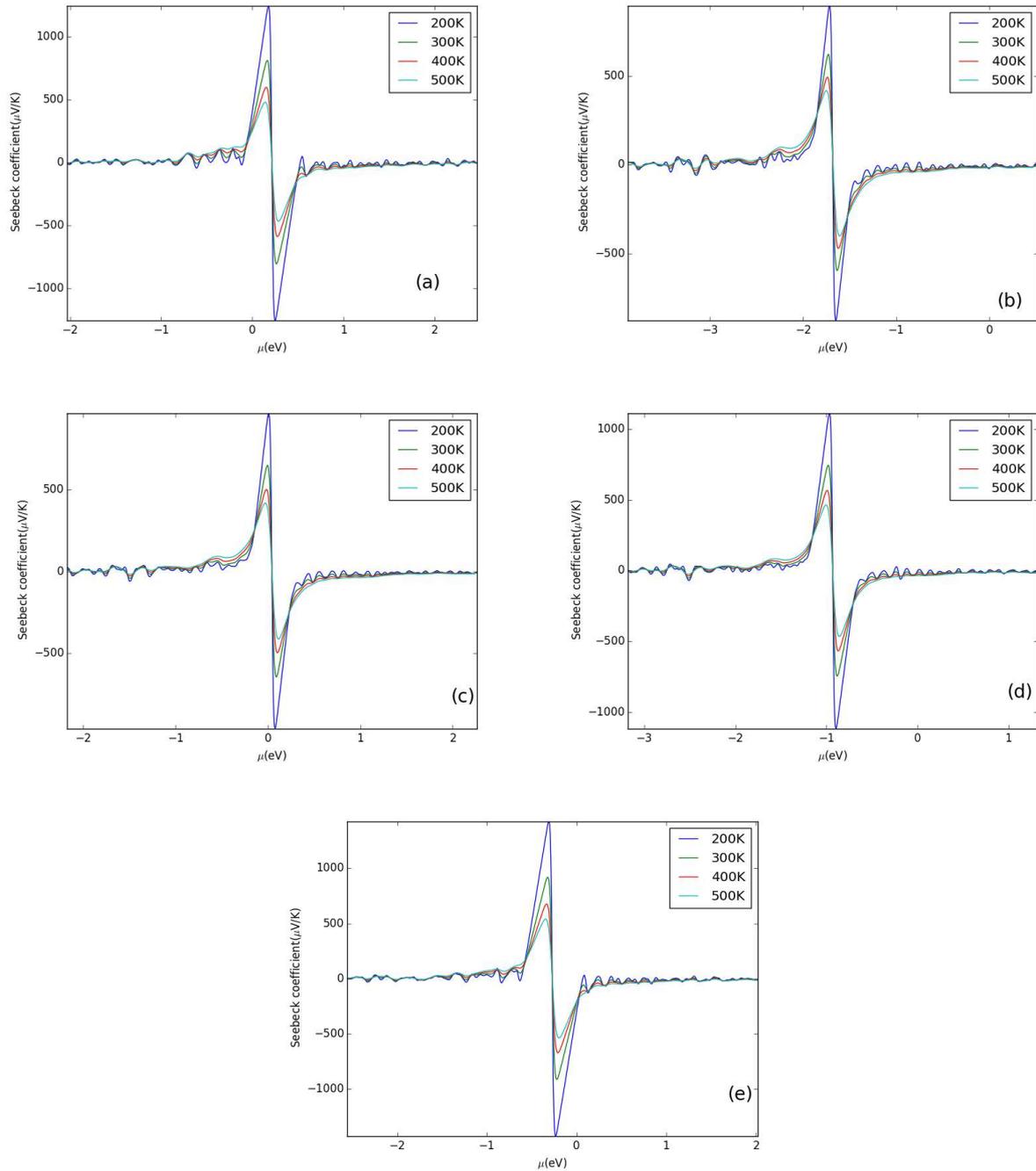


Figure III.21 : Coefficient de Seebeck calculé pour $PbSe_{1-x}S_x$ ($a : x=0, b : x=0.25, c : x=0.50, d : x=0.75, e : x=1$) à 200 K, 300 K, 400 K et 500 K.

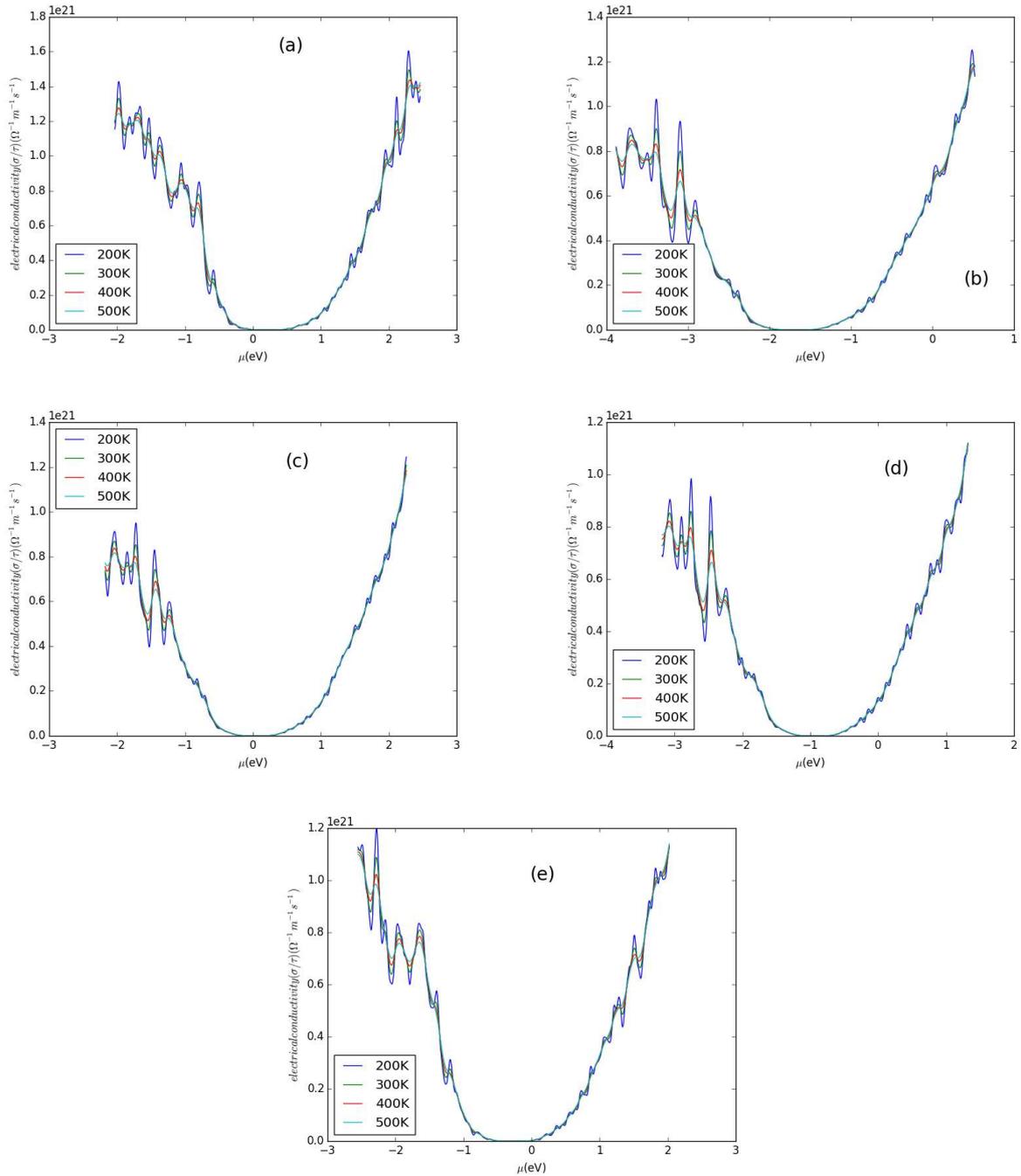


Figure.III.22 : Conductivité électrique calculée pour $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($a : x=0$, $b : x=0.25$, $c : x=0.50$, $d : x=0.75$, $e : x=1$) à 200 K, 300 K, 400 K et 500 K.

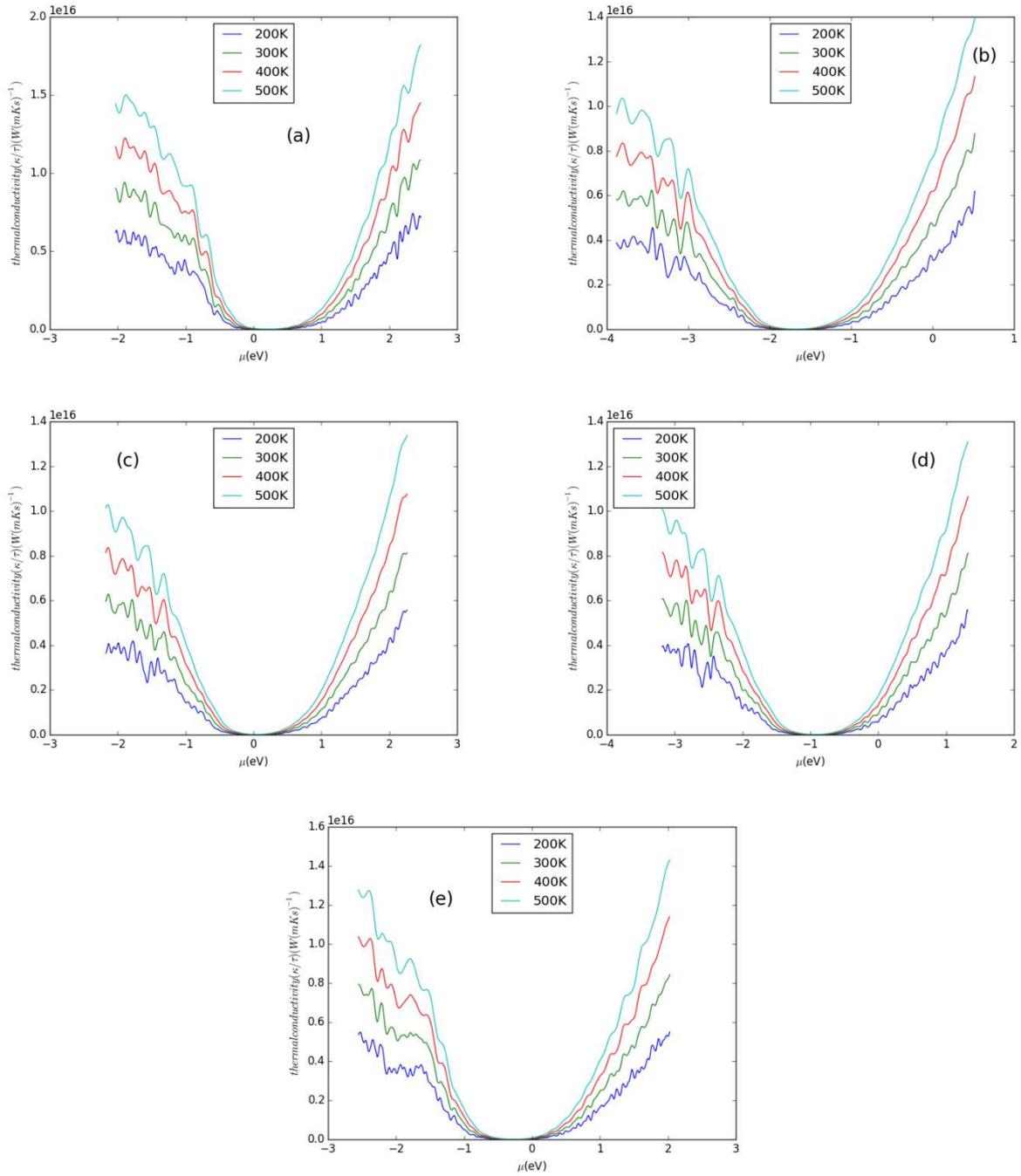


Figure III.23 : Conductivité thermique calculée pour $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($a : x=0$, $b : x=0.25$, $c : x=0.50$, $d : x=0.75$, $e : x=1$) à 200 K, 300 K, 400 K et 500 K.

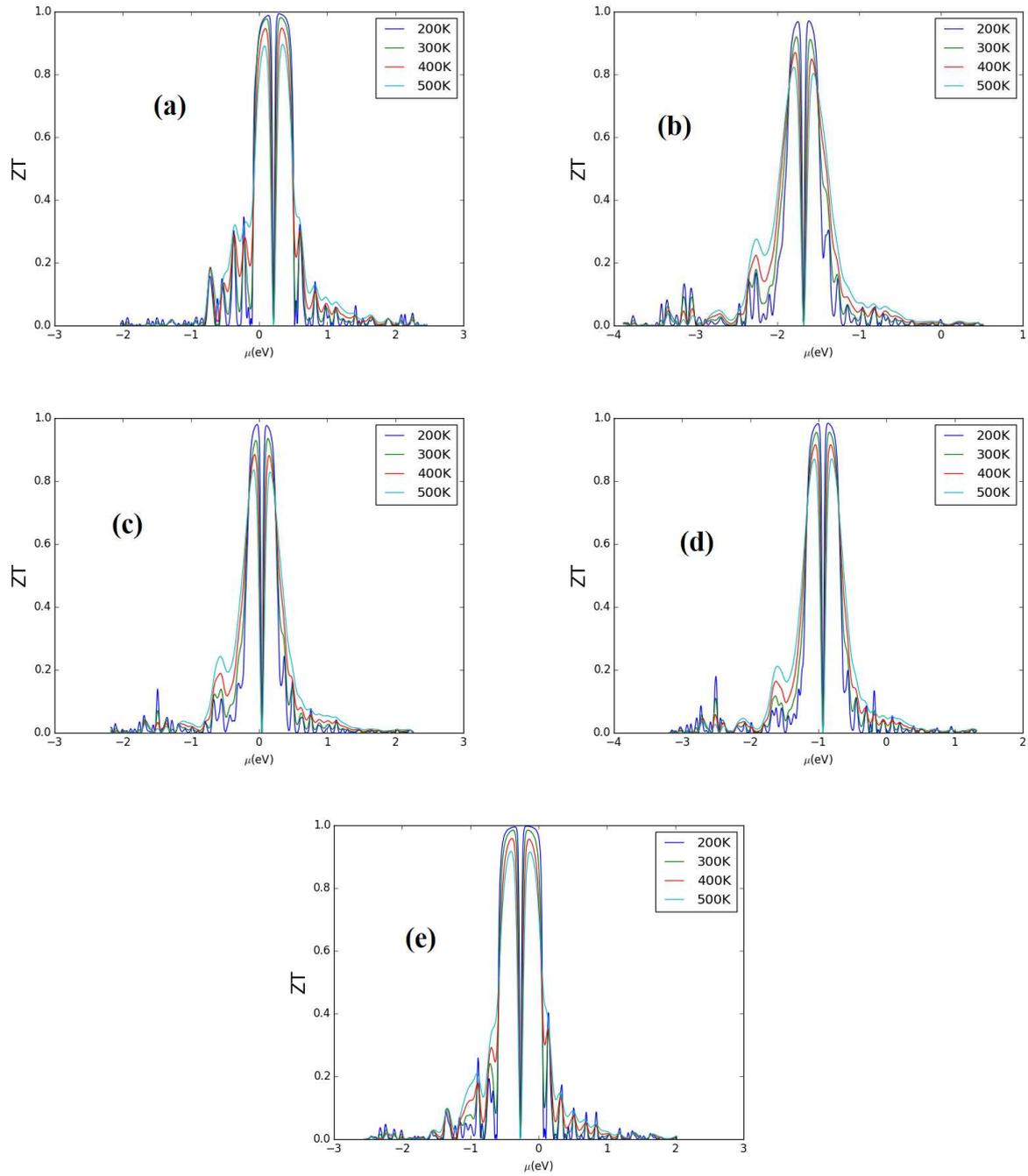


Figure III.24 : Figure de mérite pour $PbSe_{1-x}S_x$ ($a : x=0$, $b : x=0.25$, $c : x=0.50$, $d : x=0.75$, $e : x=1$) à 200 K, 300 K, 400 K et 500 K.

III.C. Conclusion

Pour conclure, nous avons d'abord présenté les résultats des calculs ab-initio des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastique et thermoélectriques du composé semi-Heusler $IrFeSi$ utilisant pour cela la théorie de la densité fonctionnelle basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel maximal $FP-LAPW$ et implémentée dans le package *Wien2k* [27] et suivant l'approximation GGA décrite par Perdew-Burke- Ernzerhof PBE [28] et $GGA+U$ [29] (la correction de Hubbard) afin d'étudier les propriétés structurales et dont nous avons déduit, après avoir effectué des calculs pour les 3 configurations *non-magnétique NM*, *ferromagnétique FM* et *antiferromagnétique AFM* et avec les trois arrangements atomiques possibles type 1, 2 et 3, que ce composé est le plus stable à l'état ferromagnétique FM dans le type 1. Les calculs de dynamique de réseau ont été effectués dans le cadre de la théorie de perturbation fonctionnelle de la densité $DFPT$ pour analyser la stabilité dynamique en utilisant l'approche directe de la constante de force. Tous ces calculs ont été effectués dans un seul cycle d'autoconsistance à l'aide du paquet open-source *Phonopy* interfacé avec le code *Wien2k*. Les résultats montrent que $IrFeSi$ est mécaniquement, dynamiquement et thermodynamiquement stable dans la structure cubique $F-43m$ (N°216). Les propriétés électroniques montrent que $IrFeSi$ est un demi-métal.

Les propriétés thermoélectriques du matériau $IrFeSi$ sont calculées à l'aide du code BoltzTraP[30] implémenté dans le programme *Wien2k* [27]. Suite à ces calculs, nous avons obtenu des résultats très intéressants. Ces résultats prometteurs suggèrent que le composé étudié est un potentiel matériau pour les applications thermoélectriques.

À notre connaissance, aucune étude sur $IrFeSi$ semi-Heusler n'est disponible dans la littérature, il serait donc utile de vérifier expérimentalement les résultats prévus.

Ensuite, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des semi-conducteurs $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1) en appliquant la théorie de la fonction de la densité dans une méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet $FP-LAPW$ [25]. Les calculs des propriétés structurales ont été complétés en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA de Perdew Burke et Ernzerhof PBE [28] pour obtenir des résultats de constante de réseau fiables avec les valeurs expérimentales. Les résultats électroniques obtenus montrent que le matériau $PbSe_{1-x}S_x$ est un semi-conducteur à bande interdite étroite. En outre, les propriétés thermoélectriques sont étudiées sur la base de

la solution entièrement itérative de l'équation de transport de Boltzmann. Les $PbSe_{1-x}S_x$ présentent une figure de mérite élevée, ce qui indique que nos matériaux sont des candidats prometteurs pour les applications thermoélectriques.

Références

- [1] F. Heusler, W. Starck, & E. Haupt. (1903). Magnetisch-chemische studien. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 5, 219-232
- [2] F. Heusler. (1903). Über magnetische manganlegierungen. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 5(12), 219.
- [3] K. End, T. Ohoyama, & I.K. Ren. (1964). On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy. *Journal of the Physical Society of Japan*, 19(8), 1494-1495.
- [4] T. Graf, C. Felser, & S.S. Parkin. (2011). Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in solid state chemistry*, 39(1), 1-50.
- [5] C. Felser & A. Hirohata. (2015). *Heusler alloys* (p. 10). Berlin: Springer.
- [6] A.J. Bradley & J.W. Rodgers. (1934). The crystal structure of the Heusler alloys. *Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 144(852), 340-359.
- [7] O. Heusler. (1934). Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen. *Annalen der Physik*, 411(2), 155-201.
- [8] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin & T.Y. Astakhova. (1990). Hyperfine fields in a new Heusler alloy Mn_2CoSn . *Hyperfine Interactions*, 59(1), 469-472.
- [9] N. Lakshmi, A. Pandey & K. Venugopalan. (2002). Hyperfine field distributions in disordered Mn_2CoSn and Mn_2NiSn Heusler alloys. *Bulletin of Materials Science*, 25(4), 309-313.
- [10] P.J. Webster & K.R.A. Ziebeck. (1988). 1.5. 5.1 Crystallographic structure: 1.5. 5 Heusler alloys. *Alloys and compounds of d-elements with main group elements. Part 2*, 75-79.
- [11] P. Villars. (1991). *LD Calvert Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. ASM, Second Edition, Materials Park, OH.
- [12] H. Nowotny & W. Sibert. (1941). Ternäre Valenzverbindungen in den Systemen Kupfer (Silber)-Arsen (Antimon, Wismut)-Magnesium. *International Journal of Materials Research*, 33(12), 391-394.
- [13] Y. Zheng, X. Y. Tan, X. Wan, X. Cheng, Z. Liu & Q. Yan. (2019). Thermal stability and mechanical response of Bi_2Te_3 -based materials for thermoelectric applications. *ACS Applied Energy Materials*, 3(3), 2078-2089.

- [14] T. Hu, D. Yang, X. Su, Y. Yan, Y. You, W. Liu, ... & X. Tang. (2018). Interpreting the combustion process for high-performance ZrNiSn thermoelectric materials. *ACS applied materials & interfaces*, 10(1), 864-872.
- [15] J. Shiomi, K. Esfarjani, & Chen, G. (2011). Thermal conductivity of half-Heusler compounds from first-principles calculations. *Physical Review B*, 84(10), 104302.
- [16] G. Joshi, X. Yan, H. Wang, W. Liu, G. Chen & Z. Ren. (2011). Enhancement in thermoelectric figure-of-merit of an N-type half-Heusler compound by the nanocomposite approach. *Advanced Energy Materials*, 1(4), 643-647.
- [17] L. Chen, S. Gao, X. Zeng, A. Mehdizadeh Dehkordi, T. M. Tritt & S. J. Poon. (2015). Uncovering high thermoelectric figure of merit in (Hf, Zr) NiSn half-Heusler alloys. *Applied Physics Letters*, 107(4), 041902.
- [18] M. Gürth, G. Rogl, V. V. Romaka, A. Grytsiv, E. Bauer & P. Rogl. (2016). Thermoelectric high ZT half-Heusler alloys $Ti_{1-x}Zr_xHf_yNiSn$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$). *Acta Materialia*, 104, 210-222.
- [19] R. A. Downie, R. I. Smith, D. A. MacLaren & J. W. G. Bos. (2015). Metal distributions, efficient n-type doping, and evidence for in-gap states in $TiNiM_ySn$ (M= Co, Ni, Cu) half-Heusler nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 27(7), 2449-2459.
- [20] X. Yan, G. Joshi, W. Liu, Y. Lan, H. Wang, S. Lee, ... & Z. F. Ren. (2011). Enhanced thermoelectric figure of merit of p-type half-Heuslers. *Nano letters*, 11(2), 556-560.
- [21] E. Rausch, B. Balke, J. M. Stahlhofen, S. Ouardi, U. Burkhardt, & C. Felser. (2015). Fine tuning of thermoelectric performance in phase-separated half-Heusler compounds. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(40), 10409-10414.
- [22] T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu & X. Zhao. (2015). High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting. *Advanced Energy Materials*, 5(19), 1500588.
- [23] D. Shrivastava, N. Acharya, & S.P. Sanyal. (2018, May). Investigation of thermoelectricity in KScSn half-Heusler compound. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1953, No. 1, p. 110036). AIP Publishing LLC.
- [24] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser & H. J. Lin. (2006). Investigation of Co_2FeSi : The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment. *Applied physics letters*, 88(3), 032503.

- [25] P. Hohenberg & W. Kohn. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [26] W. Kohn & L.J. Sham. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- [27] K. Schwarz, P. Blaha, and G.K.H. Madsen. (2002) *Computer Physics Communications*, 147, 71-76.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke & M. Ernzerhof. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [29] V. I. Anisimov, J. Zaanen, & O. K. Andersen. (1991). Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Physical Review B*, 44(3), 943.
- [30] G. K. Madsen & D. J. Singh. (2006). BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175(1), 67-71.
- [31] K. Boukri, T. Ouahrani, M. Badawi, K. Demmouche, R. Franco & J. M. Recio. (2020). Disclosing the behavior under hydrostatic pressure of rhombohedral MgIn_2Se_4 by means of first-principles calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(38), 21909-21918.
- [32] P. Giannozzi, S. De Gironcoli, P. Pavone & S. Baroni. (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Physical Review B*, 43(9), 7231.
- [33] X. Gonze & C. Lee. (1997). Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Physical Review B*, 55(16), 10355.
- [34] A. Togo & I. Tanaka. (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108, 1-5.
- [35] F.D. Murnaghan. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244-247.
- [36] L. Gerward & J.S. Olsen. (1993). Powder diffraction analysis of cerium dioxide at high pressure. *Powder Diffraction*, 8(2), 127-129.
- [37] D.T. Joss, J. Simpson, D. E. Appelbe, C. J. Barton, D. D. Warner, K. Lagergren, ... & M. A. Riley. (2006). Yrast states and band crossings in the neutron-deficient platinum isotopes Pt 169– 173. *Physical Review C*, 74(1), 014302.
- [38] L. Pauling. (1938). The nature of the interatomic forces in metals. *Physical Review*, 54(11), 899.
- [39] J.M. Fiore. (2018). *Semiconductor Devices: Theory and Application*. dissidents.

- [40] G. Parker. (2004). Introductory semiconductor device physics. CRC Press.
- [41] G. P. Agrawal, N. K. Dutta, G. P. Agrawal & N. K. Dutta. (1993). Infrared and visible semiconductor lasers. *Semiconductor Lasers*, 547-582.
- [42] P. K. Nair, M. Ocampo, A. Fernandez & M. T. S. Nair. (1990). Solar control characteristics of chemically deposited lead sulfide coatings. *Solar Energy Materials*, 20(3), 235-243.
- [43] A. Lipovskii, E. Kolobkova, V. Petrikov, I. Kang, A. Olkhovets, T. Krauss, ... & S. Kycia. (1997). Synthesis and characterization of PbSe quantum dots in phosphate glass. *Applied physics letters*, 71(23), 3406-3408.
- [44] R. Dalven. (1973). Solid State Physics, Vol. 28, Eds. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull.
- [45] K. Murase. (1980). Anomalous Viscosity in Turbulent Plasma Due to Electromagnetic Instability. II. *Journal of the Physical Society of Japan*, 49, 725-729.
- [46] S. Rabii. (1968). Investigation of energy-band structures and electronic properties of PbS and PbSe. *Physical Review*, 167(3), 801.
- [47] S.H. Wei, & A. Zunger. (1997). Electronic and structural anomalies in lead chalcogenides. *Physical Review B*, 55(20), 13605.
- [48] E. A. Albanesi, C. M. I. Okoye & C. O. Rodriguez. (2005). Peltzer y Blanca EL, Petukhov AG. *Comput. Mater. Sci*, 32, 85.
- [49] A.A. Khan, I. Khan, I. Ahmad & Z. Ali. (2016). Thermoelectric studies of IV–VI semiconductors for renewable energy resources. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 48, 85-94.
- [50] N. Boukhris, H. Meradji, S. Ghemid, S. Drablia & F. E. H. Hassan (2011). Ab initio study of the structural, electronic and thermodynamic properties of $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ and $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$ ternary alloys. *Physica Scripta*, 83(6), 065701.
- [51] M. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid, S. Labidi & F. El Haj Hassan. (2011). Structural, Electronic, Optical and Thermodynamic Properties of PbS, PbSe and Their Ternary Alloy $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$. *Modern Physics Letters B*, 25(07), 473-486.
- [52] S. Kacimi, A. Zaoui, B. Abbar & B. Bouhafs. (2008). Ab initio study of cubic $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ alloys. *Journal of alloys and compounds*, 462(1-2), 135-141.
- [53] G. Murtaza, R. Khenata, N. Hassan, S. Naeem, M. N. Khalid & S. B. Omran. (2014). Structural and optoelectronic properties of $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{PbS}_x\text{Te}_{1-x}$ and $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ via first-principles calculations. *Computational materials science*, 83, 496-503.

-
- [54] O. MADELUNG. (1982). Numerical data and functional relationships in science and technology. *Landolt Bornstein, New Series, Group III, 22*, 117.
- [55] T. Chattopadhyay, H. G. Von Schnering, W. A. Grosshans, & W. B. Holzapfel (1986). High pressure X-ray diffraction study on the structural phase transitions in PbS, PbSe and PbTe with synchrotron radiation. *Physica B+ C, 139*, 356-360.
- [56] L. Vegard. (1921). Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift fur Physik, 5(1)*, 17-26.
- [57] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang & P. R. C. Kent. (2009). Thermodynamic properties of PbTe, PbSe, and PbS: First-principles study. *Physical review B, 80(2)*, 024304.
- [58] M. L. Cohen & J. R. Chelikowsky. (2012). *Electronic structure and optical properties of semiconductors (Vol. 75)*. Springer Science & Business Media.
- [59] R. Dornhaus, G. Nimitz & B. Schlicht. (2006). *Narrow-gap semiconductors (Vol. 98)*. Springer.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons effectué une recherche théorique sur la thermoélectricité, puis nous avons eu une idée sur les différents matériaux thermoélectriques. Parmi ces matériaux, nous trouvons les semi-Heusler et Telluride de plomb $PbTe$. Par conséquent, nous avons divisé notre travail en deux parties.

Dans la première partie, nous avons prédit un alliage $IrFeSi$ comme un semi-Heusler avec un caractère ferromagnétique.

En raison de la nature magnétique du composé ainsi que de son configuration électronique, nous devons utiliser le calcul polarisé en spin, y compris la correction de Hubbard ($GGA+U$).

Tous les calculs ont été effectués avec la méthode $FP-LPAW$. Le choix d'une telle méthodologie a été utile pour montrer que $IrFeSi$ est mécaniquement, dynamiquement et thermodynamiquement stable dans la structure cubique $F-43m$. Cette tâche a nécessité le calcul des spectres de phonons, des constantes élastiques et de l'énergie de Gibbs.

Ainsi, pour la première fois, les modes vibratoires du composé titre ont été assignés et analysés en profondeur.

Le calcul des constantes élastiques et de leurs modules montre que le composé est souple et rigide, ce qui renforce le potentiel d'utilisation de nombreux dispositifs électroniques et magnétiques.

De plus, les résultats de l'analyse des propriétés électroniques montrent que $IrFeSi$ est un matériau ferromagnétique demi-métallique. La bande interdite dans spin down configuration est une bande interdite indirecte de $1eV$.

L'analyse de la contribution des orbitales ainsi que des spectres énergétiques comme le montre le DOS conduit à une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi, qui provient dans sa majeure partie des états $Ir-d_{eg}$.

Le moment magnétique total calculé des alliages est de $3\mu B$ par unité de formule, provenant principalement du métal de transition Fe . Cette valeur entière suit la règle de Slater-Pauling et confirme son caractère demi-métallique.

Les propriétés thermoélectriques ont également été étudiées grâce au code BoltzTraP. Les résultats montrent que notre composé présente une nature de type n du transport des porteurs

avec de bonnes valeurs de coefficient thermoélectrique (à température ambiante, $ZT = 0,48$ et $0,9$ pour les configurations spin-up et spin-down respectivement).

Le semi-Heusler $IrFeSi$ possède un nombre d'électrons de valence de 21 , par rapport au nombre traditionnel de 18 , ouvrant ainsi une nouvelle voie pour le développement de nouveaux composés thermoélectriques de semi-Heusler.

Il n'existe aucun calcul expérimental ou théorique pour ce composé. Par conséquent, ce travail est une étude de prédiction utile et peut être utilisé comme référence dans les recherches futures sur ce composé.

Malheureusement, nous n'avons pas pu faire une comparaison approfondie avec les données existantes de la littérature. Cependant, nous espérons que cet article motivera la poursuite de l'étude expérimentale de ce matériau afin de le fabriquer pour des applications de dispositifs spintroniques et thermoélectriques.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) par la méthode $FP-LAPW$ en utilisant le code WIEN2k.

L'approximation généralisée du gradient GGA suggérée par Perdew-Burke-Ernzerhof PBE est utilisée pour les échanges et les corrélations.

Les constantes de réseau que nous avons calculées sont très proches des valeurs expérimentales et de certains calculs théoriques avec la même approche.

Les résultats électroniques obtenus montrent que les matériaux étudiés sont des semi-conducteurs à bande interdite étroite, permettant leurs applications dans les détecteurs infrarouges, les dispositifs de conversion et de stockage de l'énergie solaire.

Les propriétés thermoélectriques sont calculées en utilisant la théorie du transport cinétique standard de Boltzmann avec la méthode de la bande rigide implémentée dans le code BoltzTraP.

De plus, nous avons obtenu des résultats intéressants sur les propriétés thermoélectriques, un grand facteur de mérite ($ZT=1$), et la transition des matériaux thermoélectriques de type n ($x = 0$) à ceux de type p ($x = 1$).

Ces résultats importants nous ont permis de confirmer que nos matériaux sont de bons dispositifs thermoélectriques et les mieux adaptés aux applications thermoélectriques.

Les semi-conducteurs $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) n'étaient connus que dans les applications optoélectroniques, et cette étude nous a permis d'ouvrir une nouvelle perspective pour ces matériaux, puisqu'ils peuvent être considérés comme des matériaux thermoélectriques.

Résumé

Les dispositifs thermoélectriques à l'état solide offrent la possibilité d'exploiter la chaleur résiduelle des moteurs et des centrales électriques et de la convertir en énergie électrique. L'un des plus grands défis dans le développement des systèmes de matériaux thermoélectriques est de trouver de nouveaux matériaux thermoélectriques avec des figures de mérite ZT élevées. Dans cette étude, Dabord nous avons présenté une analyse approfondie des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermoélectriques du composé $IrFeSi$ en utilisant des calculs de premiers principes en combinaison avec le code BoltzTraP (seconds principes). Les résultats montrent que $IrFeSi$ est mécaniquement, dynamiquement et thermodynamiquement stable dans la structure cubique $F-43m$. Les résultats indiquent également que $IrFeSi$ est un matériau ferromagnétique demi-métallique avec de bonnes propriétés thermoélectriques. Ensuite, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des semi-conducteurs $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) en appliquant la théorie de la fonction de densité dans une méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet ($FP-LAPW$). Les résultats des paramètres structuraux sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques. Les résultats électroniques obtenus montrent que le matériau $PbSe_{1-x}S_x$ est un semi-conducteur à bande interdite étroite. De plus, les propriétés thermoélectriques sont étudiées sur la base de la solution entièrement itérative de l'équation de transport de Boltzmann. Les $PbSe_{1-x}S_x$ présentent un facteur de mérite élevé, ce qui indique que nos matériaux sont des candidats prometteurs pour les applications thermoélectriques.

Mots clés : DFT ; semi-Heusler; chalcogénure de plomb; propriétés structurales; propriétés électroniques; propriétés thermoélectriques..

Abstract

Solid-state thermoelectric devices offer the possibility of harnessing waste heat from motors and power plants and converting it into electrical energy. One of the biggest challenges in the development of thermoelectric material systems is to find new thermoelectric materials with high figures of merit ZT . In this study, we first presented a profound analysis of the structural, elastic, electronic, magnetic and thermoelectric properties of the $IrFeSi$ compound using first-principles calculations in combination with the BoltzTraP code (second-principles). The results show that $IrFeSi$ is mechanically, dynamically and thermodynamically stable in the $F-43m$ cubic structure. The results also indicate that $IrFeSi$ is a ferromagnetic half-metallic material with good thermoelectric properties. Next, we calculated the structural, electronic and thermoelectric properties of $PbSe_{1-x}S_x$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) semiconductors by applying density function theory in a full potential linearized augmented plane wave method ($FP-LAPW$). The results of the structural parameters are in good agreement with the experimental and theoretical values. The obtained electronic results show that the $PbSe_{1-x}S_x$ material is a narrow band gap semiconductor. Moreover, the thermoelectric properties are studied on the basis of the fully iterative solution of the Boltzmann transport equation. $PbSe_{1-x}S_x$ exhibits a high figure of merit, indicating that our materials are promising candidates for thermoelectric applications.

Keywords: DFT; half-Heusler; Lead chalcogenide; structural properties; electronic properties; thermoelectric properties.

المخلص

توفر الأجهزة الكهروحرارية ذات الحالة الصلبة القدرة على تسخير الحرارة المهدرة من المحركات ومحطات الطاقة وتحويلها إلى طاقة كهربائية. يتمثل أحد أكبر التحديات في تطوير أنظمة المواد الكهروحرارية في العثور على مواد كهروحرارية جديدة ذات جودة عالية ZT . في هذه الدراسة، قدمنا أولاً تحليلاً متعمقاً للخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والمغناطيسية والكهروحرارية لمركب $IrFeSi$ باستخدام حسابات المبادئ الأولى بالإشتراك مع كود BoltzTraP (المبادئ الثانية). أظهرت النتائج أن $IrFeSi$ مستقر ميكانيكياً وديناميكياً وديناميكياً حرارياً في هيكل $F-43m$ المكعب. كما أشارت النتائج إلى أن $IrFeSi$ عبارة عن مادة حديدية مغناطيسية شبه معدنية ذات خواص كهروحرارية جيدة. بعد ذلك، قمنا بحساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية والكهروحرارية لأشباه الموصلات $PbSe_{1-x}S_x$ حيث $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ باستخدام نظرية دالة الكثافة في طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية عند الإمكانات الكاملة ($FP-LAPW$). تتوافق نتائج المعلمات الهيكلية مع القيم التجريبية والنظرية بشكل جيد. تظهر النتائج الإلكترونية التي تم الحصول عليها أن مادة $PbSe_{1-x}S_x$ عبارة عن أشباه موصلات ذات فجوة نطاق ضيقة. بالإضافة إلى ذلك، يتم فحص الخصائص الكهروحرارية بناءً على الحل التكراري الكامل لمعادلة النقل Boltzmann. يُظهران ل $PbSe_{1-x}S_x$ رقمًا عاليًا من الجدارة، مما يشير إلى أن موادنا مرشحة واعدة للتطبيقات الكهروحرارية.

الكلمات الرئيسية

DFT. نصف Heusler، كالكوجينيد الرصاص، الخصائص الهيكلية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الكهروحرارية.