



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique computationnelle

Par :

MeriemKAID SLIMANE

Sur le thème

Etude numérique des propriétés thermoélectriques des alliages semi-conducteurs ternaires cubiques à base de Lead.

Soutenu publiquement le 18 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Pr. BEKHECHI Smaine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Dr. BRAHMI Badr-Eddine Nabil	MCA	Université de Tlemcen	Encadrant
Dr. RERBAL Benali	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
ZAIR Asma	Doctorante	Université de Tlemcen	Co-Encadrant

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

عن أنس -رضي الله عنه- قال: قال رسول الله -صلى الله عليه وسلم-: (اللَّهُمَّ انْفَعْنِي بِمَا عَلَّمْتَنِي، وَعَلِّمْنِي مَا يَنْفَعُنِي، وَارْزُقْنِي عِلْمًا يَنْفَعُنِي).

صحيح. رواه النسائي في الكبرى والحاكم.

(تَعَلَّمُوا الْعِلْمَ، وَتَعَلَّمُوا لِلْعِلْمِ السَّكِينَةَ وَالْوَقَارَ وَالْحِلْمَ، وَتَوَاضَعُوا لِمَنْ تَتَعَلَّمُونَ مِنْهُ، وَلِيَتَوَاضَعَ لَكُمْ مَنْ يَتَعَلَّمُ مِنْكُمْ، وَلَا تَكُونُوا مِنَ الْجَبَابِرَةِ الْعُلَمَاءِ، فَلَا يُقَوِّمُ عِلْمُكُمْ بِجَهْلِكُمْ).

عمر بن الخطاب -الفاروق-

Remerciements

Je remercie **ALLAH** le tout puissant, de m'avoir donné le courage, la volonté, et la patience pour réaliser ce mémoire.

Dans l'esprit que ce modeste travail, puisse servir de base éventuelle de recherche exploitable, pour nos camarades étudiants (es) qui s'intéressent aux problèmes soulevés dans ce mémoire.

J'exprime, humblement, ma sincère gratitude envers mon encadrant **Dr. BRAHMI Badr-Eddine Nabil**, qui a été tout le temps à notre écoute, et qui s'est mis à notre disposition, pour faire de nous, ce que nous sommes aujourd'hui.

Je remercie **Pr.BEKHECHI Smaine**, d'avoir bien voulu présider le jury. Sa gentillesse, sa générosité, nous ont été, le long de cette étude, un gage de sérieux et d'abnégation dans la recherche scientifique.

Je remercie également, **Dr. RERBAL Benali** d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

J'exprime ma totale reconnaissance envers **Abi** et **Mama**, qui ont été derrière moi, pour me soutenir, me booster et m'orienter, tout en visant la perfection. Leur patience à mon égard est inégalable.

Un grand merci à :

- i **Dr. HADDAM Abdalkhalaq** pour ses conseils, et ses orientations.
- i **M^{lle}. ZAIR Asmaa**, pour son aide et ses orientations.
- i **M^{lle}. BOUCHENAKI Manel**, pour son amitié fraternelle.
- i **M.TOUILEB Yahia**.
- i **Dr. BENMANSOUR Hoda**.
- i Ma sœur **Zineb**, pour son soutien moral.
- i Mon frère **Sidi Mohammed** et ma petite sœur **Khadidja**.
- i Mes amies **BENDELHOUM Zineb** et **SOLTANI Hanaa**.
- i A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour mener à bien ce travail.

Table des matières

Introduction Générale	01
Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs	04
I.1. Matériaux	05
I.1.1. Liaisons chimiques	07
I.1.2. Milieu matériel	10
I.1.3. Structure électronique des différents matériaux	10
I.2. Semi-conducteurs	12
I.2.1. Types des semi-conducteurs	12
I.2.1.1. Semi-conducteur intrinsèque	12
I.2.1.2. Semi-conducteur extrinsèque	12
I.2.2. Alliages semi-conducteurs	13
I.2.2.1. Classification des alliages semi-conducteurs	14
I.2.2.2. Approximation du cristal virtuel (VCA)	15
I.2.3. Propriétés structurales	16
I.2.3.1. Structure diamant	16
I.2.3.2. Structure Zinc blende	16
I.2.3.3. Structure <i>Wurtzite</i> (Hexagonale)	17
I.2.3.4. Structure <i>NaCl</i>	18
I.2.4. Propriétés électroniques	18
I.2.4.1. Gap direct et gap indirect	18
I.2.4.2. Transition inter bandes	19
I.2.4.3. Structures de bandes	20
I.2.5. Propriétés élastiques	20
I.2.6. Propriétés optiques	21
I.3. Conclusion	21
Références	22
Chapitre 2 : Notions sur la thermoélectricité	24
II.1. Dispositifs thermoélectriques	26
II.2. Effets thermoélectriques	26
II.2.1. Effet Seebeck	26
II.2.2. Effet Peltier	28
II.2.3. Effet Thomson	28
II.3. Matériaux thermoélectriques	29
II.3.1. Propriétés fondamentales des matériaux thermoélectriques	29
II.3.2. Différentes classes des matériaux utilisés en thermoélectricité	30
II.3.3. Figure de mérite d'un matériau thermoélectrique	30
II.3.4. Etat de l'art sur les matériaux thermoélectriques	31
II.3.5. Matériaux avancés pour les applications thermoélectriques	33
II.4. Conclusion	35
Références	36
Chapitre 3 : Résultats et discussion	37
III.1. Propriétés structurales	39
III.2. Propriétés électroniques	41
III.2.1. Structure de bandes	41
III.2.2. Densité d'états <i>DOS</i>	45
III.3. Propriétés thermoélectriques	46

III.3.1. Coefficient de Seebeck	46
III.3.2. Conductivité électrique	47
III.3.3. Conductivité thermique	48
III.3.4. Facteur de puissance	48
III.3.5. Figure de mérite	49
III.4. Interprétation des résultats	51
III.5. Conclusion	53
Références	54
Conclusion générale	55

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation des différentes liaisons.	8
Figure.I.2 : Types de liaisons dans le solide.	9
Figure I.3 : Position des bandes d'énergie pour un conducteur, semi-conducteur et isolant.	11
Figure I.4 : Représentation schématique du Silicium dopé <i>n</i> .	13
Figure I.5 : Représentation schématique du Silicium dopé <i>p</i> .	13
Figure I.6 : Structure diamant.	16
Figure I.7 : Structure zinc blende de <i>ZnS</i> avec le tétraèdre (groupe d'espace ($n^\circ 216$), <i>43m</i>).	17
Figure I.8 : Structure <i>Wurtzite</i> de <i>ZnS</i> .	17
Figure I.9 : Structure <i>NaCl</i> de <i>PbS</i> (groupe d'espace ($n^\circ 225$), <i>m3m</i>).	18
Figure I.10 : Structure de bandes électroniques (gap direct).	19
Figure I.11 : Structure de bandes électroniques (gap indirect).	19
Figure I.12 : Transitions inter-bandes.	20
Figure II.1 : Conversion d'énergie par effet thermoélectrique : (a) Réfrigération (b) Génération.	26
Figure II.2 : Schéma illustratif des effets thermoélectriques.	28
Figure II.3 : Figure de mérite des matériaux en fonction des porteurs de charges.	31
Figures II.4 : Figure de mérite <i>ZT</i> en fonction de la température pour différents matériaux.	32
Figure III.1 : Représentation de la structure (a) <i>PbTe_{0.25}Se_{0.75}</i> (b) <i>PbTe_{0.5}Se_{0.5}</i> (c) <i>PbTe_{0.75}Se_{0.25}</i> .	40
Figure III.2 : Variation du paramètre de maille a_0 ainsi que le module de compression <i>B</i> en fonction de la concentration <i>x</i> .	41
Figure III.3 : Première zone de Brillouin d'un réseau <i>FCC</i> .	42
Figure III.4 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration <i>x</i> .	43
Figure III.5 : Structure de bandes de l'alliage <i>PbTe_xSe_{1-x}</i> .	44
Figure III.6 : Densité d'états totale et partielle des alliages : (a) <i>PbSe</i> (b) <i>PbTe_{0.25}Se_{0.75}</i> (c) <i>PbTe_{0.5}Se_{0.5}</i> (d) <i>PbTe_{0.75}Se_{0.25}</i> (e) <i>PbTe</i> .	46
Figure III.7 : Evolution du coefficient de Seebeck pour l'alliage <i>PbTe_xSe_{1-x}</i> en fonction de la température.	47
Figure III.8 : Evolution de la conductivité électrique de l'alliage <i>PbTe_xSe_{1-x}</i> en fonction de la température.	47
Figure III.9 : Evolution de la conductivité thermique l'alliage <i>PbTe_xSe_{1-x}</i> en fonction de la température.	48
Figure III.10 : Evolution du facteur de puissance en fonction de la température de l'alliage <i>PbTe_xSe_{1-x}</i> .	48
Figure III.11 : Représentation de l'évolution de la figure de mérite en fonction de la température pour l'alliage <i>PbTe_xSe_{1-x}</i> en fonction de la température.	49
Figure III.12 : Variation du facteur de mérite <i>ZT</i> en fonction du potentiel chimique μ .	50

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Quelques propriétés et exemples des liaisons chimiques.	9
Tableau II.1 : Propriétés thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants.	30
Tableau II.2 : Propriétés de quelques matériaux thermoélectriques évolués.	33
Tableau III.1 : Paramètre de maille a_0 , module de compression B et sa dérivée B' .	39
Tableau III.2 : Energies des gaps pour l'alliage $PbTe_xSe_{1-x}$.	42
Tableau III.3 : Potentiel chimique des composés de l'alliage $PbTe_xSe_{1-x}$.	46

Introduction Générale

Introduction Générale

Charly TEDDI avait dit un jour : 'Pour rebondir, il faut toucher le fond, ce n'est pas qu'une loi de la physique, c'est métaphysique'. [1]

Depuis le XIX^e, et avec l'apparition de la révolution industrielle, les activités de l'homme ont été dictées par le paradigme suivant lequel, d'une part, les ressources de la planète étaient illimitées, et d'autre part les atteintes à la nature n'avaient pas de conséquences. Regardons la vérité en face, maintenant, ce n'est plus vrai. Ce qui pousse les scientifiques vers les sciences vertes, n'est autre que pour réduire l'empreinte qu'ils ont laissé sur l'environnement, et comme le savoir est porteur de la responsabilité [2], on se doit, nous les étudiants, de contribuer aux actions curatives à notre planète terre.

Pour cela, les physiciens se sont mis à la recherche de nouvelles sources d'énergies renouvelables, et non polluantes [3], comme par exemple : l'énergie solaire, la géothermie et d'autres. Or, dans le cadre de l'optimisation, la réalisation de tels projets, nécessite des études approfondies qui portent sur les matériaux utilisés.

Les semi-conducteurs, interviennent dans la majorité des équipements électriques, et sont réputés par leur propriétés optoélectroniques et thermoélectriques, ils représentent un centre d'intérêt pour les chercheurs. Par conséquent, leur application dans le domaine de la thermoélectricité, est très large. Cet effet qui lie le flux de chaleur traversant le matériau au courant qui le parcourt, a été découvert en 1821 par le physicien allemand *Thomas Johann Seebeck*, ce dernier a mis en évidence qu'une différence de potentiel se crée à la jonction entre deux matériaux lorsqu'ils sont soumis à un gradient de température [4]. En 1834, le physicien Français *Jean Peltier* découvrit, quant à lui, le second effet thermoélectrique, qui est en fait le phénomène inverse de l'effet *Seebeck*, cet effet stipule que si l'on applique un courant à un solide métallique, on observe un déplacement de chaleur d'une face à l'autre. En 1851 *William Thomson (lord Kelvin)* relie les effets *Seebeck* et *Peltier*, cet effet repose sur le fait qu'un matériau, soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique, échange de la chaleur avec le milieu extérieur, inversement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur.

En 1865 *Robert Bunsen* et *Joseph Stefan* montrent que les semi-conducteurs donnent également naissance à l'effet *Seebeck* avec un rendement supérieur à ceux obtenus avec les métaux. En 1909, le scientifique allemand *Edmund Altenkirch* effectue pour la première fois le calcul satisfaisant des propriétés des circuits thermoélectriques. [5]

Jusqu'à présent, les rendements peu élevés et les coûts importants des systèmes de conversion thermoélectriques les ont limités à un marché de niche. Néanmoins, des progrès récents ainsi que le nouvel intérêt pour ces systèmes ont conduit à un renouveau important des recherches scientifiques dédiées à cette technologie.[6]

Récemment, le tellure de bismuth (Bi_2Te_3) a constitué le principal matériau aux propriétés thermoélectriques identifiées. Aujourd'hui, de nombreuses pistes sont explorées [6], comme par exemple, les chalcogénures de Plomb et les skutterudites.

Dans ce modeste travail, nous nous sommes focalisés sur l'étude numérique, des différentes propriétés des alliages semi-conducteurs ternaires ayant la forme $A^{IV}B_x^{VI}C_{1-x}^{VI}$, tout en se basant sur des approximations adéquates, tels que la *VCA* (Approximation du Cristal Virtuel), la *GGA* (Approximation du Gradient Généralisé) et des corrections comme la *Tb-mBJ*. Nous avons étudié, l'influence de l'introduction progressive d'un élément dans un alliage binaire, pour composer un ensemble d'alliages ternaires pour des différentes concentrations de x ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$).

Pour cela, on a effectué une étude bibliographique, sur les propriétés des semi-conducteurs en général dans le premier chapitre, ensuite, nous avons cité quelques notions sur la thermoélectricité en deuxième chapitre, qui vont nous permettre par la suite d'établir, dans le troisième chapitre, une application sur les alliages semi-conducteurs à base de Lead, et faire une interprétation des résultats de calcul, des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques.

On montrera par la suite, leur efficacité dans le domaine de la thermoélectricité, et des énergies renouvelables de façon globale.

Références

- [1]. Citation de CHARLY T. <https://citation-celebre.leparisien.fr/citations/193457>.
- [2]. ANDREA L. « *Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques* ». Diss. Université de Paris 6, 2016.
- [3]. BOUYRIE. Y. « *Identification, synthèse et caractérisation de phases tétraédrites pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques* ». Diss. Université de Lorraine, 2015.
- [4]. ROUX-BRIFFAUD J. La thermoélectricité. « *Etude bibliographique* ». MP1 A2, 2008.
- [5]. Thermoélectricité - Définition et Explications : <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Thermoelectricite.html>, 2004.
- [6]. Futura sciences : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-thermoelectricite-16153/>, 2021.

Chapitre I

Généralités sur les semi-conducteurs

C *hapitre I*

Généralités sur les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs composent la majeure partie des appareils électroniques, en commençant par l'ordinateur, pour en éviter les surchauffes, la tablette ou le smartphone. On peut aussi en trouver dans les radios à transistor, les téléviseurs, les consoles de jeux vidéo et le matériel médical.

Le semi-conducteur est un composé chimique solide, qui peut conduire l'électricité dans certaines conditions, mais pas dans d'autres. Cette caractéristique lui permet d'être un bon moyen de contrôle du courant électrique. En effet, ses propriétés électriques lui permettent, d'être à la fois un isolant, et une fois stimulé un bon conducteur (comme les métaux). C'est en chauffant, éclairant (principe du panneau photovoltaïque) ou en soumettant le matériau à une tension électrique, que ce dernier devient conducteur. Cette propriété hybride constitue la base de toute l'informatique moderne et fait fonctionner tous nos appareils informatiques, notamment le matériel connecté.

I.1. Matériaux

Le terme matériau est utilisé pour désigner une substance ou matière, d'origine naturelle ou artificielle. Les matériaux sont employés par l'homme pour fabriquer des objets, comme par exemple les matériaux de construction. [1]

Les matériaux sont choisis généralement en fonction de leurs propriétés spécifiques, qui diffèrent, selon la composition chimique et/ou physique d'un matériau à un autre.

On distingue cinq grandes familles :

- ❖ **Les matériaux métalliques** : comme le fer, le cuivre ou le bronze, qui sont généralement durs et bons conducteurs d'électricité.
- ❖ **Les matériaux organiques** : comme le coton ou le cuir, produits d'origine organique.
- ❖ **Les matériaux plastiques** : comme le *PVC*, le plexiglas, le polyester ou le caoutchouc synthétique, qui sont traditionnellement produits à partir d'hydrocarbures et qui présentent des propriétés variées.
- ❖ **Les matériaux minéraux** : comme le verre ou les céramiques qui sont, entre autres, des isolants électriques.
- ❖ **Les matériaux composites** : comme la fibre de carbone, le contreplaqué ou le béton armé, possédant ainsi les avantages des matériaux qui les composent. [1]

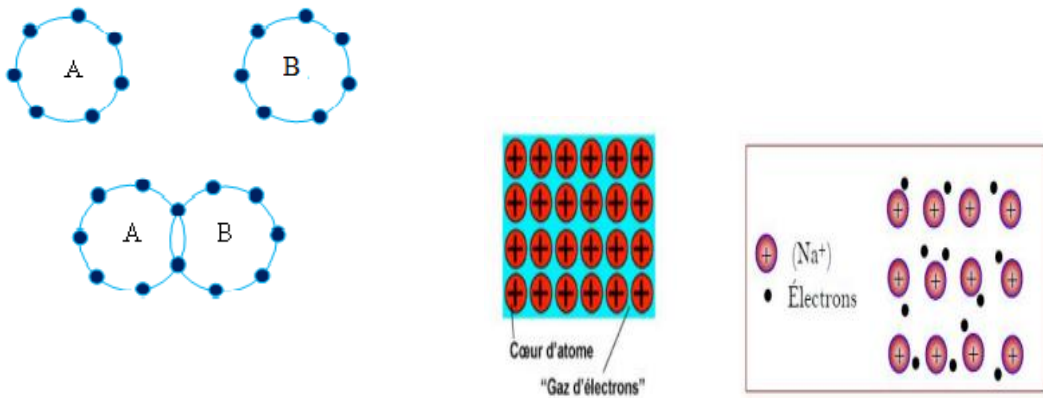
I.1.1. Liaisons chimiques

Lorsque les électrons périphériques des atomes voisins sont partagés, il y a création de liaisons chimiques, et d'orbitales moléculaires communes où ces électrons partagés vont se localiser.

On considère quatre types de liaisons : [2]

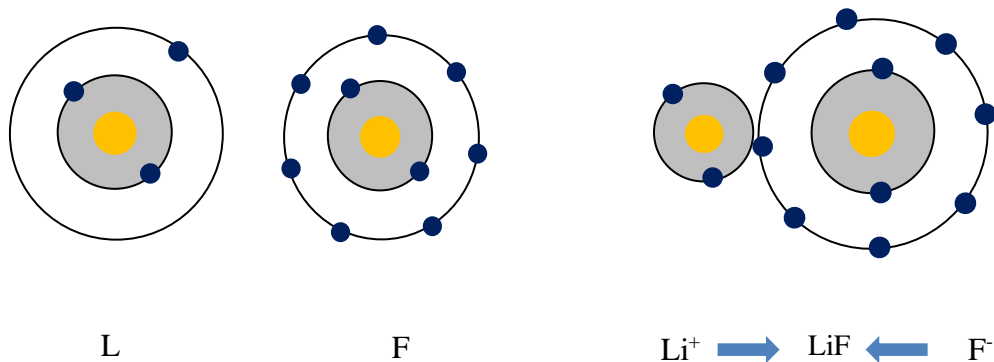
- ❖ **Liaison covalente** : elle est formée lorsque deux électrons sont mis en commun, ou partagés par deux atomes dont la couche électronique externe est presque complète. Ces liaisons sont caractérisées par une très forte énergie et donc très rigides, conduisant ainsi à des solides de faible densité (figure I.1.(A)).[2]
- ❖ **Liaison métallique** : cette liaison crée une orbitale commune qui contient tous les électrons périphériques peu liés aux atomes et ainsi, assure la cohésion d'ions métalliques qui sont proches les uns des autres (solides de forte densité). Les solides formés à l'aide de liaisons métalliques, présentent une conductivité très élevée, et sont souvent cristallisés dans des systèmes très simples (figure I.1. (B)).[2]

- ❖ **Liaison ionique** : elle est formée lorsqu'un atome ayant une couche externe presque complète (métalloïde), attire un électron externe peu lié d'un atome différent (métal). Cette liaison constitue généralement les molécules de sels métalliques. Elle forme des solides rigides et isolants(figure I.1.(C)).[2]
- ❖ **Liaisons faibles** : elles regroupent plusieurs types d'attractions par effet de dipôle électrique. Leurs énergies sont de faibles à très faibles donnant ainsi des solides de faible rigidité. Très importantes dans la cohésion des liquides et des polymères. [2]



(A): Formation de la liaison covalente entre deux atomes de chlore.

(B) : Liaison métallique du Sodium.



(C) : Liaison ionique (cas de Fluorure de Lithium).

Figure I.1 :Représentation des différentes liaisons.[3]

Tableau I.1 : Quelques propriétés et exemples des liaisons chimiques. [2]

Liaisons	Exemples		Propriétés				
			T_f	E	a	ρ	D
Covalente	<i>C</i>	Electrons partagés	Elevé	Elevé	Faible	Moyen à faible	Nulle à faible
Ionique	<i>NaCl</i>	Electrons attirés	Moyen à élevé	Elevé	Faible	Elevé	Nulle
Métallique	<i>Cu</i>	Electrons délocalisés	Moyen à élevé	Moyen	Moyen	Faible	Elevé
Liaisons faibles	<i>H₂O</i>	Attraction dipolaire	Faible	Faible	Elevé	Elevé	Moyen

T_f : température de fusion.

E : module d'élasticité en tension.

a : coefficient de dilatation linéaire.

ρ : résistivité électrique.

D : densité.

La figure I.2 représente quelques exemples de solides liés par des liaisons chimiques diverses.

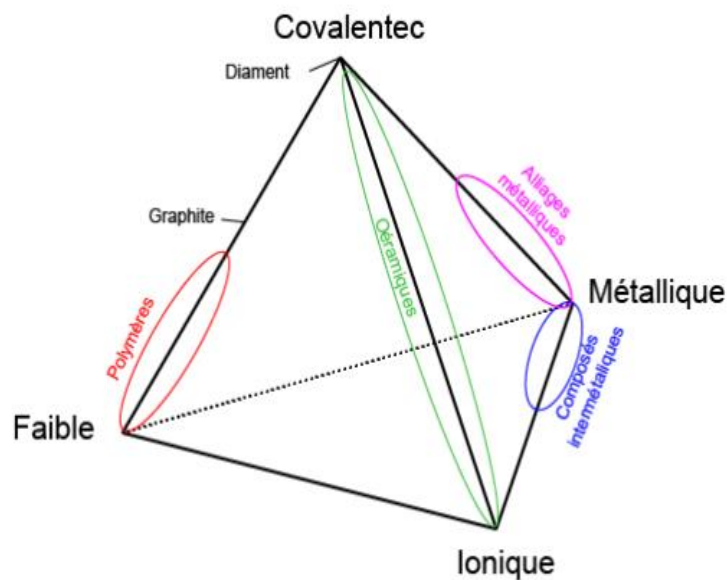


Figure.I.2 : Types de liaisons dans le solide. [2]

I.1.2. Milieu matériel :

Dans les milieux matériels, les propriétés électroniques représentent une échelle de classification. Par conséquent, on distingue trois catégories de matériaux, soient les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs :

- ❖ Conducteurs : les métaux tels que le fer (*Fe*), le cuivre (*Cu*), l'or (*Au*), l'argent (*Ag*) et l'aluminium (*Al*), ce sont de bons conducteurs de courant électrique. [4]
- ❖ Isolants : ce sont les matériaux qui ne permettent pas le passage du courant électrique. [4]
- ❖ Semi-conducteurs : cette classe de matériaux représente l'intermédiaire entre les conducteurs et les isolants. [4]

Pour comprendre la différence entre conducteurs, semi-conducteurs et isolants, il faut étudier la structure électronique de chaque type.

I.1.3. Structure électronique des différents matériaux :

La description microscopique de la matière considère celle-ci comme étant constituée d'atomes. Ces atomes sont eux-mêmes constitués de particules, soient les protons et les neutrons qui composent le noyau, et les électrons qui gravitent autour, sous forme d'un agencement en sous-couches. Par conséquent, chaque électron joue un rôle, selon sa position dans les différentes sous-couches :

- ❖ Electrons de cœur : c'est les électrons les plus proches du noyau, et ils ne participent pas aux interactions atomiques. [5]
- ❖ Electrons de valence : c'est l'ensemble d'électrons situés sur les couches externes de l'atome, qui sont responsables de la création des liaisons interatomiques. [5]
- ❖ Electrons de conduction : elles sont responsables de la circulation du courant électrique. [5]

Les électrons qui se situent dans les couches externes, sont susceptibles à être dé-confinés, tout en leur fournissant une énergie suffisante pour vaincre l'attraction atomique, et ainsi quitter l'atome.

En chauffant le solide, en l'illuminant ou bien en lui appliquant un champ électromagnétique, l'énergie cinétique des électrons augmente, ce qui leur permet de se déplacer entre la couche de valence et la couche de conduction. [6]

- ✓ Dans les métaux, il n'est pas nécessaire de fournir de l'énergie pour dé-confiner les électrons, car ils contiennent naturellement des électrons libres, même à de très faibles températures, ils sont de bons conducteurs de courant électrique. [6]

- ✓ Dans les isolants, l'énergie qui doit être fournie aux électrons pour les déplacer est énorme, qui est d'environ $6eV$. Cependant, à de plus hautes températures, il est possible de créer quelques électrons libres. [6]
- ✓ Dans les semi-conducteurs, cette valeur est minimale, d'environ $1eV$, si on apporte cette énergie (ou plus) aux électrons, ils sont alors capables de circuler dans le matériau et de passer de la bande de valence à la bande de conduction. [6]

La figure I.3 illustre les positions des bandes d'énergie pour les trois catégories de matériaux :

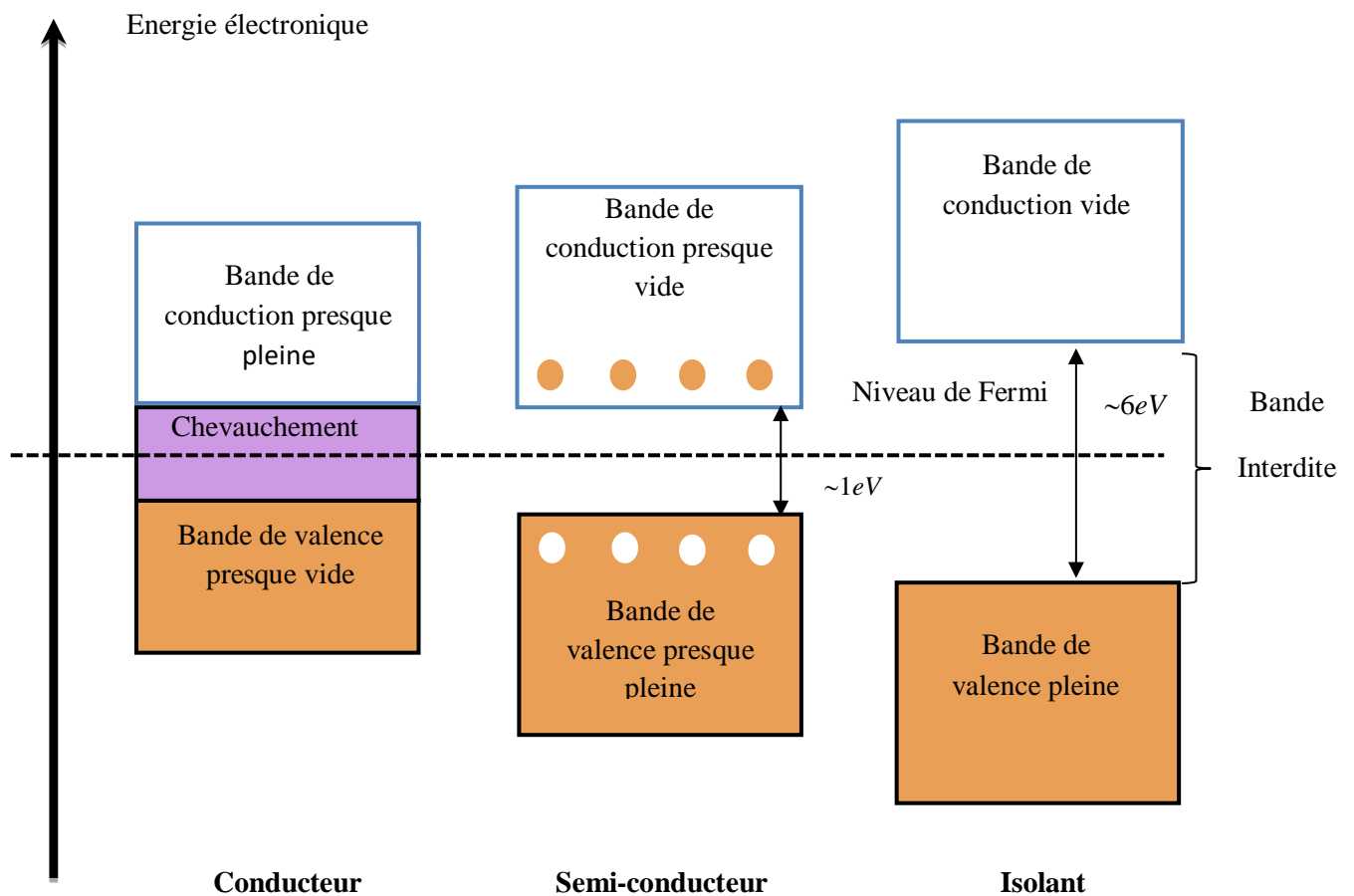


Figure I.3 : Position des bandes d'énergie pour un conducteur, semi-conducteur et isolant. [7]

I.2. Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs, sont des matériaux solides, qui possèdent l'avantage d'être à la fois de bons conducteurs de courant électrique, et de bons isolants.

A $0 K$, un semi-conducteur se comporte comme un isolant, une fois la température augmente, sa conductivité augmente aussi, devenant ainsi un conducteur électrique.

La résistivité des semi-conducteurs, varie entre 10^{-3} et $10^9 \Omega.cm$, alors que celle des métaux est de l'ordre de $10^{-6} \Omega.cm$ et celle des isolants peut atteindre les $10^{22} \Omega.cm$. [7]

I.2.1. Types de semi-conducteurs

Selon la pureté des semi-conducteurs, on peut distinguer deux types :

I.2.2.1. Semi-conducteurs intrinsèques

C'est les semi-conducteurs absolument purs, c'est-à-dire qui ne contiennent aucune impureté à l'intérieur du réseau cristallin, ils sont caractérisés par un nombre d'électrons libres qui est égal au nombre de trous libres, à n'importe quelle température. [3]

I.2.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur extrinsèque comporte un taux d'impuretés très important par rapport à celui du semi-conducteur intrinsèque (un atome d'impureté pour 10^5 atomes de l'élément semi-conducteur). Selon la nature des impuretés, il existe deux types de semi-conducteurs : type n et type p . [7]

a. Type n

Considérons par exemple les semi-conducteurs tétravalents tels que Si ou Ge . Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (Phosphore, Arsenic Antimoine...). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé à un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui se situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semi-conducteur est dit de type n .

Voici un schéma (figure I.4) qui représente le cas du *Silicium* dopé *n* :

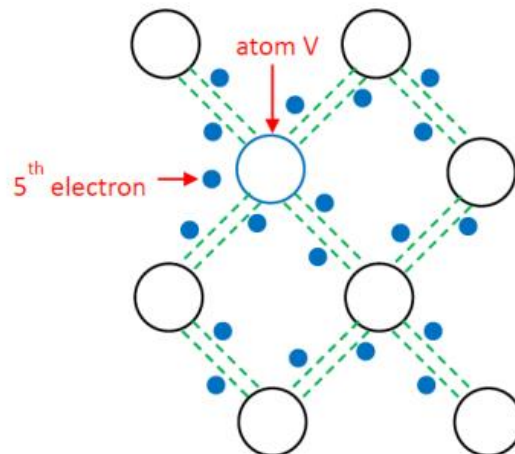


Figure I.4 : Représentation schématique du *Silicium* dopé *n*. [3]

b. Type p

Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (Bore, Aluminium ou Gallium). Celui-ci ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au-dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semi-conducteur est dit de type *p*. [8] La figure I.5 représente le cas du *Silicium* dopé *p*.

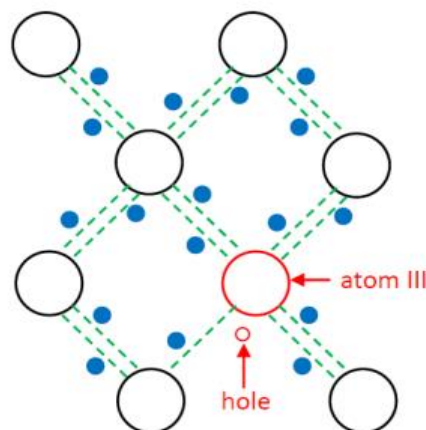


Figure I.5 : Représentation schématique du *Silicium* dopé *p*. [3]

I.2.2. Alliages semi-conducteurs

Le mot alliage signifie un mélange de deux ou plusieurs matériaux pour créer un ensemble de composés chimiques différents ayant de nouvelles structures et des propriétés physico-chimiques assez variées, satisfaisant les exigences de la technologie [8]. Il fut un temps où le mot alliage était uniquement réservé aux métaux, bien que cette définition s'est très vite reliée

à d'autres matériaux, comme par exemple la céramique et les polymères. Peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, il a été réalisé plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'application de ces derniers dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental. [9]

I.2.2.1. Classification des alliages semi-conducteurs

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants :

a. Alliages binaires : on peut citer plusieurs classes, exemple :

✓ Alliage binaire de la forme $A^N B^{8-N}$:

$A^I B^{VII}$: alliage constitué des atomes situés dans la première et la septième colonne, exemples : *AgCl, CuBr, KBr, LiF*.

$A^{II} B^{VI}$: alliage constitué des atomes situés dans la deuxième et la sixième colonne, exemples : *CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, HgTe, HgSe*.

$A^{III} B^V$: les antimoniures, les arséniures, les phosphures, et les nitrures des éléments : Aluminium, Gallium, Indium et Bore, exemples : *GaAs, InSb, AlAs, InP*.

$A^{IV} B^{IV}$: exemples : *SiC, SiGe*.

✓ Alliage binaire de la forme $A^N B^{7-N}$:

$A^I B^{VI}$: exemple : *CuS, CuO, Cu₂O*.

✓ Alliage binaire de la forme $A^N B^{10-N}$:

$A^{IV} B^{VI}$: exemple : *PbS, PbSe, PbTe*.

b. Alliages ternaires

Lorsque les alliages binaires $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ sont associés, l'alliage formé peut être soit :

✓ Alliage ternaire anionique : $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$

✓ Alliage ternaire cationique : $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$

Lorsque les éléments binaires $A^N B^{10-N}$ et $A^N C^{10-N}$ sont associés, l'alliage formé peut être soit :

✓ Alliage ternaire anionique : $A^N B_x^{10-N} C_{1-x}^{10-N}$

✓ Alliage ternaire cationique : $A_x^N B_{1-x}^N C^{10-N}$

x représente un coefficient stœchiométrique qui caractérise ces alliages. [9]

I.2.2.2. Approximation du cristal virtuel (VCA)

Pour étudier les différentes propriétés des alliages semi-conducteurs, plusieurs méthodes ont été utilisées, celles-ci sont basées sur des modèles et approches, comme par exemple l'approche du cristal virtuel (VCA). C'est cette dernière qui a été utilisée pour calculer la dépendance compositionnelle et le traitement du désordre chimique des alliages semi-conducteurs. [9]

La (VCA) considère que l'alliage est approximativement représenté par un réseau périodique monoatomique (virtuel) avec un potentiel atomique moyen [9].

Le semi-conducteur est supposé macroscopiquement uniforme, cependant, les fluctuations microscopiques de la composition $A_x B_{1-x}$ sont inévitables et elles viennent du fait que la substitution d'un atome A est plus probable qu'un atome B . [9]

L'effet du désordre (fluctuations du composé) est considéré, généralement, comme une perturbation qui est calculée par le second ordre de l'approche VCA. [9]

Dans le cas d'un alliage ternaire $A^{IV} B_x^{IV} C_{1-x}^{IV}$ même en supposant le cristal parfait, le désordre peut être dû à la différence des potentiels intrinsèques des atomes B et C qui se substituent mutuellement dans la maille.

La différence entre les potentiels intrinsèques des substituants (B et C), se traduit par des distorsions locales et les paramètres du nouveau matériau, ainsi obtenu, dépendront de l'amplitude de ces distorsions.

Dans l'approximation du cristal virtuel (VCA), on considère que ces distorsions sont suffisamment faibles (théorie de perturbation du premier ordre). Pour préserver la structure de bande du cristal parfait, ce qui permet de définir une nouvelle constante de réseau et un nouveau potentiel cristallin moyen. Ce modèle prévoit une variation linéaire des principaux paramètres dans l'alliage. En particulier, le potentiel cristallin est défini par interpolation linéaire entre ceux des composants constituant le cristal. [9]

$$V(x) = x V_{AB} + (1 - x) V_{AC} \quad (\text{I.1})$$

L'expérience révèle que la constante du réseau $a(x)$ de l'alliage ternaire est donnée par les concentrations moyennes de leurs composés binaires. Cette constante suit la loi de Vegard [3] :

$$a(x) = x a_{AB} + (1 - x) a_{AC} \quad (\text{I.2})$$

Avec

a_{AB} : constante de réseau du composé AB .

a_{AC} : constante de réseau du composé AC . [3]

I.2.3. Propriétés structurales

En général, les semi-conducteurs se cristallisent dans l'une des structures suivantes : structure diamant, structure Zinc blende (Cubique), structure *Wurtzite* (Hexagonale) et la structure *NaCl*. [4]

I.2.3.1. Structure diamant

Dans la structure diamant, il y a 14 atomes (en gris) de Carbone (C) placés aux nœuds du réseau *CFC* et 4 autres atomes de Carbone (en bleue) placés en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$. Figure I.6.

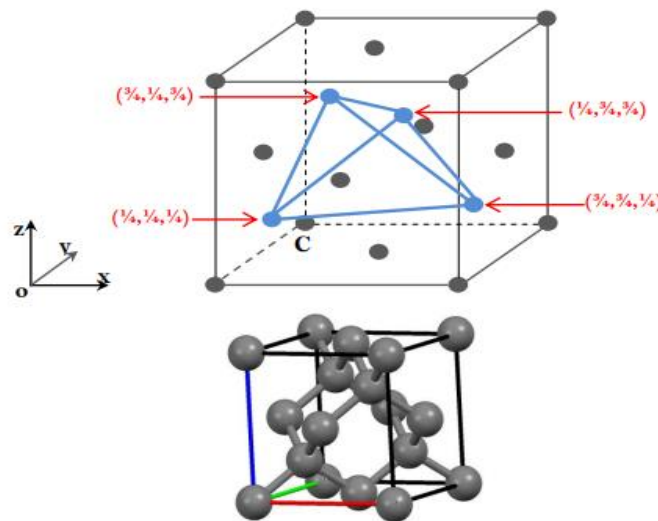


Figure I.6 : Structure diamant. [4]

I.2.3.2. Structure zinc blende

Dans la structure Zinc blende (appelée aussi sphalérite), les quatre atomes de Carbone placés à l'intérieur dans la structure diamant sont remplacés par quatre atomes d'un autre élément. Dans le cas de ZnS (semi-conducteurs de la classe II-VI) les quatre atomes de Soufre S (en jaune) occupent les sites de coordonnées $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$. Les atomes du Zinc occupent les nœuds du réseau *CFC* (en gris). Figure I. [4]

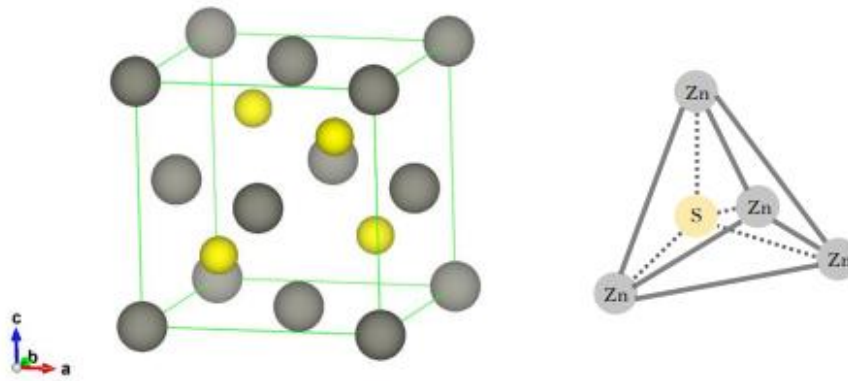


Figure I.7 : Structure zinc blende de ZnS avec le tétraèdre (groupe d'espace ($n^{\circ} 216$), $43m$).[4]

I.2.3.3. Structure Wurtzite (Hexagonale) :

Le ZnS se cristallise aussi sous la forme hexagonale, dite structure *Wurtzite* (groupe d'espace $P63mc$ ($n^{\circ} 186$)). Les paramètres de maille sont : $a = b = 3.8100\text{\AA}$ et $c = 6.2300\text{\AA}$ avec ($c/a=1.635$) ; $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ et $\gamma = 120^{\circ}$ (voir figure I.8).

Dans cette structure, le motif est constitué de 2 atomes Zn (Zinc) et 2 atomes S (Soufre). Les deux atomes de Zn occupent les deux positions $(0, 0, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$. Comme dans le cas de la structure blende, chaque atome est entouré de 4 atomes de l'autre élément formant des tétraèdres. [4]

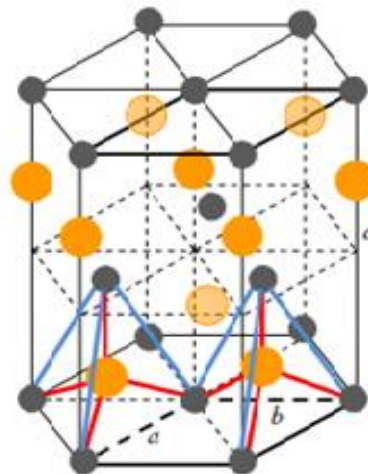


Figure I.8 : Structure Wurtzite de ZnS . [4]

I.2.3.4. Structure NaCl

Le Sulfure de Plomb (PbS) est un semi-conducteur qui se cristallise dans la structure $NaCl$. (figure I.9). Dans cette structure les atomes de plomb occupent les nœuds du réseau CFC et les atomes du Soufre S occupent le centre de la maille et les milieux des arêtes. Le motif est constitué de l'ion Pb^{2+} (0, 0, 0) et de l'ion S^{2-} (1/2, 0, 0). La structure $NaCl$ appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n°225).

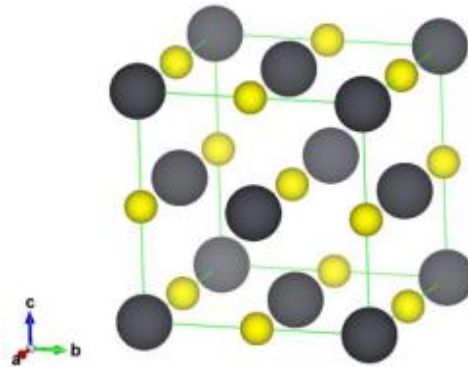


Figure I.9 : Structure $NaCl$ de PbS (groupe d'espace (n° 225), $m\bar{3}m$). [4]

I.2.4. Propriétés électroniques

I.2.4.1. Gap direct et gap indirect

Les semi-conducteurs sont partagés en deux groupes, les matériaux semi-conducteurs à gap direct, comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau de *Mendeleïev*, et les matériaux semi-conducteurs à gap indirect comme le *Silicium* (colonne IV). [5]

La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur: diagramme E (Energie) - k (Vecteur d'onde) [5]. Ce diagramme permet de définir spatialement les extrema des bandes de conduction et de valence. Ces extrema représentent, dans un semi-conducteur à l'équilibre, des domaines énergétiques où la densité de porteurs type p pour la bande de valence et type n pour la bande de conduction sont importantes.

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} . [6]

On parle de semi-conducteur à gap direct lorsque ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur du vecteur d'onde \vec{k} . [7]

On parle de semi-conducteur à gap indirect lorsque ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde \vec{k} . [7]

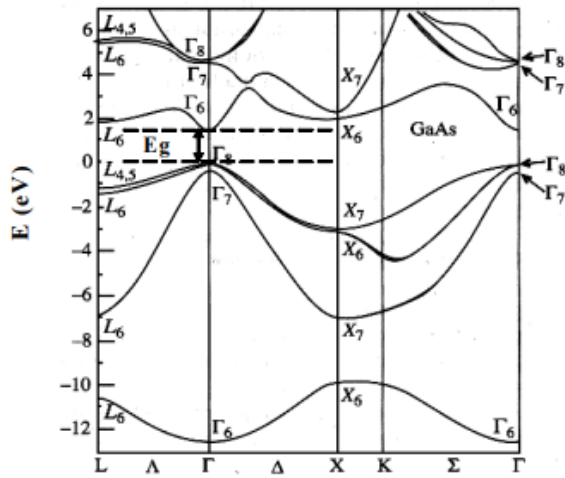


Figure I.10: Structure de bandes électroniques (gap direct). [9]

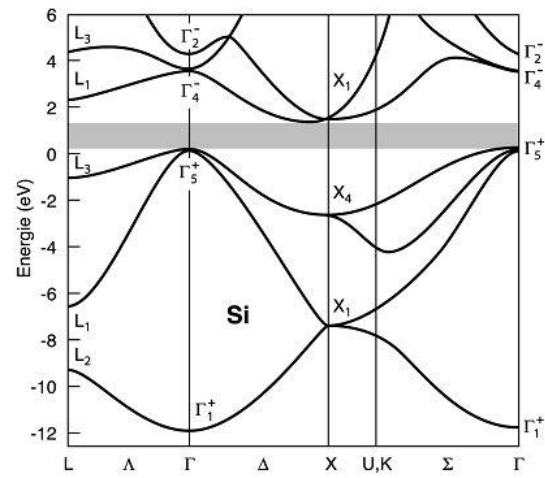


Figure I.11 : Structure de bandes électroniques (gap indirect). [10]

I.2.4.2. Transitions inter-bandes

Au sein d'un semi-conducteur, les transitions radiatives dites aussi inter-bandes sont classées selon la configuration des bandes du semi-conducteur en deux catégories [11] :

a. Les transitions directes ou verticales

Dans le processus d'absorption directe (figure II.12 (a)), un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de \vec{k} que le maximum de la bande de valence, la transition optique a lieu sans changement significatif de \vec{k} , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde. [7]

b. Les transitions indirectes

Dans le processus d'absorption indirecte (figure II.12 (b)), la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable \vec{k}_c . Dans ce cas, une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde, ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon. Si un phonon de vecteur d'onde \vec{k} et de fréquence Ω est créé par ce processus, alors nous avons d'après les lois de conservation [7] :

$$\vec{k}(\text{photon}) = \vec{k}_c + \vec{K} \sim 0 \quad (\text{I.3})$$

$$\hbar\nu_e - E_p = E_g \quad (\text{Emission de phonon d'énergie } E_p = \hbar\Omega) \quad (\text{I.4})$$

$$\hbar\nu_a - E_p = E_g \text{ (Absorption de phonon)} \quad (\text{I.5})$$

L'énergie du phonon est, en général, bien inférieure à E_g (0,01 à 0,03 eV). Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules : un électron, un trou et un phonon, ce type de processus est moins probable que celui de l'absorption directe. [7]

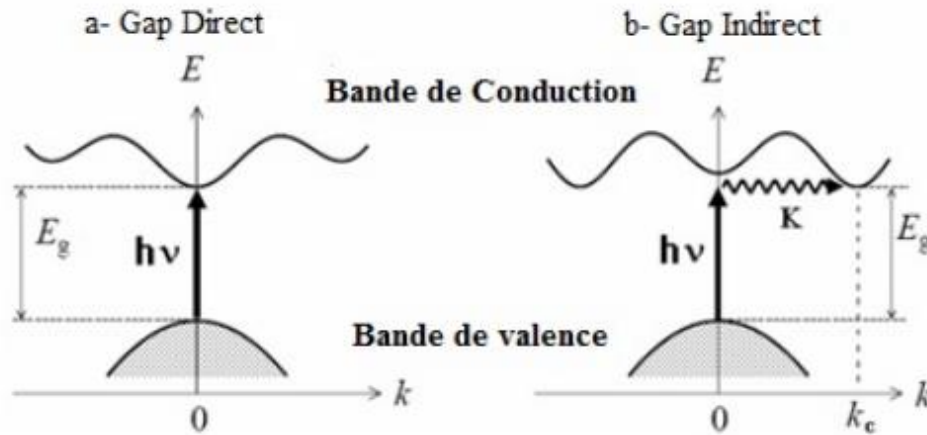


Figure I.12 : Transitions inter-bandes. [7]

I.2.4.3. Structure de bandes

Dans un atome un électron est soumis à un potentiel coulombien créé par le noyau et le nuage électronique qui est constitué par les autres électrons. Il ne peut occuper que des états quantiques bien définis et distincts les uns des autres. Ces états sont caractérisés par des niveaux d'énergie bien définis auxquels sont associées des fonctions d'onde. Chaque système quantique est caractérisé par des fonctions d'ondes ψ qui sont les solutions de l'équation de *Shrödinger*[7] :

$$\frac{2m}{\hbar} (E - V)\Psi = 0 \quad (\text{I.6})$$

Dans le cas de l'atome isolé, la solution de l'équation de *Shrödinger* n'existe que pour des valeurs discrètes d'énergies $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$. Dans un solide cristallin les noyaux sont disposés en réseaux réguliers, les orbitales sont remplacées par des ondes de Bloch et les couches sont remplacées par des bandes d'énergie permises, séparées par d'autres bandes interdites. Une bande permise comporte un nombre considérable de niveaux d'énergie comparable au nombre d'atomes dans le cristal.

I.2.5. Propriétés élastiques

Sous pression, les propriétés élastiques des matériaux nous permettent de mieux comprendre certaines connaissances physiques y compris les caractéristiques mécaniques, les forces interatomiques, les transitions de phase ... etc. [8]

Parmi les caractéristiques d'un corps, on définit :

- ✓ Le module de cisaillement (G) qui définit la résistance au changement de forme causée par une force de cisaillement.
- ✓ Le module de *Young* (E). C'est la résistance aux tensions uni-axiales et donne le degré de rigidité, c'est-à-dire, plus la valeur de E est élevée, plus le matériau est rigide.
- ✓ Le coefficient de *Poisson* (ν). Il indique le rapport entre la déformation transversale et la déformation longitudinale dans la direction du chargement élastique.
- ✓ La température de *Debye* (θ_D ou T_D) qui est un paramètre fondamental important et étroitement lié à plusieurs propriétés physiques telles que: les constantes élastiques, la température de fusion, la chaleur spécifique.

I.2.6. Propriétés optiques

Les propriétés optiques, dans un semi-conducteur, découlent de l'interaction électron-rayonnement, d'où on en distingue trois types. [8]

a. Absorption fondamentale

Lorsque l'absorption d'un photon par un électron, permet à ce dernier de passer d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande de conduction, l'absorption est dite fondamentale. [7]

b. Emission spontanée

Lorsqu'un électron de la bande de conduction, revient spontanément vers la bande de valence, l'émission est dite spontanée. [7]

c. Emission stimulée

Si un électron situé dans la bande de conduction, retombe sur la bande de valence, en émettant un photon, l'émission est dite stimulée. [7]

I.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques notions de base sur les semi-conducteurs en général, nous avons aussi abordé les propriétés des semi-conducteurs d'une manière générale.

Vu que les recherches sont de plus en plus orientées vers le développement des matériaux thermoélectriques, du fait de la réputation importante qu'ils ont acquis dans la vie quotidienne.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous focaliser sur les propriétés thermoélectriques des matériaux en général, et des semi-conducteurs en particulier.

Références

- [1]. Futura sciences : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-materiau-15914/>
- [2]. Université virtuelle environnement et développement : http://stockage.univ-valenciennes.fr/EcoPEM/BoiteA/co/A_1_C_4.html
- [3]. SEKKAL-HADDOUCHE A.F. « *Etude numérique des propriétés optoélectroniques des alliages semi-conducteurs à base de Strontium* », Diss. Université de Tlemcen.(2021).
- [4]. Dr. SOUCI « *Cours de physique des semi-conducteurs* » (Etude bibliographique). Université de Bejaia (2013).
- [5]. [https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Semi-conducteur-page-2.html#:~:text=k%20sur%20le%20diagramme%20E,le%20diagramme%20E\(k\).](https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Semi-conducteur-page-2.html#:~:text=k%20sur%20le%20diagramme%20E,le%20diagramme%20E(k).)
- [6]. M.TAIBI M.« *Chapitre1 : conducteur, isolant & semi-conducteur S4 ELN* » (Etude bibliographique).
- [7]. BRAHMI B. E. N. « *Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc* ». Diss. Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen (2013).
- [8]. BELGOUNRI G. « *Etude théorique des propriétés électroniques et optiques des alliages semiconducteurs binaires et/ou ternaires* ». Diss. Université Hadj Lakhdar - Batna 1(2019).
- [9]. BECHIRI, A. "Effet du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semiconducteurs III-V." Université de Mentouri-Constantine UMC (Algérie). (2006).
- [10]. ROUX. F. « *Etude du pompage optique du silicium par photoluminescence polarisée et photo-émission à basse énergie résolue en spin* ». Diss. Ecole Polytechnique X, (2008).
- [11]. KITTEL, C. et al. « *Physique de l'état solide* ». Dunod.. (1993).
- [12]. FRANTSEVICH I.N. et al.«*Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators*», Naukova Dumka, Kiev (1983).
- [13]. Pugh, S. F. « *XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals* ». The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45(367), 823-843. (1954).
- [14]. Brahmi, B. E. N. et al.«*Physical Bowing Parameters of ZnSxSe1-x Ternary Semiconductor from Ab Initio Study*». Journal of Materials Science and Engineering A, 3(3), 195-202.(2013).
- [15]. Brahmi, B. E. N. et al. «*Results of physical bowing parameters of ZnSexTe1-x ternary semiconductor from ab initio study*». Computational Condensed Matter, 17,00337. (2018).

Chapitre II

Notions sur la thermoélectricité

C hapitre II

Notions sur la thermoélectricité

Découvert puis compris au cours du XIX^e siècle grâce aux travaux de *Seebeck*, *Peltier* ou encore *Lord Kelvin*, l'effet thermoélectrique est un phénomène physique présent dans certains matériaux : il y lie le flux de chaleur qui les traverse au courant électrique qui les parcourt. Cet effet est à la base d'applications de réfrigération (ex. module *Peltier*) et de génération d'électricité : un matériau thermoélectrique va permettre de transformer directement de la chaleur en électricité, ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique.

Jusqu'à présent, les rendements peu élevés et les coûts importants des systèmes de conversion thermoélectriques les ont limités à un marché de niche. Néanmoins, des progrès récents ainsi qu'un nouvel intérêt pour ces systèmes, dû à la fois à la hausse des coûts de l'énergie et aux exigences environnementales, ont conduit à un renouveau important des recherches scientifiques dédiées à cette technologie.[1]

La thermoélectricité permet de transformer la chaleur en électricité, c'est le flux de chaleur qui entraîne un déplacement des porteurs de charge et donc l'apparition d'un courant électrique. La performance thermoélectrique des matériaux dépend fortement de la structure de bande électronique au niveau du minimum de la bande de conduction (*MBC*) et du maximum de la bande de valence (*MBV*).

II.1. Dispositifs thermoélectriques

Pour fabriquer un module thermoélectrique, deux matériaux sont nécessaires : la performance des dispositifs étant d'autant plus importante que la valeur de la différence des coefficients *Seebeck* de chaque matériau est grande, on utilise le plus généralement des couples de semi-conducteurs. L'un des matériaux est un semi-conducteur de type *p* (présentant un coefficient *Seebeck* $S > 0$) l'autre de type *n* (présentant un coefficient *Seebeck* $S < 0$).

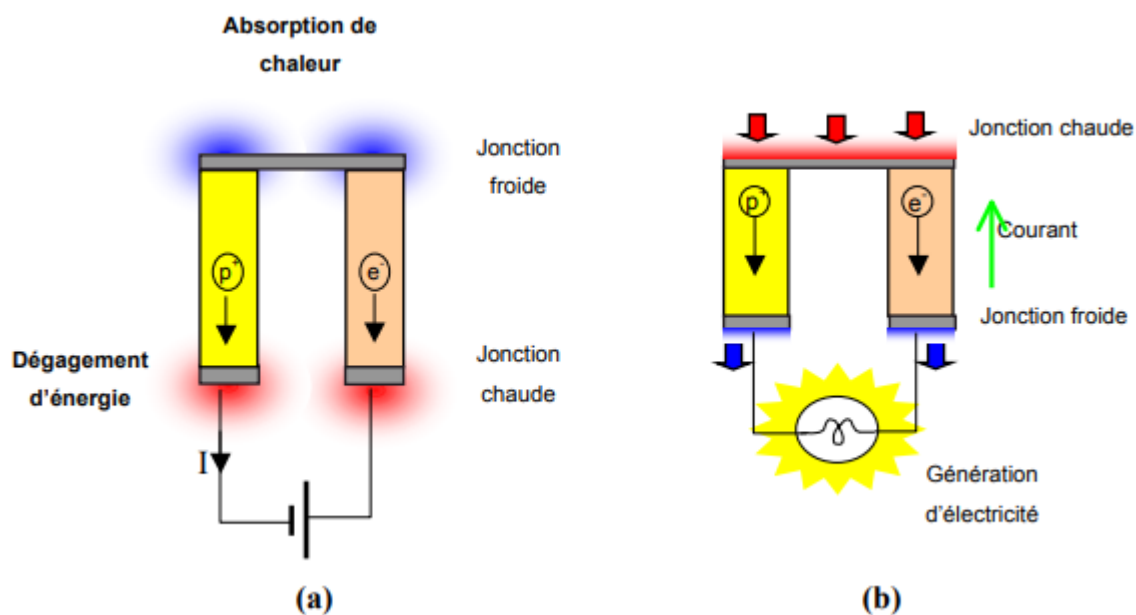


Figure II.1 : Conversion d'énergie par effet thermoélectrique : (a) Réfrigération (b) Génération. [2]

Du fait de la réversibilité du processus, ce type de module peut être utilisé de deux manières. Si l'on considère le dispositif (Figure II.1(a)) : lorsqu'un courant passe à travers le couple de matériaux, la chaleur est absorbée au niveau de la jonction froide avant d'être dissipée au niveau de la jonction chaude. La capacité de refroidissement est proportionnelle au courant imposé. Si l'on considère le dispositif (Figure II.1(b)) : lorsqu'un gradient de température est imposé, le module va être traversé par un flux de chaleur produisant un courant proportionnel au gradient de température appliqué entre la jonction chaude et la jonction froide. [2]

II.2. Effets thermoélectriques

II.2.1. Effet Seebeck

On considère un circuit formé de deux matériaux conducteurs différents *A* et *B* connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle comme l'illustre la figure II.2 (a). Si les

jonctions aux extrémités 1 et 2 sont soumises à des températures respectives T_1 et T_2 , avec $T_1 > T_2$, il y a alors apparition d'une différence de potentiel entre les deux points 3 et 4 exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta V = (S_A - S_B) * (T_1 - T_2) = S_{AB} * \Delta T \quad (\text{II.1})$$

Avec S_{AB} , le coefficient *Seebeck* différentiel entre les deux matériaux A et B . [2]

Le signe du coefficient *Seebeck* est positif si le courant électrique, provoqué par la différence de potentiel, circule dans le sens opposé à celui du flux de chaleur qui va de la jonction chaude (T_1) vers la jonction froide (T_2). [2]

- ❖ **Description microscopique :** lorsqu'une face d'un matériau thermoélectrique est chauffée, les électrons, porteurs de charges négatives, acquièrent plus d'énergie cinétique, et se déplacent par conséquent plus facilement dans le matériau. Ils diffusent de la face chaude vers la face froide et s'accumulent ensuite à celle-ci. Les trous, porteurs de charges positives, s'amoncellent par conséquent à la face chaude. Cette accumulation de charges sur les deux faces génère une différence de potentiel entre deux jonctions, et un courant électrique lorsque les deux faces sont connectées. Ce courant est maintenu tant que le gradient de température existe entre les deux faces du matériau. [2]

Il est important de noter que le coefficient de *Seebeck* S , varie sensiblement avec la température. [2]

- ❖ **Coefficient de Seebeck (Pouvoir thermoélectrique) :** le pouvoir thermoélectrique ou bien le coefficient de *Seebeck* exprimé en (V/K), représente la capacité d'un matériau thermoélectrique de convertir un gradient thermique en une force électromotrice. Son expression est donnée par :

$$S = \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \quad (\text{II.4})$$

Où : n , k_B , e , \hbar , m^* , et T représentent, respectivement : la concentration des charges, la constante de Boltzmann, la charge d'un électron, la constante de Planck, la densité de masse effective et la température. [5]

II.2.2. Effet Peltier

Cet effet est inverse à celui de *Seebeck*. Lorsqu'on fait circuler un courant électrique dans le circuit formé de deux conducteurs différents *A* et *B* (Figure II.2 (b)), un dégagement et une absorption de chaleur dQ se produisent au niveau des jonctions de ce circuit. L'énergie thermique émise ou absorbée par unités de surface et du temps est donnée par la relation :

$$dQ = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot \vec{j} \cdot \vec{u}_{AB} \quad (\text{II.2})$$

Avec : Π_A et Π_B sont les coefficients *Peltier* (exprimés en V) respectifs des matériaux *A* et *B*, \vec{j} [$A \cdot m^{-2}$] la densité du courant et \vec{u}_{AB} le vecteur unitaire adimensionnel dirigé du matériau *A* vers le matériau *B* au niveau de la jonction considérée.

L'application d'un courant électrique provoque le refroidissement de la jonction où le courant circule du matériau dont le coefficient *Peltier* est le plus faible vers le matériau dont le coefficient est le plus élevé et provoque ainsi l'échauffement de la seconde jonction.

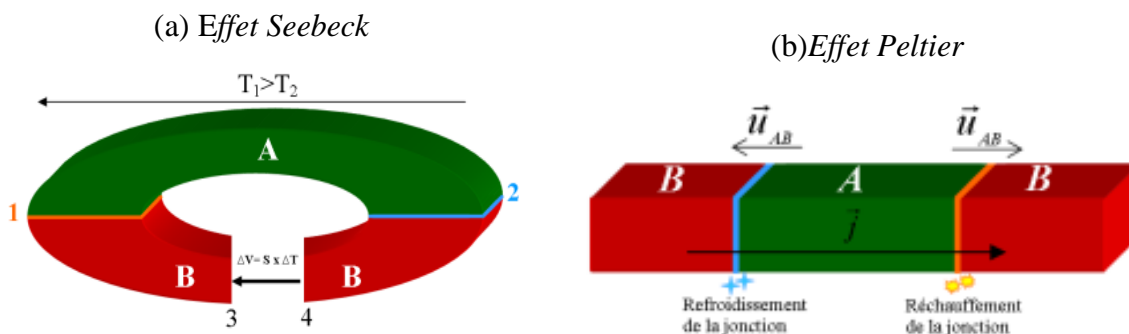


Figure II.2 : Schéma illustratif des effets thermoélectriques[2]

II.2.3. Effet Thomson

Ce troisième effet thermoélectrique, met en évidence le lien entre l'effet *Seebeck* et l'effet *Peltier*. Si on fait passer un courant électrique dans un matériau soumis à un gradient de température, il sera produit ou absorbé, en fonction du sens du courant, de la chaleur Q dont l'expression est donnée dans l'équation (II.3), [2]

$$\frac{dQ}{dx} = I \cdot \mu \cdot \frac{dT}{dx} \quad (\text{II.3})$$

Avec : μ coefficient Thomson du matériau.

II.3. Matériaux thermoélectrique :

Les matériaux solides, sont classés en trois catégories générales : les métaux, les isolants et les semi-conducteurs. [3,4]

Chaque catégorie, selon les propriétés des solides, possède un pouvoir pour convertir un flux de chaleur en électricité, mais avec différents rendements de conversion. [3]

II.3.1. Propriétés fondamentales des matériaux thermoélectriques

Les performances d'un matériau thermoélectrique sont évaluées à partir de trois propriétés fondamentales, dont chacune est liée à un phénomène physique. [3]

- Coefficient de Seebeck (Pouvoir thermoélectrique). (Voir section II.2.1)
- Conductivité électrique : la conductivité électrique est une grandeur physique notée σ , exprimée en (S/m) ou $en(\Omega^{-1}.m^{-1})$. Elle caractérise l'aptitude d'un matériau thermoélectrique de conduire les porteurs des charges électriques, elle est selon la formule suivante, relative au mouvement des électrons et leurs propriétés, avec τ le temps de relaxation. [3]

$$\sigma = \frac{n_e^2 \tau}{m^*} \quad (\text{II.5})$$

- Conductivité thermique : la conductivité thermique, notée κ et exprimée en $(W/m.K)$ désigne la quantité de chaleur transférée à travers une section de surface sous l'effet d'un gradient de température. [3]

Dans un solide, la conductivité thermique est une somme d'une conductivité thermique électronique κ_e , due à la contribution des porteurs de charge, et d'une conductivité thermique latente κ_L due à la contribution de la vibration des atomes [3,4], tels que :

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_e \quad (\text{II.6})$$

On note que la contribution des électrons à la conductivité thermique (κ_e) peut être liée à la conductivité électrique σ par la relation suivante [5]:

$$\kappa_e = L \sigma T \quad (\text{II.7})$$

Où L représente le facteur de *Lorenz* qui vaut : $2.4 \cdot 10^{-8} W.\Omega.K^{-2}$.

II.3.2. Différentes classes des matériaux utilisés en thermoélectricité

De bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés et par ailleurs une conductivité thermique faible. Ils présentent l'avantage d'être peu encombrant et peu coûteux (absence de systèmes mécaniques). Cependant, leur faible rendement énergétique constitue un inconvénient majeur. Les métaux simples, sont de mauvais thermoélectriques et la mise au point de matériaux thermoélectriques suffisamment performants pour envisager des applications est récente, et fait appel à des composés assez complexes. Les meilleurs comportements thermoélectriques sont obtenus avec des matériaux peu conducteurs, mais non isolants électriquement, et très mauvais conducteurs de la chaleur. Ce sont essentiellement des matériaux semi-conducteurs. [5]

Le tableau suivant, représente les propriétés thermoélectriques des trois classes des matériaux : métaux, semi-conducteurs et isolants (Figure II.3).

Tableau II.1 : Propriétés thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants. [4]

Propriétés	Métaux	Semi-Conducteurs	Isolants
$S(\mu.V.K^{-1})$	~5	~200	~10 ³
$\sigma(\Omega^{-1}.cm^{-1})$	~10 ⁶	~10 ³	~10 ⁻¹²
$\kappa(W.K^{-1}.m^{-1})$	10-100	1-100	0.1-1

II.3.3. Figure de mérite d'un matériau thermoélectrique

Le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique, sont les trois propriétés qui caractérisent un matériau thermoélectrique, autrement dit, pour choisir un matériau thermoélectrique, il faut prendre en considération ces trois propriétés.

Or, il est plus facile de regrouper ces propriétés, que de les étudier une par une. Pour cela, On définit un facteur appelé « figure de mérite » noté Z ou bien ZT , qui rassemble ces trois critères et qui permet l'évaluation d'un matériau thermoélectrique, il est donné par la relation suivante [3,6] :

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad \text{Ou} \quad ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (\text{II.8})$$

Avec T la température absolue en (K)

Altenkirch a montré qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder un fort coefficient Seebeck (S), une forte conductivité électrique (σ) et une faible conductivité thermique (κ) ce qui signifie une figure de mérite élevée. La figure suivante, représente l'évolution de ce paramètre en fonction de la concentration des porteurs de charges pour différents matériaux. [2,3,6]

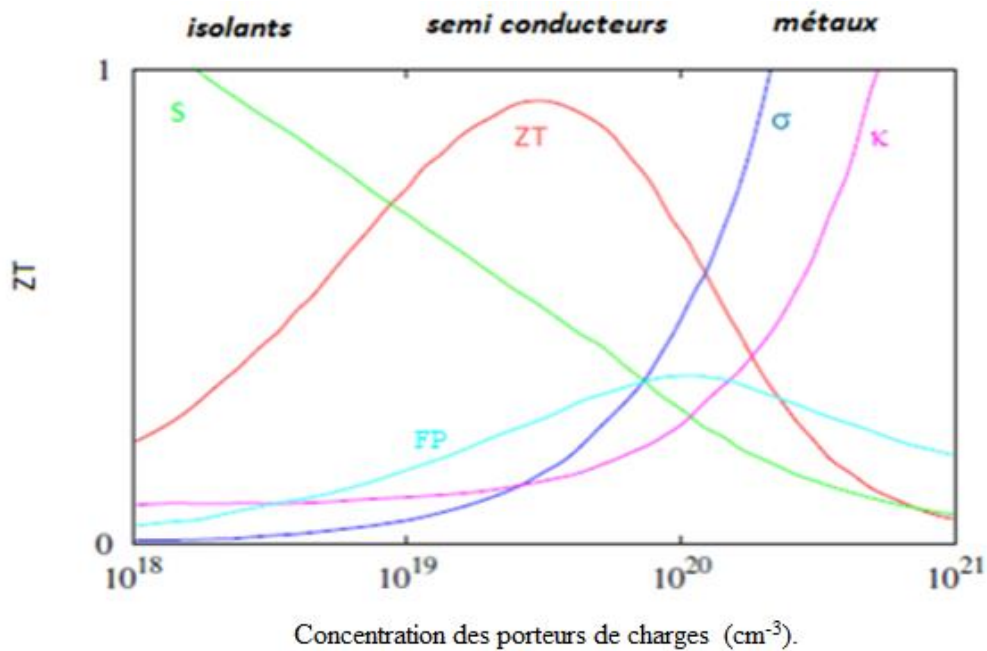


Figure II.3 : Figure de mérite des matériaux en fonction des porteurs de charges. [6]

D'après cette figure, les semi-conducteurs fortement dopés de la figure de concentration entre 10^{19} cm^{-3} et 10^{20} cm^{-3} possèdent la figure de mérite la plus élevée. Les métaux de concentration entre 10^{20} cm^{-3} et 10^{21} cm^{-3} possèdent une faible figure de mérite car ils ont des pouvoirs thermoélectriques très faibles. [3]

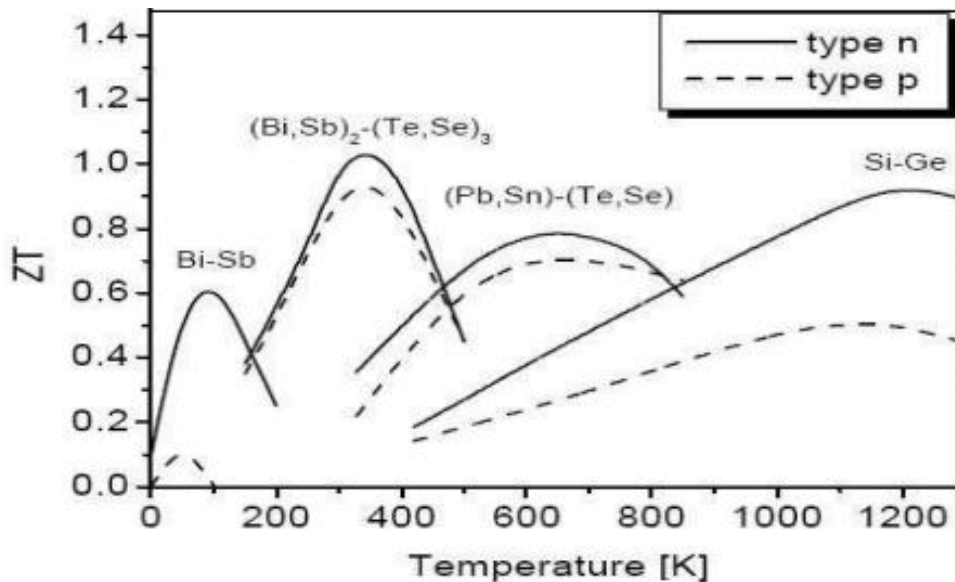
- Facteur de puissance : dans l'expression de ZT , le terme $(S^2\sigma)$ qui représente le numérateur, est noté PF , c'est le facteur de puissance, exprimé en $(W.m^{-1}.K^{-2})$.

On peut également évaluer les performances d'un matériau thermoélectrique à partir du facteur de puissance PF . [2]

II.3.4. Etat de l'art sur les matériaux thermoélectriques

Le choix d'un matériau thermoélectrique se fait selon sa figure de mérite qui est lié à ses paramètres intrinsèques. Les recherches sont maintenant orientées vers le développement des nouveaux matériaux à fortes figures de mérite. Ces propriétés sont fonction de la température qui influence la concentration des porteurs de charge (n) [7]

Snyder et Toberer [7] ont classé ces matériaux selon les marges de températures de bon rendement (figure II.4). Citant à titre d'exemple, le Telluride de Bismuth (Bi_2Te_3) est orienté vers des applications à des températures $<400K$. Le Telluride de Plomb ($PbTe$) est orienté vers des applications à des températures comprises entre $600K$ et $900K$. Le Silicium-Germanium composite ($SiGe$) est orienté vers des applications à des températures $>900K$.



Figures II.4 : Figure de mérite ZT en fonction de la température pour différents matériaux. [7]

La technique du dopage est très utilisée dans les recherches récentes, dans le but d'avoir d'autres formes de matériaux thermoélectriques avec des figures de mérites importantes. Cette technique consiste à insérer des atomes d'un matériau dans la matrice d'un autre, pour augmenter le nombre de porteurs de charge.

Les deux structures obtenues par cette technique de dopage sont le p-type de Bi_2Te_3 dopé par Sb_2Te_3 et le n-type Bi_2Te_3 dopé par Bi_2Se_3 . Le tableau II.2, illustre les propriétés thermoélectriques issues de ces méthodes d'optimisation des performances des exemples de quelques matériaux thermoélectriques à $300K$ [13].

Les matériaux thermoélectriques les plus puissants sont ceux qui ont une figure de mérite ZT la plus élevée. [5]

Tableau II.2 : Propriétés de quelques matériaux thermoélectriques évolués [13].

Groupe	Composant	$\sigma(S.m)$	$\kappa(W/m.K)$	$S(\mu V/K)$	ZT
<i>Bi₂Te₃</i>	Bi ₂ Te ₃ /Sb ₂ Te ₃	0.0800.10 ⁶	0.7500	180	1.4000
	Nano Composite de <i>Bi₂Te₃</i>	0.081.10 ⁶	0.7500	150	1.0000
<i>PbTe</i>	(PbTe) _{0.88} (PbS) _{0.12}	0.0025.10 ⁶	0.7500	245	0.8600
	La-doped (PbTe) _{0.945} (Ag ₂ Te) _{0.055}	0.0310.10 ⁶	1.0500	140	0.2700
TAGS	TAGS-75 (AgSbTe/GeTe _{0.75})	0.0550.10 ⁶	1.2000	204	0.8000

II.3.5. Matériaux avancés pour applications thermoélectriques

Depuis que *Goldsmid* a découvert le tellurure de bismuth comme matériau potentiel pour les applications thermoélectriques, la recherche de nouveaux matériaux performants s'est fortement intensifiée, notamment durant ces vingt dernières années, et se poursuit jusqu'à aujourd'hui avec l'ambition ultime de développer des matériaux présentant des ZT supérieurs à 1. Par contre de nouvelles contraintes sont à prendre en compte, liées au besoin croissant d'énergie et aux impératifs de réduction de l'impact environnemental. Il en résulte l'élaboration d'un grand nombre de matériaux très prometteurs répondant au critère du facteur ZT supérieur à l'unité, mais dans des conditions d'utilisation restreintes, notamment en termes de température. [2]

Parmi les matériaux les plus performants, reportés dans la littérature, on cite :

- Les Skutterudites : les skutterudites, révélés prometteurs pour la thermoélectricité, ils ont été identifiés par *Oftedal* en 1928. Les skutterudites remplis présentent des valeurs de S importantes pouvant atteindre les $150 \mu V.K^{-1}$, ceci même pour des concentrations des porteurs de charge très élevées. Aussi, malgré des mobilités dégradées, la hausse de la concentration des porteurs de charge couplée aux forts coefficients Seebeck promet des facteurs de puissance PF intéressants. Ces matériaux présentent aussi l'avantage d'avoir une conductivité thermique du réseau extrêmement faible. [2]

- Les chalcogénures: de nombreux composés des chalcogénures présentent des comportements semi-conducteurs et des points de fusion très élevés, propriétés qui laissent augurer un bon comportement thermoélectrique. La différence d'électronégativité entre *Se* et *Ti* permet d'obtenir plusieurs composés semi-conducteurs avec de faibles gaps d'énergies appropriés pour des applications thermoélectriques. Une valeur de $ZT \sim 0.8$ à $500K$ a été reportée pour *PbTe*. Les meilleurs dispositifs thermoélectriques commercialisés actuellement sont en *Bi₂Te₃* et ont un facteur $ZT \approx 1$, ce qui correspond à environ 10% de l'efficacité de *Carnot* [2]
- ✓ Autres matériaux: la figure II.5, montre l'évolution des facteurs de mérite ZT de quelques matériaux performants en fonction de la température. Nous observons clairement que la quasi-totalité de ces composés atteignent leurs efficacités maximales à des températures inférieures ou égales à $700 K$. Ils ne peuvent être alors utilisés que dans des plages de températures précises car leurs propriétés se dégradent très rapidement avec l'augmentation de la température. Cette dégradation peut être expliquée par la volatilité de certains éléments à hautes températures.

Dans la gamme des températures supérieures à $1000 K$, nous notons la présence des alliages à base de Germanium et Silicium présentant des facteurs de mérite ZT intéressants. Ces matériaux sont d'ailleurs couramment utilisés dans les applications spatiales (*NASA*). Depuis presque deux décennies, de nombreuses études ont été menées sur d'autres familles de matériaux dans l'espoir de synthétiser des phases répondant aux exigences d'applications futures, en termes de stabilité thermique et chimique à haute température, de non-toxicité et bien sûr d'efficacité suffisante. Nous en citons les clathrates, des semi-heusler, les silicides, les sulfides, des matériaux organiques conducteurs électriques etc.

II.5. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre des notions générales sur la thermoélectricité et l'état de l'art dans le domaine des matériaux thermoélectriques. Il en ressort que l'efficacité de conversion énergétique dépend de la qualité des matériaux définie par le facteur de mérite ZT auquel sont reliés le coefficient Seebeck et les conductivités électrique et thermique. Ces trois propriétés interdépendantes varient toutes en fonction de la concentration des porteurs de charge. L'optimisation de l'un de ces paramètres est donc contrebalancée par la dégradation de l'autre.

Cependant, de nombreuses 'stratégies' ont été mises en place dans le but d'améliorer ZT . En effet, de nombreux matériaux ont été explorés pour leurs propriétés thermoélectriques et de nouveaux ont été découverts.

Références

- [1]. Thermoélectricité - Définition et Explications :<https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Thermoelectricite.html>.
- [2]. KENFAUI. D « *Etude des propriétés mécaniques et thermoélectriques des matériaux $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ texturés pour la conversion d'énergie* ». Diss Université de Caen / Basse Normandie (2010).
- [3]. BDHAIFI, El Muzzammel. « *Amélioration du rendement énergétique des amplificateurs de puissance microondes par conversion et recyclage de l'énergie thermique* ». Diss. École de technologie supérieure. (2019).
- [4]. BOUTIBA I. et al. « *Etude par simulation des propriétés structurales, élastiques et thermoélectriques d'un alliage Heusler* ». Diss. Université Abdel Hamid Ben Badis-Mostaganem (2020).
- [5]. BOUDEMAGH, D. « *Synthèse et Etude des Matériaux Thermoélectrique du Système $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{XSnX}$* ». Diss. Université Joseph-Fourier-Grenoble I (2010).
- [6]. SIDDIQUE, A. R. M. et al. A review of « *the state of the science on wearable thermoelectric power generators (TEGs) and their existing challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews* », vol. 73, p. 730-744. Doi : 10.1016/j.rser.2017.01.177. (2017)
- [7]. SNYDER, G. J. et al. « *Complex thermoelectric materials* ». Nature Materials, vol. 7, p. 105. Doi : 10.1142/9789814287005_0006. (2008).
- [8]. MÜLLER, E., et al. « *Functionally graded materials for sensor and energy applications* ». Materials Science and Engineering. vol. 362, p. 17- 39. Doi : 10.1016/S0921-5093(03)00581-1. (2003).
- [9]. GOLDSMID, H. J., et al. « *The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration* ». British Journal of Applied Physics, vol. 5, p. 386. Doi : 10.1088/0508-3443/5/11/303. (1954).
- [10]. ZEBARJADI, M. « *Electronic coolings in thermoelectric devices* ». Applied Physics Letters, vol. 106, p. 203506. Doi : 10.1063/1.4921457. (2015)
- [11]. SAMUNIN, A., et al. « *Thermoelectric Properties of Hot-Pressed Materials Based on $\text{Mg}_2\text{Si}-n\text{Sn}1-n$* ». Journal of Electronic Materials. vol. 42. Doi : 10.1007/s11664-012-2372-3. (2013).
- [12]. KALEEM. A. et al. « *Enhanced thermoelectric performance of Bi_2Te_3 through uniform dispersion of single wall carbon nanotubes* ». Nanotechnology, vol. 28, p. 415402. Doi : 10.1088/1361-6528/aa810b. (2017).
- [13]. RIAZ M. et al. « *Estimation of power generation in a thermal oil heater by a new material based thermoelectric generator* ». WIT Transactions on Ecology and the Environment. Vol.186, p. 115-127. Doi : 10.2495/ESUS140101 (2014).

Chapitre III

Résultats et discussion

C hapitre III

Résultats et discussion

Sous le titre du développement durable, et dans un cadre économique très largement concerné par la problématique de l'énergie, la nanotechnologie verte est devenue un axe principal de la recherche, qui se penche sur les propriétés physiques des matériaux, qui pourraient être exploitées pour fabriquer des générateurs thermoélectriques sur des grandes plages de puissances. Au cœur de ces derniers, des matériaux semi-conducteurs, sont intensivement étudiés, pour accroître les performances de ces dispositifs qui génèrent de l'électricité à partir de la chaleur.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des alliages $PbTe_xSe_{1-x}$ dans la structure $NaCl$, avec une concentration x , qui varie de 0 à 1 avec un pas de 0.25.

Pour effectuer les calculs, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées $FP-LAPW$ qui est implémentée dans le code *Wien2k*.

L'approximation du gradient généralisé $GGA-PBE$ développée par *Perdew-Burke-Ernzerhof* [1], a été utilisée pour estimer le potentiel d'échange et de corrélation, dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité. Pour les propriétés électroniques, nous avons utilisé le potentiel $Tb-mBJ$ pour la correction.

Les fonctions d'ondes sont étendues en ondes planes avec une coupure (cut-off) $R_{MT} \cdot K_{max} = 8$ (K_{max} est le maximum du vecteur d'onde). Le nombre maximal des ondes planes est $G_{max}=12$. On considère que les calculs auto-cohérents et convergent lorsque l'énergie totale est stable à $10^{-6}Ry$.

On considère que les états Pb ($[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$), Te ($[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^4$) et Se ($[Ar] 3d^{10} 5s^2 5p^4$), sont des états de valence, et que le reste est considéré comme étant des états de cœur.

Le rayon des sphères muffin tin est optimisé à $R_{MT} = 2.5$, le nombre des k points spéciaux est de 47 points pour les composés binaires ($PbSe$ et $PbTe$), et est de 216 points pour les composés ternaires ($PbTe_xSe_{1-x}$).

III.1. Propriétés structurales

Afin d'obtenir les valeurs des paramètres de mailles, le module de compression et sa dérivée, on a utilisé l'équation de *Murnaghan* [2], qui est donnée par :

$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'} \left[\frac{1}{(B'-1)} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] - \frac{BV_0}{B'-1} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

E : l'énergie totale du système.

B' : dérivée première de B_0 .

E_0 : l'énergie de l'état fondamental.

V : volume de la maille.

B : module de compression.

V_0 : volume initial de la maille.

On estime la valeur du module de compressibilité à partir de la courbe $E(V)$, d'où B représente le minimum de cette dernière, il est donné par la relation suivante :

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

Le tableau suivant, représente les résultats (paramètre de maille a_0 , module de compression B et la dérivée de la pression B') expérimentaux, ceux obtenus par la méthode *GGA-PBE* et les résultats des autres calculs pour comparer.

Tableau III.1 : Paramètre de maille a_0 , module de compression B et sa dérivée B' .

$x(\text{Te})$	Méthode	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'
PbSe	<i>GGA-PBE</i>	6.2186	43.9904	3.7246
	Exp	6.1240 ^[4]	54.1000 ^[4]	--
	Autres calculs	6.1960 ^[3] , 6.0360 ^[4] , 6.0950 ^[7]	49.1000 ^[3] 55.7500 ^[7]	5.0000 ^[7]
$\text{PbTe}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$	<i>GGA-PBE</i>	6.3172	43.0603	4.2630
	Autres calculs (<i>GGA</i>)	6.1990 ^[7]	51.6700 ^[7]	5.0000 ^[7]
$\text{PbTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	<i>GGA-PBE</i>	6.4069	40.6083	4.3520
	Autres calculs (<i>GGA</i>)	6.2700 ^[7]	49.2600 ^[7]	5.0000 ^[7]
$\text{PbTe}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$	<i>GGA-PBE</i>	6.4906	39.8810	4.2738
	Autres calculs (<i>GGA</i>)	6.3600 ^[7]	46.6000 ^[7]	5.0000 ^[7]
PbTe	<i>GGA-PBE</i>	6.5721	38.9002	4.1170
	Exp	6.4620 ^[4]	39.8000 ^[4]	--
	Autres calculs	6.5650 ^[3] , 6.3800 ^[4] , 6.4200 ^[7]	38.0400 ^[4] 44.4400 ^[7]	5.0000 ^[7]

La figure III.1 représente les structures de l'alliage $PbTe_xSe_{1-x}$.

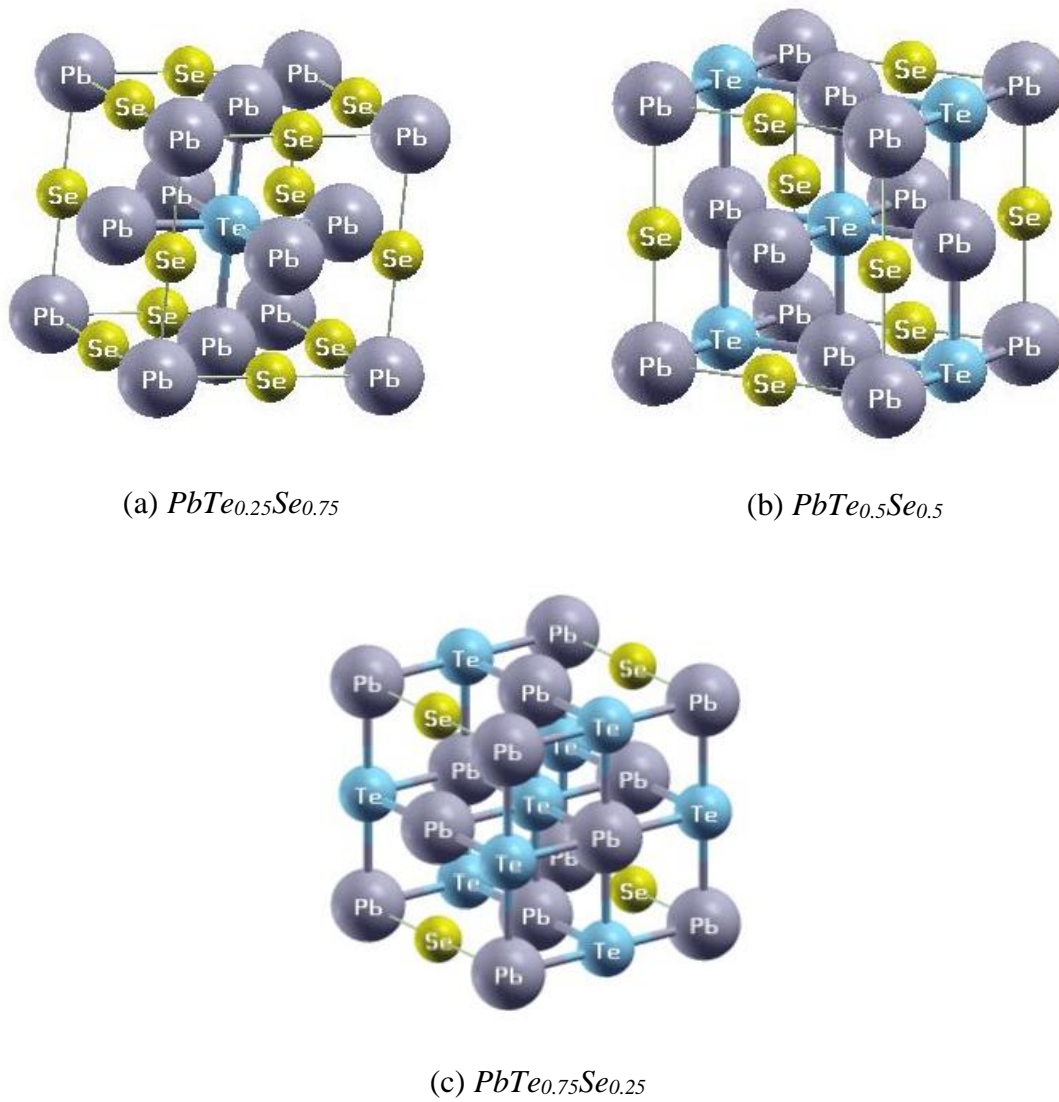


Figure III.1 : Structures cristallines de l'alliage $PbTe_xSe_{1-x}$.

On présente dans la figure III.2, la variation du paramètre de maille a_0 et du module de compression B en fonction de la concentration x .

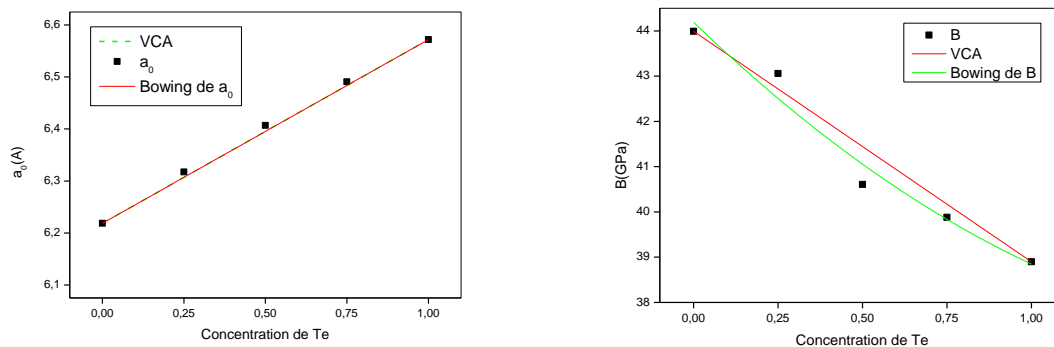


Figure III.2 : Variation du paramètre de maille a_0 ainsi que le module de compression B en fonction de la concentration x .

III.2. Propriétés électroniques

III.2.1. Structure de bandes

La structure électronique des semi-conducteurs nous permet de connaître leurs propriétés électroniques, et ce n'est que dans l'espace réciproque (espace des vecteurs d'onde \vec{k}) qu'on peut offrir une description significative aux états d'énergie des électrons.

L'évolution de l'énergie de l'électron est représentée par la courbe $E(k)$, tout en indiquant au vecteur d'onde \vec{k} une direction cristallographique bien définie dans l'espace réciproque.

Pour simplifier cette description, on considère des variations de l'énergie $E(k)$ selon les directions de haute symétrie de l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} . Pour cela, on définit une zone appelée « *Zone de Brillouin* », où on représente les états énergétiques de chaque solide.

La figure III.3, illustre la première *zone de Brillouin* d'un réseau FCC, où on indique les points de haute symétrie par les lettres Γ , X, L, W... [6]

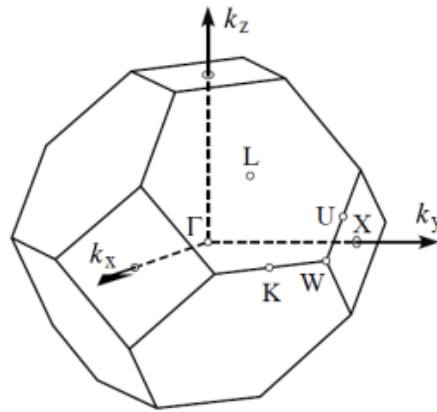


Figure III.3 : Première zone de Brillouin d'un réseau CFC. [6]

On présente dans le tableau III.2, les résultats de calcul des énergies de gap pour l'alliage $PbTe_xSe_{1-x}$, avec x variant de 0 à 1 par pas de 0.25.

Tableau III.2 : Energies des gaps pour l'alliage $PbTe_xSe_{1-x}$.

Alliage	$E_g(eV)$			Expérience
	Notre travail		Autre travail	
	<i>GGA-PBE</i>	<i>Tb-mBJ</i>	<i>GGA</i>	
<i>PbSe</i>	0.42714	0.42776	0.42300 ^[4] , 0.44400 ^[6]	0.17000 ^[6]
<i>PbTe_{0.25}Se_{0.75}</i>	0.28980	0.29056	--	--
<i>PbTe_{0.5}Se_{0.5}</i>	0.22253	0.22327	--	--
<i>PbTe_{0.75}Se_{0.25}</i>	0.19273	0.19281	--	--
<i>PbTe</i>	0.82140	0.82378	0.81900 ^[4] , 0.70000 ^[7]	0.19000 ^[7]

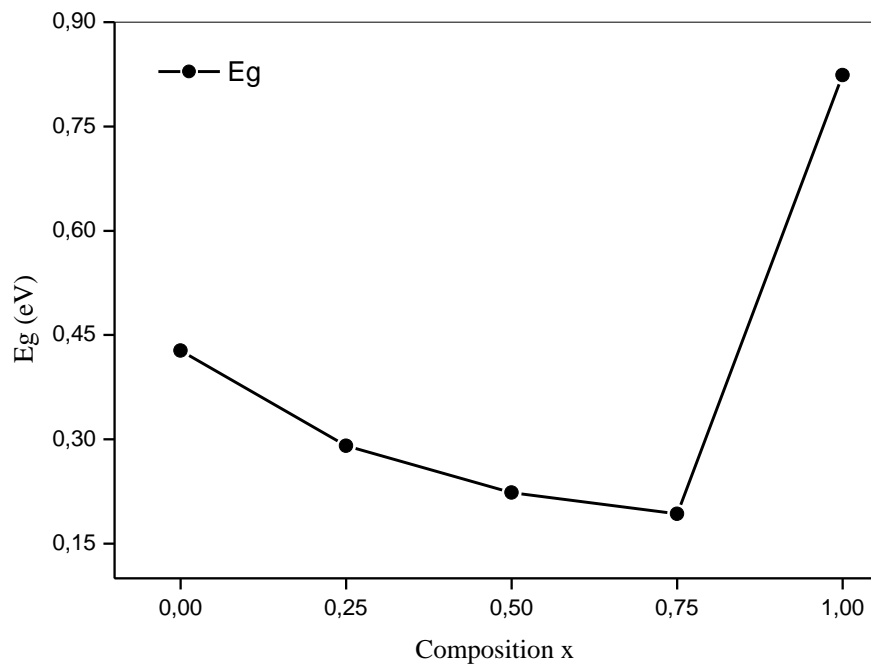


Figure III.4 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration x .

- ✓ Bowing du gap : le paramètre de courbure b représente le coefficient du terme parabolique, dans l'expression de l'énergie de la bande interdite de l'alliage, donnée par :

$$E_g^{GGA}(x) = 0.47752 - 1.52019 \cdot x + 1.79791 \cdot x^2 \quad (\text{III.3})$$

Dans ce cas, le paramètre de courbure b va être le facteur de x^2 .

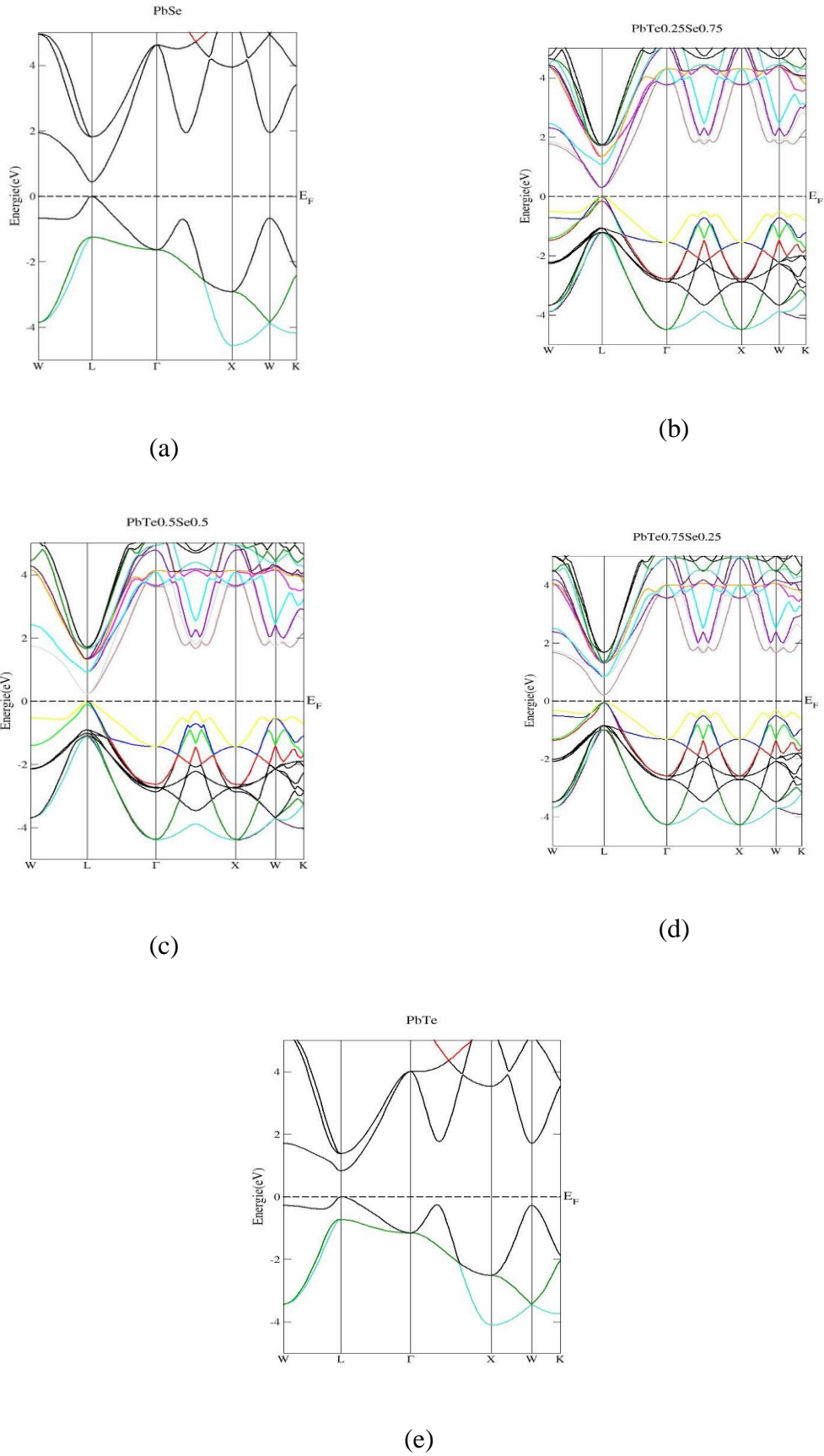
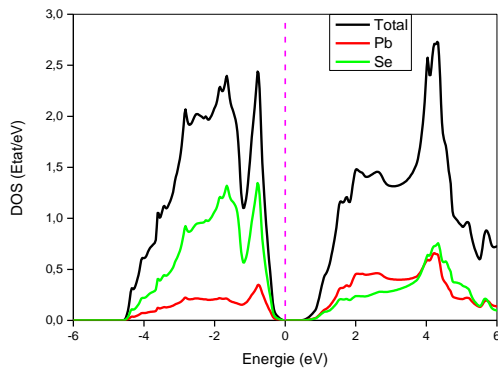
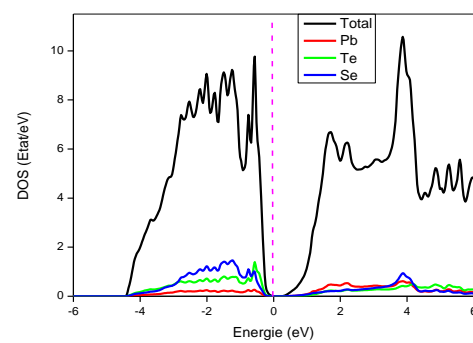
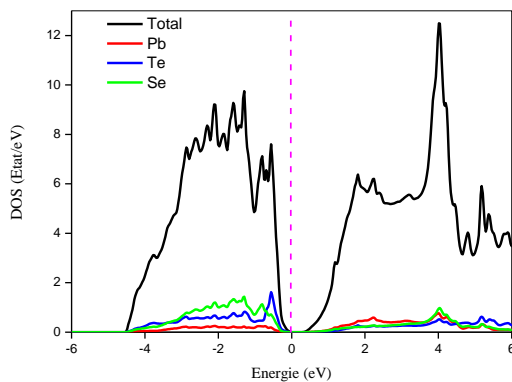
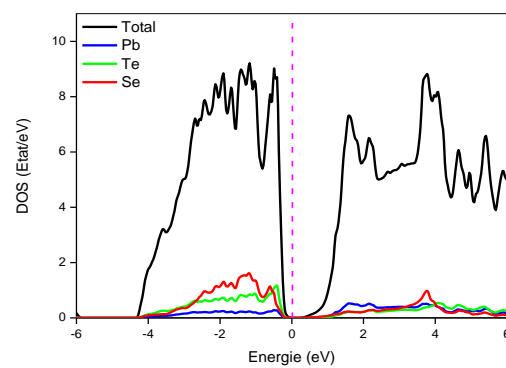


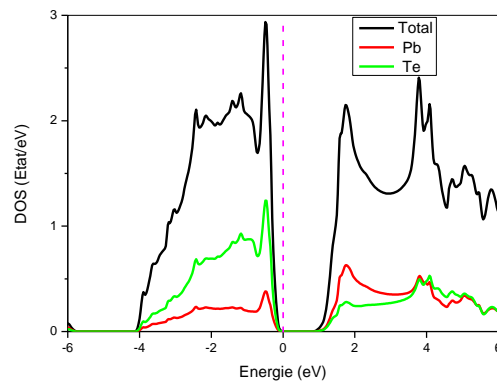
Figure III.5 : Structure de bandes de l'alliage $PbTe_xSe_{1-x}$.

III.2.2. Densité d'états *DOS*

La densité d'états électroniques (en anglais *Density Of States* notée *DOS*), mesure en physique du solide, le nombre d'états électroniques par unité d'énergie.

La figure III.6, présente une comparaison entre les structures de bandes, ainsi que la densité d'états des composés $PbTe_xSe_{1-x}$ (x variant de 0 à 1 avec un pas de 0.25).

(a) $PbSe$ (b) $PbTe_{0.25}Se_{0.75}$ (c) $PbTe_{0.5}Se_{0.5}$ (d) $PbTe_{0.75}Se_{0.25}$

(e) $PbTe$ **Figure III.6 :** *Densité d'états totale et partielle de l'alliage pour les différentes concentration de x .*

III.3 Propriétés thermoélectriques

Nous avons utilisé le code BoltzTrap [8] afin de calculer les propriétés thermoélectriques de notre matériau.

Le Tableau III.3, représente la valeur du potentiel chimique, pour lequel nous avons tracé les courbes de la variation des propriétés thermoélectriques, à une température de 200 K.

Tableau III.3 : *Potentiel chimique des composés de l'alliage $PbTe_xSe_{1-x}$ à $T=200$ K.*

Matériau	PbSe	PbTe ₂₅ Se ₇₅	PbTe ₅₀ Se ₅₀	PbTe ₇₅ Se ₂₅	PbTe
μ (Ry)	0,33219	0,33832	0,32734	0,33501	0,35694

Les valeurs du potentiel chimique choisies, ne sont pas arbitraires, mais plutôt déduites à partir d'un code python que nous avons élaboré, pour définir la valeur maximale du facteur de mérite, elles sont choisies parmi 663 valeurs.

III.3.1 Coefficient de Seebeck

Dans la figure III.7, nous présentons l'évolution du coefficient de Seebeck, appelé aussi pouvoir thermoélectrique, en fonction de la température, pour une valeur du potentiel chimique μ bien définie (voir tableau III.3).

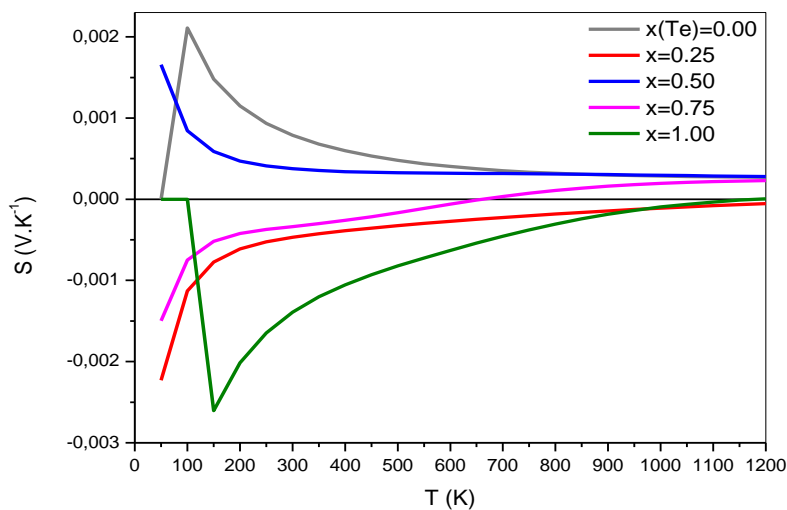


Figure III.7 : Evolution du coefficient de Seebeck pour l'alliage $PbTe_xSe_{1-x}$ en fonction de la température pour les différentes concentrations de x .

III.3.2 Conductivité électrique

Nous présentons dans la figure III.8, l'évolution de la conductivité électrique σ/τ en fonction de la température, pour un potentiel chimique constant.

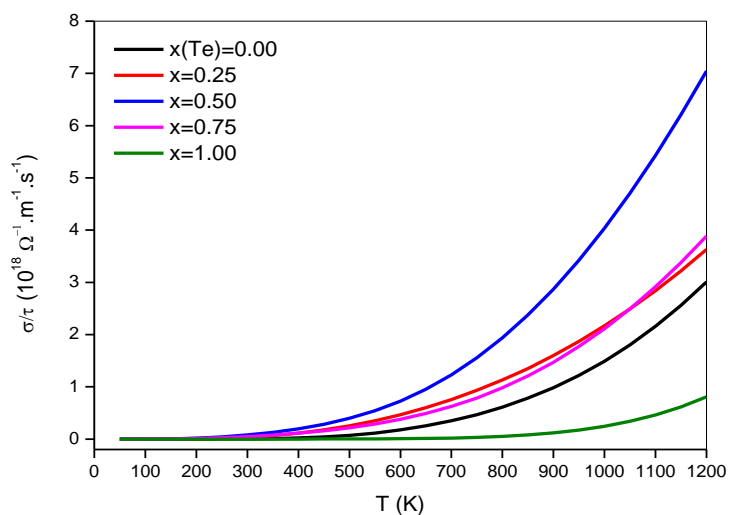


Figure III.8 : Evolution de la conductivité électrique de l'alliage $PbTe_xSe_{1-x}$ en fonction de la température pour les différentes concentrations de x .

III.3.3. Conductivité thermique

Nous présentons dans la figure III.9, l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour un potentiel chimique bien défini.

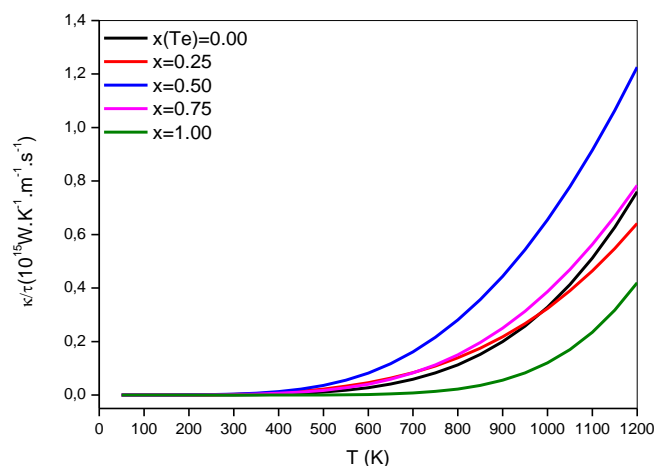


Figure III.9 : Evolution de la conductivité thermique l'alliage $\text{PbTe}_x\text{Se}_{1-x}$ en fonction de la température pour les différentes concentrations de x .

III.3.4. Facteur de puissance

Nous présentons dans la figure III.10, l'évolution du facteur de puissance en fonction de la température :

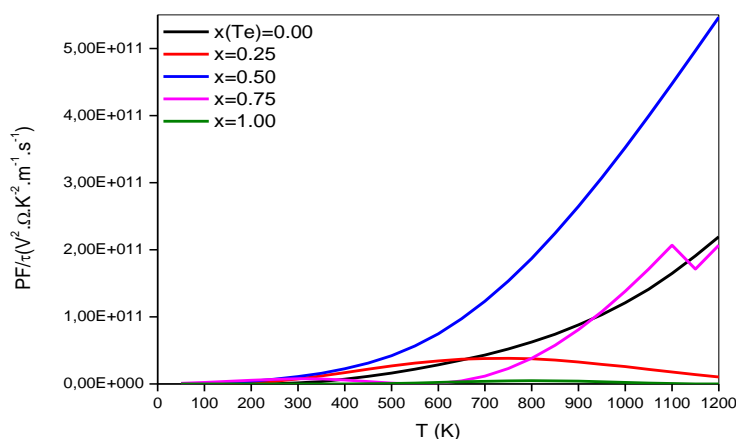


Figure III.10 : Evolution du facteur de puissance en fonction de la température de l'alliage $\text{PbTe}_x\text{Se}_{1-x}$.

III.3.5. Figure de mérite

Nous présentons dans la figure III.11, l'évolution du coefficient ZT en fonction de la température T :

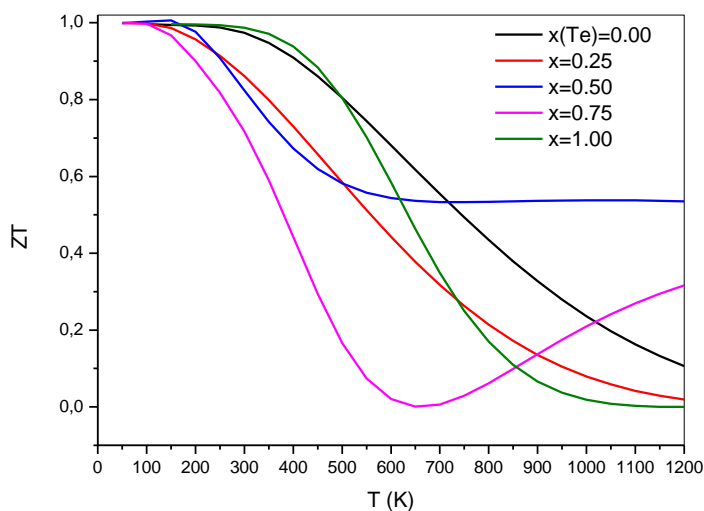


Figure III.11 : Représentation de l'évolution de la figure de mérite en fonction de la température pour l'alliage $PbTe_xSe_{1-x}$ en fonction de la température pour les différentes concentrations de x .

Pour bien comprendre notre choix du potentiel chimique, nous avons tracé la figure représentant la variation du facteur de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ pour une température $T=200$ K, comme c'est indiqué sur la figure III.12.

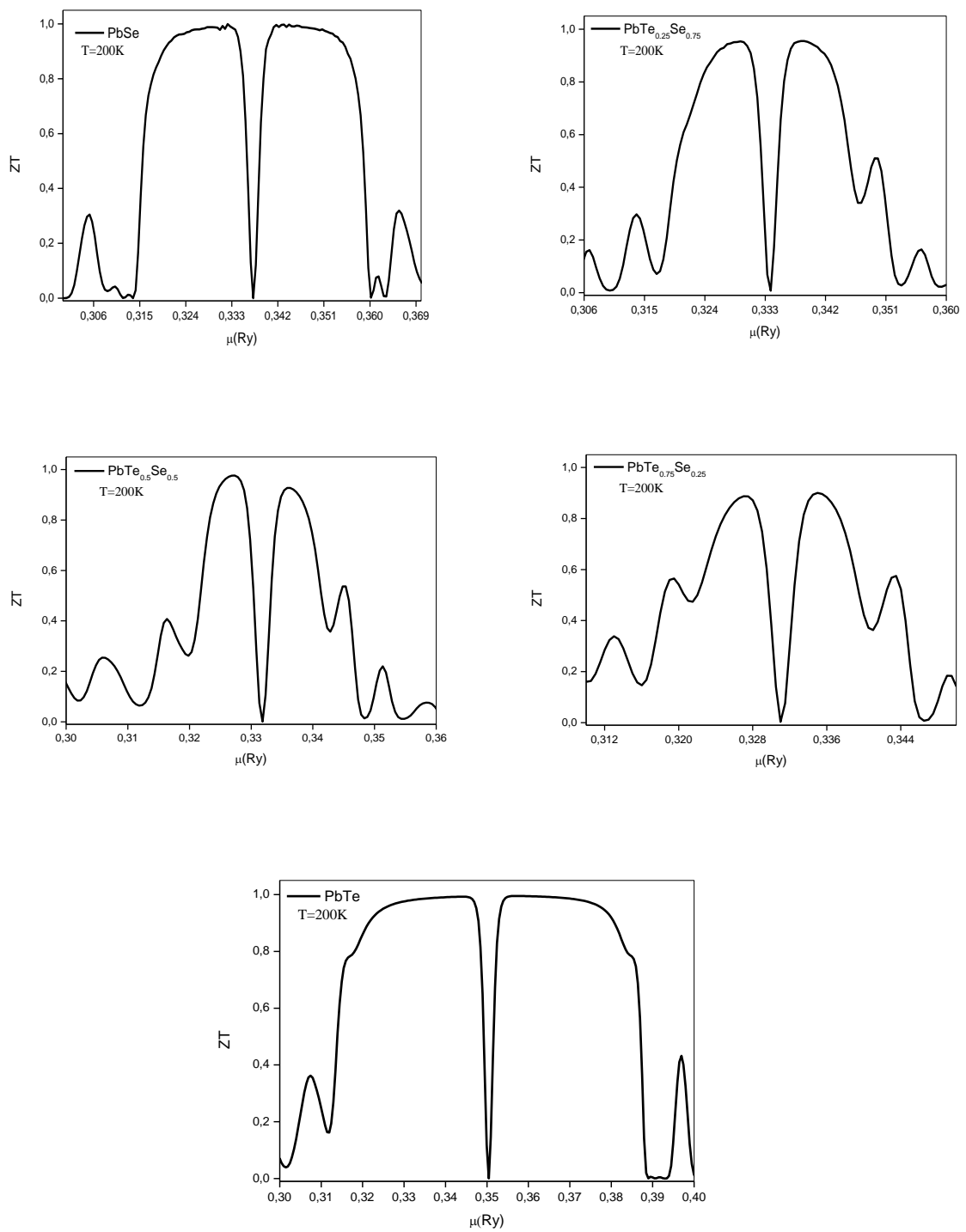


Figure III.12 : Variation du facteur de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ .

III.4 Interprétation des résultats

✓ Propriétés structurales

Le tableau III.1, résume les résultats de calcul du paramètre de maille a_0 , module de compression B , et sa première dérivée B' . Ces calculs ont été effectués à l'état d'équilibre, c'est-à-dire l'état qui correspond à la plus basse énergie.

Ensuite, nous avons utilisé l'équation de *Murnaghan* pour tracer les courbes, qui sont présentées dans la figure III.2. Cette dernière, représente l'évolution du paramètre de maille a_0 et du module de compressibilité B en fonction de la concentration x (qui varie de 0 à 1 avec un pas de 0.25) pour les composés $PbTe_xSe_{1-x}$.

Pour le paramètre de maille a_0 , nous avons obtenu un bowing de $2.2857 \cdot 10^{-4}$, on remarque que la variation suit la loi de *Vegard*, ce qui témoigne de la bonne approche de nos résultats.

En ce qui concerne le module de compression, on note un écart significatif par rapport à la dépendance linéaire à la concentration x , avec une courbure égale à 1.8552. Ceci est expliqué par le fait que l'incorporation du *Tellurure* (*Te*) dans *PbSe* diminue les valeurs du module de compression, et par conséquent diminue leur dureté.

✓ Propriétés électroniques

La structure de bandes des matériaux, nous permet de connaître leurs propriétés électroniques, leur nature, et leurs caractéristiques.

Les résultats obtenus dans le tableau III.2, pour les composés binaires, sont en accord total avec les données théoriques disponibles, or cet accord disparaît une fois les résultats comparés aux données expérimentales.

Dans la figure III.4, on remarque une variation linéaire de l'énergie de gap en fonction de la concentration x , or cette linéarité disparaît, une fois le $x=0.75$ pour le *Te*, on attribue ça à l'effet d'échange de charges. Ce qui est dû à la différence d'électronégativité entre les atomes du *Pb* (2.33), *Se* (2.55) et *Te* (2.1). Ainsi, nous avons obtenu une valeur de bowing $b=1.79791$.

On note aussi, que les résultats obtenus par la correction *Tb-mBJ*, montrent une légère amélioration, par rapport à ceux obtenus par l'approximation *GGA-PBE*.

La figure III.5, représente les structures de bandes des alliages : *PbSe*, *PbTe_{0.25}Se_{0.75}*, *PbTe_{0.5}Se_{0.5}*, *PbTe_{0.75}Se_{0.25}* et *PbTe*. On remarque que les gaps sont tous des gaps directs tels que $E_g(PbTe_xSe_{1-x}) = E_g(L-L)$.

La figure III.6, schématise les densités d'états pour différentes concentrations x , ces courbes nous ont servis à confirmer nos résultats obtenus auparavant, on peut très bien distinguer la bande interdite, et la largeur de cette bande qui nous permet de classer les alliages étudiés parmi la classe des semi-conducteurs, avec un gap compris entre 0.19281 eV pour le $PbTe_{0.75}Se_{0.25}$ et 0.82378 eV pour le $PbTe$.

✓ Propriétés thermoélectriques

Dans la figure III.7, qui représente l'évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température, on note que pour les composés $PbTe_{0.25}Se_{0.75}$, $PbTe_{0.75}Se_{0.25}$, $PbTe$, ce coefficient prend des valeurs négatives, on en déduit que ces alliages sont des semi-conducteurs de type-n, le $PbSe$ et $PbTe_{50}Se_{50}$, ayant des coefficients de Seebeck positifs, sont des semi-conducteurs de type p. On remarque que pour le type-p, le coefficient de Seebeck diminue lorsque la température augmente, contrairement au type-n, où le coefficient de Seebeck augmente lorsque la température augmente.

Dans la figure III.8, on relève que pour toute la gamme de composition des alliages, la conductivité électrique augmente exponentiellement, avec l'augmentation de la température, ce qui est bon, car les dispositifs thermoélectriques les plus performants, nécessitent une conductivité électrique suffisamment élevée pour atteindre une valeur maximale de ZT .

Dans la figure III.9, et comme pour la conductivité électrique, la conductivité thermique augmente exponentiellement lorsque la température augmente, tout en adoptant des valeurs de l'ordre de 10^{14} W/K.m.s .

On note que les conductivités thermique et électrique sont maximales, lorsque la concentration du Te , ainsi que celle du Se sont égales.

La figure de mérite ZT , qui est un paramètre, très important dans la thermoélectricité, nous permet de déterminer de manière générale, les performances thermoélectriques d'un matériau.

Dans la figure III.11, on remarque que les courbes, sont toutes décroissantes, pour toute la gamme de composition, ce paramètre sans dimension, atteint sa valeur maximale aux alentours de 1 et aux environs de 200 K , qui est une valeur assez promettante. Et donc, le domaine des applications de ce matériau est dans la gamme des températures ambiantes.

Dans la figure III.12, on voit clairement que la figure de mérite présente des valeurs maximales dans la gamme de potentiel chimique comprise entre 0.32 et 0.36 Ry .

III.5. Conclusion

Dans ce travail, nous avons effectué une étude des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques d'alliages semi-conducteurs à base de lead, tout en utilisant l'approximation *GGA-PBE*, et la correction *Tb-mBJ*, on a présenté les origines microscopiques de l'effet de courbure, et l'écart obtenu concernant le paramètre de maille, et le module de compressibilité. Nous avons également, remarqué l'amélioration apportée par la correction *Tb-mBJ*. Enfin, on a constaté, que les matériaux étudiés, sont de bons matériaux thermoélectriques, grâce à une figure de mérite qui a atteint la valeur de 1 à la température ambiante.

Références

- [1].PERDEW. J. P., K. BURKE, and M. ERNZERHOF. «Perdew, burke, and ernzerhof reply. »Physical Review Letters 80.4. 891. (1998).
- [2].F. D. MURNAGHAN, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 .5390. (1944).
- [3].LACH-HAB. M. et al. «*Electronic structure calculations of lead chalcogenides PbS, PbSe, PbTe* ». Journal of Physics and Chemistry of Solids 63.5 .833-841. (2002).
- [4].SIFI. C. «*Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages Pb (CaxS), Pb (CaxSe) et Pb (CaxTe)* ». Diss. Badji mokhtar university, (2010).
- [5]. ZAIR, A. «*Modélisation et simulation des propriétés optoélectroniques d'alliage à base de nitrures* ». Diss. Université de tlemcen (2020).
- [6].KACIMI, S., et al. «*Ab initio study of cubic PbS_xSe_{1-x} alloys* ». Journal of alloys and compounds 462.1-2 .135-141. (2008).
- [7].MURTAZA, G., et al. «*Structural and optoelectronic properties of PbS_xSe_{1-x}, PbS_xTe_{1-x} and PbSe_xTe_{1-x} via first-principles calculations*». Computational materials science 83 .496-503. (2014).
- [8].MADSEN, G. K. H, et al. «*BoltzTrap. A code for calculating band-structure dependent quantities* ». Computer Physics Communications 175.1 : 67-71, (2006).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail a porté sur une étude numérique des propriétés thermoélectriques d'un alliage semi-conducteur ternaire à base de Lead.

Le mémoire a été divisé en deux parties dépendantes, la première est théorique, où nous avons effectué une étude bibliographique, elle traite deux domaines à savoir des généralités sur les semi-conducteurs, et des notions sur la thermoélectricité. Le premier chapitre met l'accent sur les différentes propriétés concernant les matériaux semi-conducteurs, et dans le deuxième nous avons abordé les trois effets thermoélectriques, ainsi que les propriétés fondamentales des matériaux thermoélectriques.

Dans la deuxième partie, qui a été consacrée à l'étude numérique, nous avons fait un calcul, sur des matériaux à base de Lead ayant la forme $PbTe_xSe_{1-x}$ en utilisant le code *WIEN2k*, des propriétés structurales, d'où il a été nécessaire de déterminer, le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B , et sa dérivée B' . Tout en utilisant la méthode PBE-GGA. On a noté que la variation du paramètre de maille, ainsi que le module de compressibilité, est presque linéaire, avec un certain effet de courbure, ce qui est en accord avec la loi de Vegard.

Concernant les propriétés électroniques, les valeurs des énergies des gaps sont acceptables en les comparant à d'autres résultats, et nous avons pu obtenir de meilleurs résultats, en utilisant la correction Tb-mBJ, avec un gap légèrement plus grand.

Le calcul des propriétés thermoélectriques a été effectué grâce au code *BoltzTrap*, ça nous a permis d'obtenir des résultats, qui ont montré que l'alliage étudié, fait un bon sujet d'application dans le domaine de la thermoélectricité, grâce aux valeurs de la figure de mérite obtenus (aux alentours de 1), cette application est meilleure dans la gamme des températures ambiantes, où la variation du coefficient ZT a été maximale.

On déduit, que le matériau étudié, ouvre de nouvelles portes, et de nouvelles perspectives pour les chercheurs dans le domaine de la thermoélectricité. Une étude plus approfondie, et en utilisant d'autres approximations, fera un bon sujet de recherche.

On peut, même substituer l'un des composants de l'alliage, par un autre qui se situe dans la même colonne (colonne VI du tableau périodique), et comparer les résultats ainsi obtenus.

Enfin, ce travail, a été le début d'un long chemin, qui mérite d'être bien approfondie, et exploité, notamment :

- ❖ Effectuer les mêmes calculs, tout en changeant l'un des composants de l'alliage par un autre, et faire une étude comparative.
- ❖ Reprendre les mêmes composés, et étudier d'autres propriétés physiques, tels que les propriétés thermodynamiques, élastiques et optiques.
- ❖ Faire une interprétation selon la variation des propriétés thermoélectriques en fonction du potentiel chimique.

Résumé

Depuis l'évènement, voici une quarantaine d'années d'ordinateurs puissants, les méthodes numériques remplacent de plus en plus les méthodes analytiques. Il nous est désormais possible de calculer avec précision les propriétés électroniques et structurales des solides à partir du premier principe du calcul quantique. Le développement dans les simulations informatiques a favorisé d'intéressantes études dans le domaine de la matière condensée, car maintenant, il est possible d'expliquer et de prévoir les propriétés des solides dont les expérimentations étaient impossibles avant.

Dans ce travail, nous avons abordé en premier temps, une étude bibliographique pour bien se situer dans le domaine des semi-conducteurs, puis en second temps, nous avons effectué une étude numérique des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques. Pour contribuer à une meilleure compréhension des propriétés thermoélectriques des semi-conducteurs, et enfin nous avons fait une application sur les matériaux ternaires à base de Lead pour bien montrer l'efficacité de ce travail, nous l'avons comparé à d'autres résultats.

Mots clés : DFT-Simulation numérique-Semi-conducteur II-IV- Propriétés thermoélectriques-Lead.

Abstract

Since the event, some forty years ago of powerful computers, numerical methods are increasingly replacing analytical methods. It is now possible for us to calculate with precision the electronic and structural properties of solids from the first principle of quantum calculation. The development in computer simulations has favored interesting studies in the field of condensed matter, because now it is possible to explain and predict the properties of solids whose experiments were impossible before.

In this work, we approached in first time, a bibliographical study to be well located in the field of the semiconductors, then in the second time, we carried out a numerical study of the structural, electronic and thermoelectric properties. To contribute to a better understanding of the thermoelectric properties of semiconductors in general, and finally we made an application on ternary materials based on Lead to clearly show the effectiveness of this work, we compared it to other results.

Keywords: DFT-Digital simulation-Semiconductor II-IV-Thermoelectric properties-Lead

المخلص

قبل أربعين عامًا تقريبًا من استخدام أجهزة الكمبيوتر القوية ، أصبحت الأساليب العددية تحل بشكل متزايد محل الأساليب التحليلية. أصبح من الممكن الآن لنا أن نحسب بدقة الخصائص الإلكترونية والهيكلية للمواد الصلبة من المبدأ الأول لحساب الكم. أدى التطور في محاكاة الكمبيوتر إلى تفضيل دراسات مثيرة للاهتمام في مجال المادة المكثفة ، لأنه من الممكن الآن شرح خصائص المواد الصلبة والتنبؤ بها والتي كانت تجاربها مستحيلة من قبل .

في هذا العمل، قمنا في المرة الأولى بدراسة ببيوغرافية لتموقع جيد في مجال أشباه الموصلات ، ثم في الخطوة الثانية ، أجرينا دراسة عددية للخصائص الهيكلية والإلكترونية والكهروحرارية. للمساهمة في فهم أفضل للخصائص الكهروحرارية لأشباه الموصلات بشكل عام ، وأخيراً قمنا بتطبيق على المواد الثلاثية استنادًا إلى الرصاص لنوضح بوضوح فعالية هذا العمل ، قمنا بمقارنته بالنتائج الأخرى.

الكلمات الرئيسية

DFT- أشباه الموصلات – المحاكاة العددية VI-II- الخصائص الكهروحرارية-الرصاص