



**HAL**  
open science

# Optimisation par inclusion, alliage et dopage des matériaux thermoélectriques d'intérêt - application des méthodes ab initio et de dynamique moléculaire

Lantao Yu

► **To cite this version:**

Lantao Yu. Optimisation par inclusion, alliage et dopage des matériaux thermoélectriques d'intérêt - application des méthodes ab initio et de dynamique moléculaire. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT: 2018SACLS056 . tel-01865835

**HAL Id: tel-01865835**

**<https://theses.hal.science/tel-01865835v1>**

Submitted on 2 Sep 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ  
PARIS-SACLAY**

préparée à l'Université Paris-Sud

ÉCOLE DOCTORALE N°579

Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences.

Spécialité : Thermique

Présentée par

**Lantao YU**

**Optimisation par inclusion, alliage et dopage des  
matériaux thermoélectriques d'intérêt - application  
des méthodes ab initio et de dynamique moléculaire**

**Thèse soutenue à Orsay, le 8 mars 2018.**

**Composition du jury :**

P. Dollfus	Directeur de Recherche CNRS	C2N	Univ. Paris Saclay	Président
K. Termentzidis	Chargé de Recherche CNRS	CETHIL	INSA de Lyon	Rapporteur
L. Chaput	Maître de Conférences HDR	LEMETA	Univ. de Lorraine	Rapporteur
R. D'Agosta	Professeur	Ikerbasque	Univ. del País Vasco	Examineur
J. Amrit	Maître de Conférences HDR	LIMSI	Univ. Paris-Sud	Directeur de thèse
S. Volz	Directeur de Recherche CNRS	EM2C	CentraleSupélec	Co-directeur de thèse

Laboratoire d'Informatique pour la Mécanique et les Sciences de l'Ingénieur  
CNRS, Université Paris-Sud



# Remerciements

La recherche présentée dans ce mémoire se trouve dans le domaine de l'énergie. Le lien entre l'énergie potentielle et cinétique au niveau atomique et la conversion thermoélectrique est bien étudié. De l'autre côté, je pense, dans le monde mental, il existe aussi de l'énergie qui nourrit notre esprit. Grâce à ce genre d'énergie, nous sommes solides pour voir et sentir, pour comprendre et apprendre, voire pour vivre et mourir.

Je tiens donc remercier d'abord à mes parents, Chunquan et Ying. Leurs supports sans condition sont éternellement ma source essentielle d'énergie. C'est leur encouragement qui m'a permis de commencer cette aventure magnifique dans ce pays étranger. La distance géographique ne nous éloigne jamais.

Merci à ma copine, Xinyu, son accompagnement a largement enrichi ma vie en France. Elle est toujours la personne qui me comprend le mieux et qui m'encourage le plus. Les jours que nous avons passés ensemble composent une partie irremplaçable de ma mémoire.

Je voudrais aussi exprimer mes sincères remerciements à mon directeur et co-directeur de thèse, Dr. Jay Amrit et Dr. Sebastian Volz. C'est eux qui me fournissent dès le début de la thèse l'énergie cinétique pour avancer.

Jay est un chercheur excellent. Je prendrais toujours exemple sur lui. Il m'influence avec son attitude rigoureuse et prudente envers la recherche scientifique. Il m'entoure avec la tendresse dans la vie quotidienne. Il est non seulement un encadrant de ma recherche, mais aussi un guide de ma vie.

Je suis aussi très heureux d'avoir Sebastian comme mon co-encadrant. Sa vue unique et perspicace sur la recherche scientifique élargi la perspective de mes études.

Les mots ne sont pas suffisants pour manifester ma gratitude vers mes directeurs Dr. Amrit et Dr. Volz.

Je voudrais remercier à Dr. D'Agosta et Dr. Chaput pour leurs conseils sur la

méthode de simulations. Merci aux membres de l'équipe, Dr. Shiyun Xiong, Dr. Haoxue Han, Yunhui Wu, Wassim Kassem, pour les discussions utiles.

Pendant la mise-en-forme en LaTeX, M. Jiatai Feng m'a offert son support. Je voudrais également lui remercier.

Je me permets de finir mes remerciements en disant merci à Jingtong Dou et Wenying Wang, pour leurs encouragements pendant la fin de la rédaction de ce mémoire.

La réalisation de cette thèse sera impossible sans les personnes mentionnées précédemment. Mes plus sincères remerciements pour vous tous.

# Abstract

Thermoelectricity is considered a promising source of energy since it is able to directly convert heat into electricity. This makes it possible to recover dissipated heat without causing pollution. However, large-scale applicative options are still under restriction because of the dim thermoelectric conversion yield. Therefore, numerous research works are dedicated to improving thermoelectric performance of different materials, which is characterized by the dimensionless figure of merit  $ZT$ . A favourable  $ZT$  includes simultaneously a satisfying Seebeck coefficient, a high electrical conductivity and a low thermal conductivity.

To seek a suitable material with a better thermoelectric performance is the objective of our analyses. With doping technics, different elements can be added into semi-conductors within different concentrations. The charge density could be thus modified in order to change thermoelectric properties. Due to hurdles related to materials synthesis, numerical simulations based on different methods, such as density functional theory (DFT), molecular dynamics (MD), are then implemented to estimate the most promising improvement approach.

During this thesis, thermoelectric properties of several materials are investigated for applications in different situations, i.e. CsSnI<sub>3</sub> as a potential candidate with its high electronic conductivity, ZnO as a transparent thermoelectric material, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> as a traditional material with further improvements and cellulose as future organic semi-conductor.

As DFT concerns only properties of electrons (Seebeck coefficient, electronic conductivity, thermal conductivity due to electrons), lattice thermal conductivity is not included herein. Therefore, DFT with finite displacement and MD are used as a complementary method to establish thermal conductivity due to phonons. In this way, this thesis is divided into two parts.

In the first part, theoretical backgrounds of DFT are introduced starting with Schrödinger equation. Results of classical DFT simulations are presented afterwards. By using atomic positions from experimental measurements, we launched cristal structure relaxation to ensure that every atom in the system is at its equilibrium position. Electronic band structures are also calculated to vali-

date calculation configurations (cutoff energy, convergence conditions, etc.). A full mapping of Eigenvalues in reciprocal space is realised and thermoelectric properties are calculated by solving Boltzmann transport equations.

In the second part, basic theories of phonons are mentioned, followed by introductions of DFT with finite displacements and MD methods. We implemented MD simulations to study the influence of aluminium doping on lattice thermal conductivity for ZnO. We also used DFT with finite displacement method to study lattice thermal conductivity variation of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  alloy.

# Résumé

La thermoélectricité est considérée comme une source prometteuse de l'énergie puisqu'elle est capable de convertir directement la chaleur en électricité. Ceci permet de récupérer la chaleur dissipée sans causer de la pollution. Cependant, les options applicatives à grande échelle sont encore en restriction en raison du faible rendement de conversion thermoélectrique. Par conséquent, de nombreux travaux de recherche sont consacrés à l'amélioration de la performance thermoélectrique de différents matériaux, qui est caractérisée par la figure de mérite  $ZT$ . Un  $ZT$  favorable comprend simultanément un coefficient Seebeck satisfaisant, une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique.

Rechercher un matériau approprié avec une meilleure performance thermoélectrique est l'objectif de nos analyses. Avec les techniques de dopage, différents éléments peuvent être ajoutés dans des semi-conducteurs à différentes concentrations. La densité de charge pourrait ainsi être modifiée pour améliorer les propriétés thermoélectriques. En raison des obstacles liés à la synthèse des matériaux, des simulations numériques basées sur différentes méthodes, telles que la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), la dynamique moléculaire (DM), sont ensuite mises en œuvre pour estimer l'approche d'amélioration la plus prometteuse.

Au cours de cette thèse, les propriétés thermoélectriques de plusieurs matériaux sont étudiées pour des applications dans différentes situations, à savoir  $\text{CsSnI}_3$  comme un candidat potentiel avec sa haute conductivité électronique,  $\text{ZnO}$  comme un matériau thermoélectrique transparent,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  comme un traditionnel matériau avec d'autres améliorations et la cellulose comme futur semi-conducteur organique.

Comme la DFT ne concerne que les propriétés des électrons (coefficient de Seebeck, conductivité électronique, conductivité thermique due aux électrons), la conductivité thermique du réseau n'est pas incluse ici. Par conséquent, DFT avec des déplacements finis et DM sont utilisés comme méthode complémentaire pour établir la conductivité thermique due aux phonons. De cette façon, cette thèse est divisée en deux parties.

Dans la première partie, des contextes théoriques de DFT sont introduits à partir de l'équation de Schrödinger. Les résultats des simulations DFT classiques sont présentés par la suite. En utilisant des positions atomiques issues de mesures expérimentales, nous avons lancé la relaxation de la structure cristalline pour assurer que chaque atome dans le système est à sa position d'équilibre. Les structures de bande d'énergie électronique sont également calculées pour valider les configurations de calcul (énergie de coupure, conditions de convergence, etc.). Une cartographie complète des valeurs propres dans l'espace réciproque est faite et les propriétés thermoélectriques sont calculées en résolvant les équations de transport de Boltzmann.

Dans la deuxième partie, les théories de base des phonons sont mentionnées, suivies des introductions des méthodes en DFT avec des déplacements finis et en DM. Nous avons mis en œuvre des simulations DM pour étudier l'influence du dopage à l'aluminium sur la conductivité thermique du réseau pour ZnO. Nous avons également utilisé la méthode en DFT avec des déplacements finis pour étudier la variation de la conductivité thermique de l'alliage  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ .

# Table des matières

<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Résumé</b>	<b>vii</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>xvii</b>
<b>1 Présentation générale de la thermoélectricité</b>	<b>1</b>
1.1 Effets thermoélectrique . . . . .	2
1.2 Critères de sélection de matériaux thermoélectriques . . . . .	7
1.3 Matériaux utilisés . . . . .	15
<b>I Propriétés électroniques</b>	<b>19</b>
<b>2 Base théorique de DFT</b>	<b>21</b>
2.1 Équation de Schrödinger . . . . .	22
2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	23
2.3 Principe variationnel . . . . .	23
2.4 Fonctions d'onde approximatives . . . . .	24
2.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	26
2.6 Méthodologie du calcul des propriétés électroniques . . . . .	33
<b>3 Optimisation des propriétés thermoélectriques</b>	<b>35</b>
3.1 Introduction . . . . .	35
3.2 Les pérovskites : pertinence de $\text{CsSnX}_3$ comme matériau thermoélectrique . . . . .	35
3.3 Les oxydes : optimisation du dopage de l'Oxyde de Zinc pour un thermoélectrique transparent . . . . .	43
3.4 Les chalcogénures de Bismuth : cas des alliages de tellure et de sélénium . . . . .	48
3.5 Les matériaux organiques : rendre la cellulose semi-conductrice . . . . .	55
3.6 Conclusion de la partie . . . . .	59

<b>II</b>	<b>Calculs de la conductivité thermique due aux phonons</b>	<b>61</b>
<b>4</b>	<b>Théorie des phonons</b>	<b>63</b>
4.1	Base théorique de la notion de phonon . . . . .	64
4.2	Dynamique moléculaire classique . . . . .	69
4.3	Théorie de la fonctionnelle de densité pour les phonons . . . . .	79
<b>5</b>	<b>Résultats en DM et en DFT phonon</b>	<b>83</b>
5.1	Dynamique Moléculaire pour la conduction thermique phononique : cas de ZnO dopé Al . . . . .	83
5.2	Résultats pour le composé $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ en DFT-phonon . . . . .	87
5.3	Conclusion . . . . .	94
	<b>Conclusion</b>	<b>95</b>
	<b>References</b>	<b>102</b>
	<b>Index</b>	<b>103</b>

# Liste des tableaux

3.1	Coordonnées atomiques de CsSnI <sub>3</sub> aux phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ . La multiplicité, la lettre Wyckoff et la symétrie du site sont données dans la colonne de position. . . . .	37
3.2	Variation des paramètres de maille des matériaux. La structure des phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ sont respectivement cubique, tétragonale et orthorhombique. . . . .	38
3.3	Comparaison entre les valeurs de gap pour CsSnX <sub>3</sub> (X=Br, Cl, I) aux différentes phases avec celles issues de la littérature. Les références des autres calculs sont listées au dessous : (a) L. Huang and W. R. L. Lambrecht LDA pseudo potential plane-wave method (b) J. Chabot, M. Côté and J. Brière GGA pseudo potential plane-wave method (c) K. Shum et al. (d) S. J. Clark, C. D. Flint and J. D. Donaldson (e) A. S. Voloshinovskii, S. V. Myagkota, N. S. Pidzyrilo and M. V. Tokarivskii . . . . .	39
3.4	Structure cristalline de l'oxyde de Zinc. . . . .	43
3.5	Coordonnées des atomes dans la maille primitive trigonale de paramètre de maille $a = 10,45 \text{ \AA}$ et d'angle rhomboédrique $\alpha = 24^{\circ}8'$ . . . . .	49
3.6	Comparaison des variations des paramètres de maille entre l'approche LDA & GGA respectivement avec les mesures expérimentales. Les pourcentages entre parenthèses correspondent à l'évolution sur les résultats expérimentaux. L'angle monoclinique correspond à l'angle entre les axes $a$ et $b$ . . . . .	57
4.1	Paramètres pour le potentiel basé sur le modèle PCRM issu de l'article de Wang et al (2014). Les constantes $C$ concernant l'élément Zn sont nulles, la fonction de l'énergie devient donc purement exponentielle. . . . .	74

5.1	Comparaison des configurations des calculs. Pour estimer la fiabilité des calculs, les paramètres principaux sont comparés, ecut est l'énergie de coupure pour les fonctions d'onde, la MK grille de la troisième colonne et de la sixième colonne sont respectivement fixées pour la relaxation de la structure et pour le calcul de la force provoquée par le déplacement atomique, $f_{max}$ correspond à la tolérance de la force maximale pour la relaxation, la taille de super-réseau est décrite par le nombre de maille élémentaire le long de l'axe $x$ , $y$ et $z$ . . . . .	92
-----	--	----

# Table des figures

1.1	Schéma démonstratif de l'effet Seebeck. La différence de température est indiquée dans le schéma par deux points de couleurs différentes. La température au point rouge est supérieure à celle du point bleu. . . . .	4
1.2	Schéma démonstratif de l'effet Seebeck. L'absorption de chaleur au point bleu produit une descente de température, tandis que la température au point rouge augmente. Ces perte et absorption de chaleur avec le milieu extérieur sont provoqué par le courant $I$ . . . . .	6
1.3	Schéma démonstratif de l'effet Thomson. Le courant électrique et le gradient de température apparaissent simultanément dans le matériau. L'absorption et le dégagement de chaleur sont marqués respectivement par les couleurs bleue et rouge. . . . .	6
1.4	Schéma démonstratif d'un module conventionnel pour l'application thermoélectrique. Les semi-conducteurs du type-p et du type-n sont reliés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Les trous et les électrons sont simultanément porteurs de chaleur et de charge. Un courant électrique circulant comme marqué dans le schéma produit un flux thermique du bas vers le haut. . . . .	8
1.5	Correspondance entre le facteur de mérite $ZT$ et l'efficacité de conversion énergétique. La température du côté froid est fixée à 300K. Les courbes sont tracées pour des températures du côté chaud différentes . . . . .	11
1.6	Relation des propriétés thermoélectriques principales en fonction de la densité de charge. Une variation qualitative est décrite pour montrer la nécessité d'un compromis entre ces propriétés différentes. La conductivité thermique converge vers une constante pour une densité de charge faible correspondant à la conductivité thermique du réseau. . . . .	14

2.1	Schéma illustrant les relations entre les notions principales de la théorie de la fonctionnelle de densité. La densité électronique est définie par la fonction d'onde à l'état fondamental. Selon le premier théorème de H-K, le potentiel externe $V_{ext}$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(r)$ . En introduisant l'opérateur Hamiltonien, l'équation de Schrödinger décrit la fonction d'onde. Et le calcul de la fonction d'onde de l'état fondamental se transforme en la minimisation de l'énergie, en appliquant le principe variationnel. . . . .	28
2.2	Algorithme de la méthode itérative pour le calcul de la densité électronique. Puisque le potentiel efficace est une fonctionnelle unique de la densité électronique, il peut être établi à partir d'une densité électronique initiale. La fonction d'onde correspondante est ensuite calculée afin d'estimer une nouvelle densité électronique. Si ces deux densités électroniques satisfont la condition de convergence, l'itération est finie ; sinon, le potentiel efficace est calculé à nouveau pour continuer cette boucle. . . . .	32
2.3	Procédure complète des calculs. Les positions atomiques issues des résultats expérimentaux sont prises comme valeurs initiales pour lancer les calculs en DFT. Une relaxation de la structure est réalisée comme première étape, afin d'assurer que chaque atome soit à sa position d'équilibre. La structure de bande des niveaux énergétiques électroniques est ensuite calculée pour servir également à une validation pour les calculs suivants. Une cartographie complète des valeurs propres du système électronique est ensuite réalisée pour établir les propriétés thermoélectriques dans le cadre du code <i>BoltzTrap</i> , en utilisant l'équation de Boltzmann. . . . .	34
3.1	Structure cristalline de $\text{CsSnI}_3$ sous les trois phases principales, où les phases $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ sont respectivement cubique, tetragonale et orthorhombique. Cs atomes, bleus ; Sn atomes, jaunes ; I atomes, rouges. . . . .	36
3.2	Bandes de l'énergie électronique de $\text{CsSnI}_3-\alpha$ (en haut à gauche), $\text{CsSnBr}_3-\alpha$ (en haut à droite) et $\text{CsSnCl}_3-\alpha$ (en bas). . . . .	40
3.3	Bandes de l'énergie électronique de $\text{CsSnI}_3$ à la phase $\alpha$ (à gauche), $\beta$ (en haut à droite) et $\gamma$ (en bas à droite) . . . . .	41
3.4	Evolution du maximum de la valeur de $ZT$ pour $\text{CsSnI}_3$ (en haut), $\text{CsSnBr}_3$ (en bas à gauche) et $\text{CsSnCl}_3$ (en bas à droite) en fonction de la température. Les champs de stabilité correspondant à chaque phase sont aussi indiqués dans la figure par des intervalles de température. . . . .	42
3.5	Structure wurtzite de $\text{ZnO}$ . Le prisme formé par les lignes noires épaisses est la maille élémentaire. . . . .	44

3.6	Bandes d'énergie du pur ZnO et de ZnO avec 4% d'Al. Le gap est marqué par les deux lignes horizontales rouges et sa valeur est indiquée. Les bandes de conduction sont décalées vers le haut de 2,7 eV pour corriger la sous-estimation de la valeur du gap par DFT, de même pour les valeurs propres au-dessus du niveau de Fermi dans la cartographie complète. . . . .	46
3.7	Bande de l'énergie pour le super-réseau de $2 \times 2 \times 2$ mailles élémentaires. La figure de gauche correspond au ZnO pur, celle de droite correspond au ZnO avec une lacune d'un atome d'oxygène, soit 6,25%. La bande de conduction de ZnO parfait est décalées de 3 eV pour que le bas de la bande de conduction se situe au même niveau d'énergie que celle de l'expérience. De même pour la bande de conduction de ZnO avec lacune. . . . .	47
3.8	Facteur de puissance de ZnO avec 1%-4% d'aluminium en fonction de la température . . . . .	47
3.9	Structure cristalline de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (gauche) et sa première zone de Brillouin (droite). Les atomes de Bi et de Te sont respectivement en couleur verte et violette. Les points de symétrie utilisés pour tracer la structure de bande sont $P$ , $\Gamma$ , $Z$ , $F$ et $L$ . La dénomination peut être différente. Le point $P$ marqué dans la figure est aussi nommé $U$ dans la littérature. . . . .	50
3.10	Structure de bande pour $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ sans l'interaction spin-orbite (à gauche) et avec l'interaction spin-orbite (à droite). Le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont soulignés par deux lignes droites en rouge avec l'indication de la valeur de gap. . . . .	51
3.11	Structures de bande pour $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (en haut), pour $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ (en bas à gauche) et pour $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,2}\text{Se}_{0,8}$ (en bas à droite). . . . .	53
3.12	Comparaison des facteurs de mérite $ZT$ , coefficients Seebeck et conductivités électriques en fonction de la température entre $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,2}\text{Se}_{0,8}$ . Il faut noter que la conductivité thermique consiste en deux contributions, l'une provenant des électrons et l'autre des phonons. L'étude réalisée dans cette partie ne concerne que celle des électrons. Le facteur de mérite $ZT$ calculé ici est donc un maximum en comparaison au $ZT$ réel car la conductivité due aux phonons est annulée. . . . .	54
3.13	Structure cristalline de la cellulose. Les quatre schémas correspondent respectivement à la maille primitive, la chaîne formée par des liaisons covalentes, la couche atomique (vue de dessus) et la cellulose massive (vue de face). Les atomes de carbone sont en couleur jaune, les atomes d'oxygène sont rouges et les atomes d'hydrogène sont bleus. . . . .	56

3.14	Structure de bande et le premier zone de Brillouin pour cellulose I- $\beta$ . Le parcours appliqué pour projeter la structure de bande est marqué en noire dans le schéma du premier zone de Brillouin. . .	58
4.1	Modèle masse-ressort mono-dimensionnel pour décrire les modes de phonon . . . . .	64
4.2	Relation de dispersion pour la chaîne linéaire diatomique. La branche en couleur verte est la branche acoustique. La courbe rouge figure la branche optique. . . . .	66
5.1	Schéma illustrant le système les conditions de simulation en NEMD. De l'énergie est ajoutée et soustraite dans les zones de thermostat pour créer le gradient de température. . . . .	85
5.2	Profil de température pour un système de $5 \times 5 \times 18$ mailles élémentaires. La différence de température entre les deux réservoirs permet d'établir le gradient de température. Le flux introduit pour générer ce profil de température est ensuite utilisé pour déterminer la conductivité thermique. . . . .	86
5.3	Relation entre l'inverse de la taille du système et l'inverse de la conductivité thermique. Cette méthode graphique a pour but d'estimer la limite lorsque l'inverse de la longueur tend vers 0. Chaque point bleu dans la figure correspond à une longueur différente de la boîte de simulation ( $5 \times 5 \times 18$ , $5 \times 5 \times 24$ , $5 \times 5 \times 30$ ). . . . .	88
5.4	Conductivité thermique du cristal de ZnO calculée aux différents taux de dopage en aluminium (1-4%). . . . .	89
5.5	Comparaison des dispersions de phonon pour $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . La figure à gauche est calculée par S. LI et al. et celle de droite est notre résultat. Les deux dispersions sont tracées suivant les mêmes parcours de projection. Les deux dispersions sont calculées en prenant en compte le SOC. . . . .	91
5.6	Dispersion de phonons pour $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , calculée par B. Wang montrant l'influence du couplage spin-orbit (SOC), les deux schémas sont superposés. . . . .	93

# Nomenclature

The following file gives the nomenclature :

## Latin Characters :

$S$	coefficient de Seebeck	$F[\rho]$	fonctionnelle universelle concernant seulement des électrons
$ZT$	facteur de mérite	$T[\rho]$	fonctionnelle d'énergie cinétique électronique
$P$	puissance thermique	$T_{ee}[\rho]$	interaction électrons-électrons
$I$	densité courant	$V_{eff}$	potentiel efficace
$Q$	flux thermique	$E_{xc}$	énergie d'échange-corrélation
$W_e$	puissance électrique	$U_h$	énergie potentielle harmonique
$R$	résistance électrique	$u$	déplacement atomique
$m^*$	masse effective	$b_{k,s}^\dagger$	création d'une excitation
$C_V$	capacité calorifique volumique	$b_{k,s}$	annihilation d'une excitation
$k_B$	constante de Boltzmann	$n_{k,s}$	fonction de distribution des phonons
$h$	constante de Planck	$c_s(k)$	vélocité de groupe des phonons à la mode $ks$
$\langle V \rangle$	vitesse moyenne des phonons	$q$	flux de chaleur
$x_N$	coordonnées spatiales des $N$ électrons	$\mathbf{f}_i$	force interatomique de particule $i$
$R_M$	coordonnées spatiales des $M$ noyaux	$U(\mathbf{r}^N)$	fonction d'énergie potentielle produite par les $N$ particules
$E_e$	énergie électronique	$\mathbf{J}(t)$	vecteur du flux de chaleur
$V_{ext}$	potentiel externe		
$Z_i$	nombre d'électrons d'un élément		
$c_{ij}$	contribution de $i$ -ième orbitale atomique à la $j$ -ième orbitale moléculaire		
$\hat{J}_j$	opérateur coulombien		
$\hat{K}_j$	opérateur d'échange		
$n(r)$	densité électronique		
$E[\rho]$	fonctionnelle de l'énergie		

**Greek Characters :**

$\Pi$	Coefficient Peltier	$\Psi_{HF}$	fonction d'onde approché d'un système de N-électron dans la méthode de Hatree-Fock
$\tau$	Coefficient Thomson	$\Phi$	fonction d'onde
$\eta$	rendement de conversion	$\chi_i$	orbitales atomiques
$\sigma$	conductivité électrique	$\rho(r)$	densité électronique
$\mu$	mobilité de porteur de charges	$\varepsilon_{ij}$	multilicateur de Lagrange
$\tau_{n,p}$	temps de relaxation entre deux collisions pour semi-conducteur de type n et p	$\gamma$	coefficient de transport
$\lambda_{ele}$	conductivité thermique électrique	$\dot{A}(t)$	coefficient de transport
$\lambda_{ph}$	conductivité thermique due aux phonons	$\Lambda$	libre parcours moyen
$\Psi_j$	j-ième orbitale de la molécule		

**Abbreviations :**

TEG	thermoelectric generator
RTG	Radioisotope Thermoelectric Generator
DFT	Density Functional Theory
LDA	local density approximation
GGA	Generalized gradient approximation
PBE	Perdew-Burke-Emzerhof
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
ALD	Atomic layer deposition
HGH	Hartwigsen-Goedecker-Hutter
LMTO-ASA	muffin-tin orbital method in the atomic-sphere approximation
HB	hydrogen bond
vdW	Van der Waals
MD	Molecular Dynamics
EMD	Equilibrium Molecular Dynamics
NEMD	Non-equilibrium Molecular Dynamics
NEMD	<i>ab initio</i> Molecular Dynamics
CG	conjugate gradient
FDM	Finite Displacement Method
DFPT	Density Functional Perturbation Theory
SMRT	Single-Mode Relaxation-Time
LBTE	Linearized phonon Boltzmann Transport Equation
PAW	projector augmented-wave

# Chapitre 1

## Présentation générale de la thermoélectricité

*In physical science a first essential step in the direction of learning any subject is to find principles of numerical reckoning and practicable methods for measuring some quality connected with it. I often say that when you can measure what you are speaking about and express it in numbers you know something about it; but when you cannot measure it, when you cannot express it in numbers, your knowledge is of a meagre and unsatisfactory kind : it may be the beginning of knowledge, but you have scarcely, in your thoughts, advanced to the stage of science, whatever the matter may be.*

— *By W. Thomson, 1st Baron Kelvin*

La vie moderne est devenue de plus en plus «énergie intensive», et la majeure partie de l’approvisionnement en énergie provient des combustibles fossiles, c’est-à-dire de la combustion. Dans ce cas l’efficacité de conversion énergétique est généralement inférieure à 30%, et une quantité considérable d’énergie est gaspillée sous forme de dissipation de chaleur. La combustion émet de grandes quantités de gaz à effet de serre, entraîne un effet de serre et l’élévation du niveau de la mer et d’autres effets néfastes. Pour ces raisons, le développement et l’application de technologies d’énergie renouvelable peuvent produire des avantages économiques significatifs et protéger l’environnement.

La thermoélectricité [Goldsmid (2010)] concerne la conversion énergétique directe et réversible de la chaleur vers l’électricité, avec l’utilisation des matériaux conducteurs de l’état solide. Elle peut être utilisée dans les moteurs à combustion interne ou les centrales électriques, pour augmenter l’efficacité globale de conversion d’énergie, en récupérant l’énergie perdue sous forme de chaleur. En l’absence de parties mobiles, le générateur thermoélectrique (en anglais : ther-

thermoelectric generator, TEG) est silencieux et facile à entretenir. Par contre, l'efficacité de la conversion de l'énergie est faible et les matériaux thermoélectriques communs contiennent des substances toxiques. Ceci rend le TEG moins avantageux pour une application à grande échelle devant les autres technologies de conversion d'énergie (comme celle du photovoltaïque). Cependant, dans une série d'appareils de petite taille, l'application d'effets thermoélectriques a fait l'objet d'une large attention. Alimenter un réseau de capteurs sans fil ou un petit système intelligent ne nécessite pas d'efficacité de conversion d'énergie élevée, nécessitant souvent seulement quelques milliwatts.

Plus que le générateur thermoélectrique, le refroidissement est aussi une application principale de l'effet thermoélectrique. Ce chapitre mentionnera brièvement l'histoire de la découverte des effets thermoélectriques et le développement de la recherche à ce sujet. En introduisant trois effets thermoélectriques et quelques équations de base de la thermoélectricité, certains critères de sélection de matériaux thermoélectriques sont présentés. Ensuite, la mise en exergue de quelques matériaux thermoélectriques couramment utilisés servira de référence pour les travaux développés dans cette thèse.

## 1.1 Effets thermoélectrique

Comme beaucoup d'autres phénomènes physiques, la thermoélectricité a connu des étapes de développement successives : la découverte des phénomènes, la recherche des explications, la quantification des propriétés, etc. À cause de l'efficacité faible de la conversion énergétique, la thermoélectricité n'est jamais appliquée à grande échelle. Par conséquent, la recherche scientifique pertinente a pour objectif principal d'améliorer la performance thermoélectrique par la synthèse de nouveaux matériaux et la construction de nouveaux systèmes.

### 1.1.1 Historique

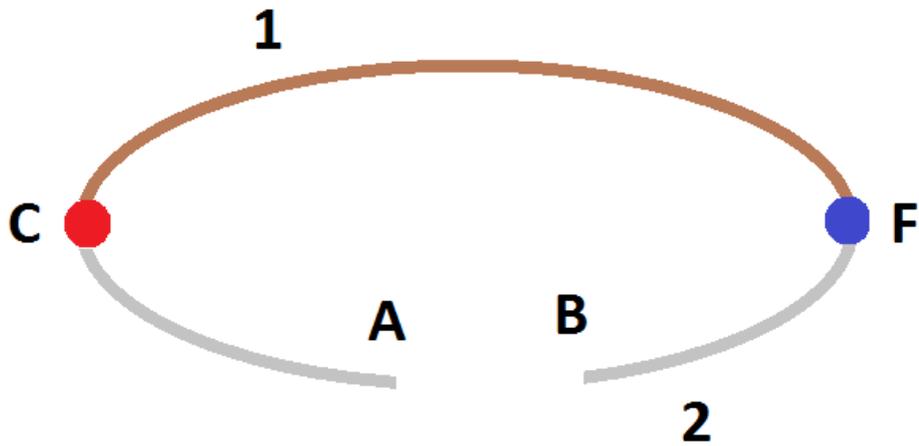
Le phénomène thermoélectrique [Rowe (1995)] a été premièrement découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821. Il a observé que l'aiguille d'une boussole est déviée lorsqu'elle est placée entre deux fils conducteurs de différents matériaux reliés l'un à l'autre à leurs extrémités lorsque celles-ci sont soumises à une différence de température. Il a pris pour acquis que c'est en raison de l'apparition d'un champ magnétique. Il a cru donc que la différence de température peut produire un champ magnétique et qu'un gradient de température était aussi la cause du champ magnétique terrestre. Cette théorie est bien sûr erronée. La déviation de l'aiguille est en fait due à la différence de potentiel entre les deux extrémités. L'effet réciproque [Rowe (1995)] a été découvert douze ans plus tard par le physicien français Jean-Charles Peltier.

Il a remarqué que le courant électrique circulant à travers deux conducteurs de natures différentes reliés à leurs extrémités est en mesure d'échauffer et de refroidir respectivement les deux jonctions. Comme l'effet Seebeck, cette découverte est mal expliquée au premier abord. En 1838, l'effet Peltier [Kittel (2005)] a été correctement expliqué par Heinrich Friedrich Emil Lenz. Les changements de température des jonctions opposés du circuit sont provoqués par respectivement une absorption de chaleur et une libération de chaleur, déterminés par le sens de circulation du courant. Puis Lenz a conçu une expérience pour prouver cette explication : il utilisa l'effet Peltier pour geler une goutte d'eau à une jonction de bismuth-tellure et puis la faire fondre en inversant le sens du courant.

Trente ans après la découverte de l'effet Seebeck, le baron Kelvin William Thomson indiqua que l'effet Seebeck est lié à l'effet Peltier, décrit l'effet Thomson [Goldsmid (2017)], et donna la formulation complète entre les coefficients de ces trois effets. La thermoélectricité implique plusieurs propriétés des matériaux, telles que la conductivité thermique, la conductivité électronique, et le coefficient Seebeck. De plus ces propriétés sont affectées par le changement de température. L'efficacité de conversion énergétique est ainsi difficile à calculer. En 1909, le thermodynamicien allemand Edmund Altenkirch [Altenkirch (1911)] calcula correctement le rendement du générateur basé sur l'effet Seebeck, et détermina ainsi les critères pour évaluer globalement la performance thermoélectrique d'un matériau. Le concept de «facteur de mérite :  $ZT$ » [Jacquot (2003)] fut ensuite présenté.

Après cela, la plupart des recherches sur la thermoélectricité eurent pour thème l'amélioration des propriétés thermoélectriques des matériaux [Snyder and Toberer (2008)]. Par conséquent, l'émergence des matériaux semi-conducteurs et des techniques d'usinage à l'échelle nanométrique ont relancé plusieurs fois les efforts dans la recherche sur la thermoélectricité. Aujourd'hui, les matériaux thermoélectriques les plus largement utilisés sont le tellure de bismuth et l'alliage germanium-silicium.

Malgré le fait que la thermoélectricité n'ait pas été utilisée à grande échelle en raison de ses limitations [Twaha et al. (2016)], comme la faible efficacité de conversion et le prix élevé des matériaux thermoélectriques, elle connaît des applications très diverses dans de nombreuses circonstances particulières, lorsque les avantages des dispositifs thermoélectriques sont plus importants que ses défauts. En l'absence d'une partie mobile, le générateur thermoélectrique est silencieux et facile à entretenir. Le générateur thermoélectrique est donc adapté pour les endroits qu'il est difficile d'atteindre et où les besoins en quantité de l'énergie ne sont pas élevés, tels que les RTGs (Radioisotope Thermoelectric Generator [Fradkin and Kodyukov (1969)]) pour les sondes spatiales et les couches minces thermoélectriques dans les systèmes intelligents à domicile. La thermoélectricité est également utilisée dans des tuyères portables pour convertir la



**FIGURE 1.1** – Schéma démonstratif de l'effet Seebeck. La différence de température est indiquée dans le schéma par deux points de couleurs différentes. La température au point rouge est supérieure à celle du point bleu.

chaleur de la combustion du bois en électricité et faire fonctionner un ventilateur intelligent, afin de maximiser l'énergie obtenue par la combustion. L'électricité obtenue peut être aussi exportée par un câble USB, afin de charger des appareils électroniques et alimenter d'autres composants. La capacité de refroidissement peut être facilement contrôlée en modifiant le courant pour les réfrigérateurs thermoélectriques basés sur l'effet Peltier, qui sont aussi silencieux. Ceci permet à la thermoélectricité d'avoir pour application la réfrigération des échantillons biologiques, des diodes laser, des CPU, des circuits électroniques, etc.

### 1.1.2 Effet Seebeck

Soient deux matériaux métaux différents 1 et 2, reliés par deux jonctions situés aux points  $C$  et  $F$ , comme l'illustre la figure 1.1. Lorsque le circuit est soumis à une différence de température entre le point  $C$  et le point  $F$ , où  $T_c > T_f$ , les énergies cinétiques des porteurs de charge (électrons, ions) à ces deux points sont modifiées. Le système est ainsi entré dans un état thermodynamique hors équilibre. Les porteurs de charge se déplacent par un processus brownien. Une tension apparaît ensuite aux points  $A$  et  $B$  pour rétablir l'équilibre du système.

Dans ce circuit, la tension électrique est proportionnelle à la différence de température. Le coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique du couple de conduc-

teurs 1 et 2,  $S_{12}$ , est défini par :

$$S_{12} = \frac{dV}{dT} = \frac{V_A - V_B}{T_C - T_F} \quad (1.1)$$

Pour  $T_c > T_f$ , si les deux potentiels satisfont à la relation :  $V_A > V_B$ , le coefficient de Seebeck  $S_{12}$  est alors positif. Et il est négatif dans le cas opposé.

Le coefficient Seebeck  $S_{12}$  du couple est la différence des coefficients des deux matériaux :

$$S_{12} = S_2 - S_1 \quad (1.2)$$

Donc le coefficient Seebeck est une propriété intrinsèque des matériaux. Il dépend aussi de la température.

### 1.1.3 Effet Peltier

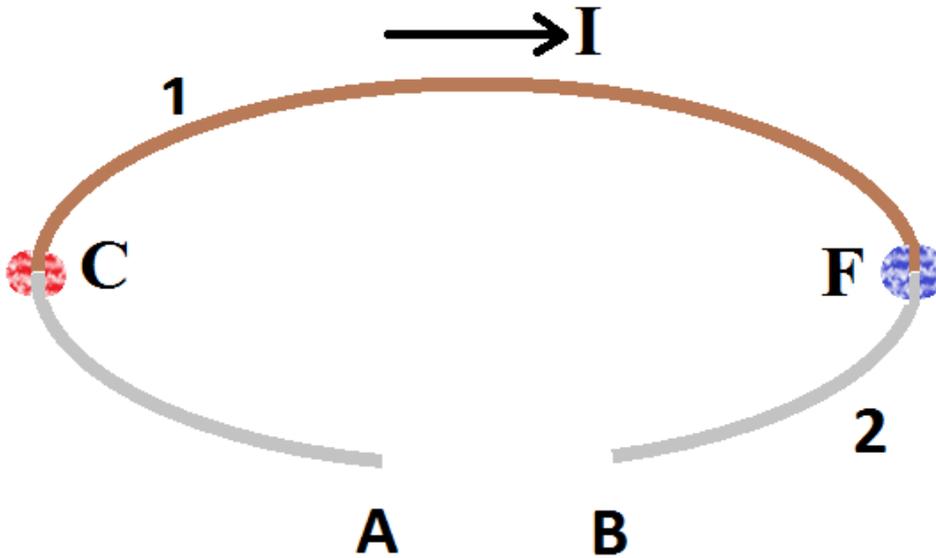
Comme un effet réciproque de l'effet Seebeck, l'effet Peltier crée une différence de température à partir d'un courant électrique. La même configuration de la figure que celle de la figure 1.1 peut être utilisée pour illustrer l'effet Peltier (figure 1.2) en imposant une source de courant électrique entre les points  $A$  et le point  $B$ . Le courant circulant produit un dégagement et une absorption de chaleur aux deux jonctions  $C$  et  $F$ .

Le coefficient de Peltier pour ce couple de matériaux 1 et 2 est défini par le rapport entre la puissance thermique dégagée  $P$  et la densité de courant  $I$  :

$$\Pi_{12} = \frac{P}{I} \quad (1.3)$$

où  $\Pi_{12}$  est le coefficient de Peltier relatif aux matériaux 1 et 2, il est positif si le courant circulant  $I$  produit un dégagement de chaleur au point  $C$  et une absorption de chaleur au point  $F$ , comme montré dans la figure 1.2. Il est important de noter que pour un courant opposé, le dégagement et l'absorption aux deux jonctions seront inversés.

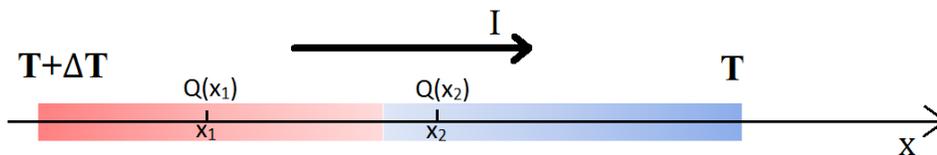
L'explication microscopique de l'effet Peltier s'appuie sur le transport d'entropie par les porteurs de charges. Lorsque les électrons ou les trous entrent dans le matériau au point  $C$  en perdant de l'entropie, de l'énergie est donc libérée sous forme de chaleur. Réciproquement, les électrons ou les trous regagnent de l'énergie en rentrant dans le matériau 2. Ces mécanismes correspondent à une perte ou une absorption de chaleur avec l'environnement extérieur.



**FIGURE 1.2** – Schéma démonstratif de l'effet Seebeck. L'absorption de chaleur au point bleu produit une descente de température, tandis que la température au point rouge augmente. Ces perte et absorption de chaleur avec le milieu extérieur sont provoqué par le courant  $I$ .

#### 1.1.4 Effet Thomson

A la différence de l'effet Seebeck et de l'effet Peltier, l'effet Thomson ne nécessite pas de jonction. Il peut exister au sein d'un seul matériel conducteur. Comme montré dans la figure 1.3, une absorption ou une émission de chaleur apparaît à chaque segment le long du conducteur, du fait de la présence simultanée d'un courant électrique et d'un gradient de température. La quantité de chaleur absorbée ou dégagée au point  $x$  est influencée par le gradient de température,



**FIGURE 1.3** – Schéma démonstratif de l'effet Thomson. Le courant électrique et le gradient de température apparaissent simultanément dans le matériau. L'absorption et le dégagement de chaleur sont marqués respectivement par les couleurs bleue et rouge.

la densité du courant et le matériau :

$$\frac{dQ(x)}{dt} = -I \cdot \tau \cdot \left(\frac{dT(x)}{dx}\right)dx \quad (1.4)$$

où  $\frac{dQ(x)}{dt}$  est la puissance du flux thermique absorbée ou dégagée vers l'environnement,  $I$  est la densité du courant,  $\tau$  est le coefficient Thomson,  $\frac{dT(x)}{dx}$  est le gradient de température et  $x$  est la coordonnée spatiale.

Par l'effet de Thomson, il est montré que l'effet Seebeck et l'effet Peltier sont reliés. Les porteurs de charge sont simultanément porteurs de chaleur. Le déplacement des porteurs généré par le gradient de température produit un courant ou une différence de potentiel, et vice versa.

### 1.1.5 Relations de Kelvin

En plus du lien physique existant entre ces trois effets thermoélectrique, les trois coefficients thermoélectriques sont aussi reliés par les relations de Kelvin suivantes :

$$\Pi = ST \quad (1.5)$$

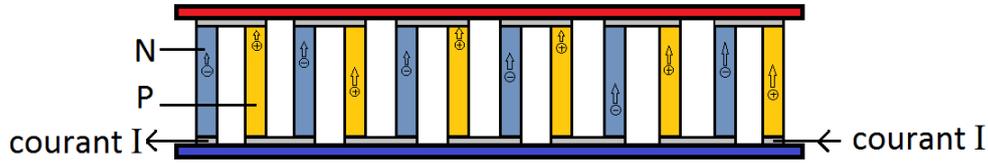
$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (1.6)$$

Ces deux relations peuvent être démontrées par la thermodynamique irréversible. Jusqu'à présent, elles ont toujours été validées par les applications thermoélectriques.

## 1.2 Critères de sélection de matériaux thermoélectriques

Dans la thermoélectricité, la nature du lien entre le transfert thermique et le mouvement de charge réside dans le fait que les porteurs de charge se déplacent avec le flux de chaleur. La performance thermoélectrique dépend donc de la conductivité thermique, de la conductivité électrique, du coefficient Seebeck et de la température.

La figure 1.4 montre un module thermoélectrique couramment utilisé. Deux semi-conducteurs, du type  $P$  et du type  $N$ , sont électriquement reliés en série l'un avec l'autre. Les deux extrémités des matériaux sont aussi connectées par un conducteur dont le coefficient de Seebeck est supposé nul. Le courant traversant provoque ainsi un déplacement unidirectionnel des porteurs de charge (c-à-d, les trous dans le semi-conducteur du type  $P$  et les électrons dans le



**FIGURE 1.4** – Schéma démonstratif d'un module conventionnel pour l'application thermoélectrique. Les semi-conducteurs du type-p et du type-n sont reliés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Les trous et les électrons sont simultanément porteurs de chaleur et de charge. Un courant électrique circulant comme marqué dans le schéma produit un flux thermique du bas vers le haut.

semi-conducteur du type  $N$ , voir le schéma).

Les calculs du rendement de conversion énergétique sont démontrés dans le cadre de ce type de module thermoélectrique.

### 1.2.1 Rendement de conversion et facteur de mérite

Pour calculer le rendement d'un convertisseur thermoélectrique, deux hypothèses principales sont émises :

- L'échange de chaleur avec l'environnement extérieur par la convection et le rayonnement est négligeable ;
- Les résistances électrique et thermique sont nulles pour la plaque conductrice qui relie les extrémités des semi-conducteurs ;

Dans le cas d'un générateur thermoélectrique, le rendement de conversion est le rapport entre la puissance de l'électricité générée et de la puissance thermique absorbée au côté chaud :

$$\eta_g = \frac{W_e}{Q_c} \quad (1.7)$$

Selon la définition précédente pour l'effet Seebeck, la puissance électrique s'exprime sous la forme :

$$W_e = V \cdot I = (S_p - S_n) \cdot \Delta T \cdot I \quad (1.8)$$

Comme l'effet Joule n'est pas négligeable, ce terme doit être enlevé de la puissance électrique dans l'équation 1.9 :

$$W_e = I \cdot [(S_p - S_n) \cdot \Delta T - I \cdot R] \quad (1.9)$$

où  $S_p$  et  $S_n$  sont respectivement les coefficients Seebeck des semi-conducteurs de type  $p$  et  $n$ .  $I$  est le courant électrique et  $R$  est la résistance électrique du couple.

Le flux thermique traversant le couple de semi-conducteurs consiste en trois termes principaux : la chaleur absorbée par l'effet Seebeck au côté chaud, la chaleur traversant en raison de la différence de température et la chaleur produite par l'effet Joule. Il se développe selon la formule :

$$Q_c = I \cdot T_c \cdot (S_p - S_n) + K\Delta T - \frac{1}{2}RI^2 \quad (1.10)$$

où  $T_c$  est la température du côté chaud et  $K$  est la conductance thermique du couple.

Donc le rendement de conversion énergétique d'un générateur thermoélectrique s'écrit :

$$\eta_g = \frac{W_e}{Q_c} = \frac{I \cdot [(S_p - S_n) \cdot \Delta T - I \cdot R]}{I \cdot T_c \cdot (S_p - S_n) + K\Delta T - \frac{1}{2}RI^2} \quad (1.11)$$

Dans le cas d'un réfrigérateur thermoélectrique, le rendement peut être établi par des raisonnements analogues à partir de la formule pour la génération :

$$\eta_r = \frac{Q_f}{W_e} = \frac{I \cdot T_f \cdot (S_p - S_n) - K\Delta T - \frac{1}{2}RI^2}{I \cdot [(S_p - S_n) \cdot \Delta T + I \cdot R]} \quad (1.12)$$

où  $Q_f$  est la puissance de la chaleur extraite du côté froid et  $W_e$  est la puissance électrique consommée, le rapport entre ces deux puissances correspond à l'efficacité énergétique de la réfrigération thermoélectrique.

Le flux thermique produit par le déséquilibre thermodynamique amoindrit la réfrigération, il en est de même pour l'effet Joule, donc les signes de ces termes sont négatifs. De plus, l'effet Joule consomme aussi de l'énergie. Donc ce terme doit être ajouté au dénominateur.

### 1.2.2 Propriétés thermoélectriques des matériaux

A partir des formules du rendement démontrées précédemment, un bon candidat de matériau thermoélectrique possède simultanément une faible conductivité thermique, un bon coefficient Seebeck et une bonne conductivité électrique. Par ailleurs, la performance thermoélectrique d'un matériau dépend aussi de la température. Afin de pouvoir évaluer globalement la performance avec les propriétés intrinsèques, une notion adimensionnelle appelée «*facteur de mérite*», est introduite :

$$ZT = \frac{S^2\sigma T}{\lambda} \quad (1.13)$$

où  $\sigma$  et  $\lambda$  sont respectivement la conductivité électrique et la conductivité thermique du matériau.

Dans la plupart des applications thermoélectriques, les semi-conducteurs choisis possèdent deux coefficients Seebeck dont les valeurs absolues sont similaires. Le coefficient Seebeck du couple  $S_p-S_n$  est donc remplacé par un seul symbol  $S$ .

Par ailleurs, dans la définition du facteur de mérite  $ZT$ , le produit de la conductivité électrique  $\sigma$  par le coefficient Seebeck au carré, est nommé «*le facteur de puissance*». Il décrit le pouvoir de génération de l'électricité d'un matériau. Etant donnée que la conductivité thermique peut être largement modifiée par la structure du module, cette notion sert donc de critère de sélection complémentaire.

Avec l'introduction du facteur  $Z$ , le maximum de l'efficacité énergétique peut être réécrit comme le produit du rendement de Carnot par le rendement du système générateur thermoélectrique en fonction de  $Z$  :

$$\eta_{max} = \eta_c \cdot \eta(Z) \quad (1.14)$$

$$\eta_c = \frac{T_c - T_f}{T_c} \quad (1.15)$$

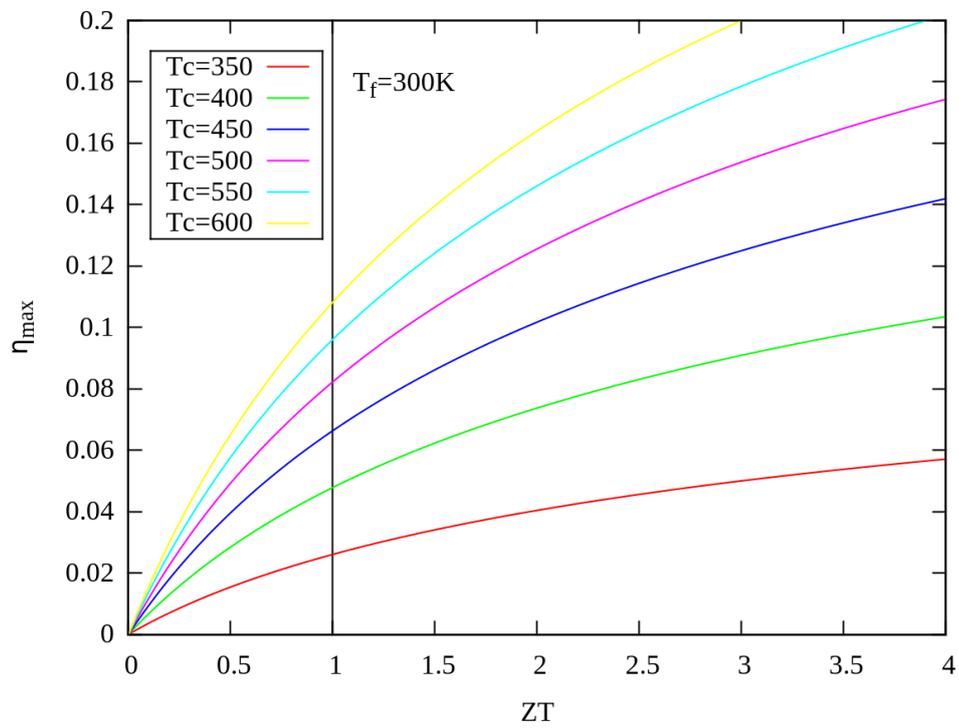
$$\eta(Z) = \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_f}{T_c}} \quad (1.16)$$

où  $T_m$  est la température moyenne du côté chaud et du côté froid :

$$T_m = \frac{T_c + T_f}{2} \quad (1.17)$$

La figure 1.5 montre l'évolution du maximum de rendement de conversion en fonction du  $ZT$  en fixant la température du côté froid à  $300K$ , qui correspond généralement à la température ambiante. Si la différence de température arrive à  $200K$  pour  $ZT = 1$ , le rendement maximal de la conversion est environ de 0,8, ce qui signifie que le flux de chaleur extrait du côté froid correspondra à 8% de l'énergie électrique consommée.

Dans un cas général, un matériau thermoélectrique dont la valeur de  $ZT$  peut atteindre 1 permettra une application pratique. Par exemple, le tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [Goldsmid (1958)] est un des matériaux thermoélectriques actuels les plus utilisés avec un  $ZT$  compris entre 0,8 et 1 à la température ambiante. Grâce à des nouvelles techniques de fabrication à l'échelle nanométrique, sa performance thermoélectrique peut être encore améliorée.



**FIGURE 1.5** – Correspondance entre le facteur de mérite  $ZT$  et l'efficacité de conversion énergétique. La température du côté froid est fixée à 300K. Les courbes sont tracées pour des températures du côté chaud différentes

### 1.2.3 Optimisation des matériaux

La recherche sur les matériaux est toujours encouragée par l'apparition des nouvelles technologies. La plupart des matériaux thermoélectriques actuels sont semi-conducteurs et leur densité de charges électriques a une influence importante sur les propriétés électriques. L'étude se focalise donc sur l'amélioration de la performance thermoélectrique des semi-conducteurs par différents dopants sous des niveaux de concentration différents.

Selon la définition de  $ZT$ , l'accroissement de la conductivité électrique  $\sigma$  peut renforcer la performance thermoélectrique. Cependant, avec une densité de charges plus élevée, la conductivité thermique  $\lambda$  augmente en même temps et le coefficient Seebeck  $S$  diminue. Un compromis entre ces propriétés devient naturellement important.

Par définition, la conductivité électrique des semi-conducteurs est donnée par les formules suivantes :

$$\sigma_p = qp\mu_p \quad (1.18)$$

$$\sigma_n = qn\mu_n \quad (1.19)$$

où  $q$  est la charge du porteur,  $n$  et  $p$  respectivement les densités volumiques de porteurs (électrons et trous),  $\mu_n$  et  $\mu_p$  les mobilités correspondantes.

Dans le modèle de Drude, les électrons sont décrits classiquement : ils subissent les collisions mais les interactions entre eux sont négligées. Les mobilités s'écrivent dans ces conditions sous la forme :

$$\mu_{p,n} = \frac{q\tau_{p,n}}{m_{p,n}^*} \quad (1.20)$$

où  $\tau_{p,n}$  est le temps de relaxation entre deux collisions, et  $m_{p,n}^*$  la masse effective de porteurs.

La conductivité électrique devient :

$$\sigma_p = \frac{pq^2\tau_p}{m_p^*} \quad (1.21)$$

$$\sigma_n = \frac{nq^2\tau_n}{m_n^*} \quad (1.22)$$

Par ailleurs, la conductivité thermique est constituée de deux parties, une partie électronique  $\lambda_{ele}$  et une partie due aux phonons  $\lambda_{ph}$  (vibrations élastiques du réseau) :

$$\lambda = \lambda_{ele} + \lambda_{ph} \quad (1.23)$$

Selon la loi de Wiedemann et Franz, la conductivité thermique électronique est proportionnelle à la conductivité électrique. Cette loi est vérifiée dans un cas simple où le transport par les impuretés est dominant, c'est-à-dire, seulement si les collisions élastiques entre les électrons sont considérées :

$$\frac{\lambda_{ele}}{\sigma} = LT \quad (1.24)$$

où  $L$  est la constante de Lorentz,

$$L = \frac{\lambda_{ele}}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} \quad (1.25)$$

A propos de la conductivité due aux phonons, elle est usuellement simplifiée sous la forme :

$$\lambda_L = \frac{1}{3} C_v \langle V \rangle \Lambda \quad (1.26)$$

où  $C_V$  est la capacité calorifique des phonons,  $\langle V \rangle$  est la vitesse moyenne des phonons et  $\Lambda$  le libre parcours moyen des phonons.

Le coefficient Seebeck est influencé par la structure de bande des électrons et est sensible à la masse effective, la densité de charge, etc. Pour un semi-conducteur dont la bande de conduction et la bande de valence sont paraboliques et dont le gap est direct, le coefficient Seebeck peut être présenté par la formule suivante : [Shakouri (2011)]

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1.27)$$

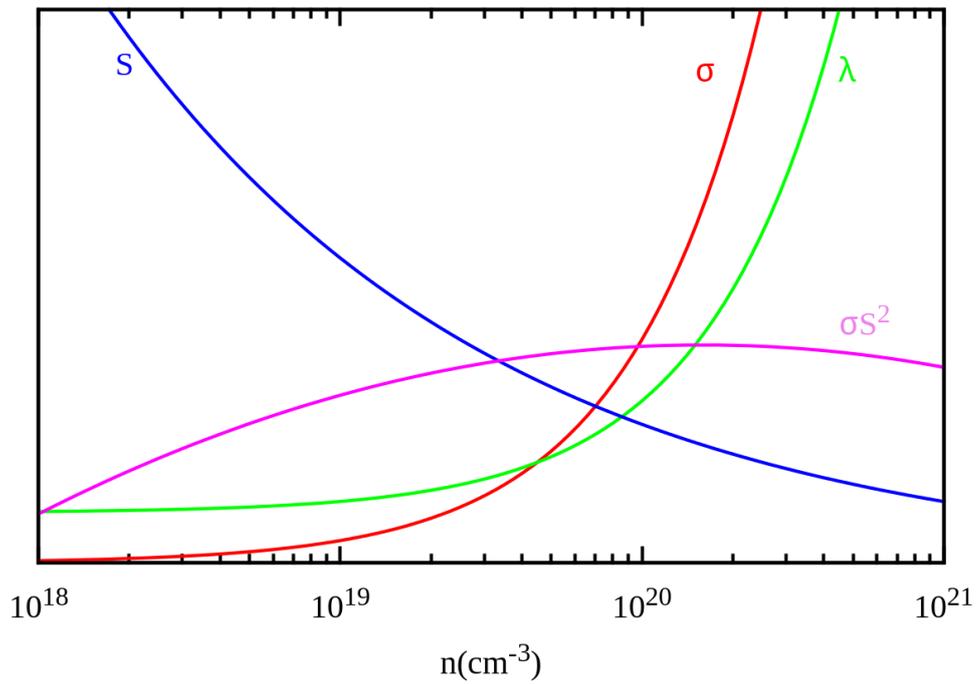
où  $n$  est la densité de charge,  $m^*$  la masse effective,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $h$  la constante de Planck.

En résumé, le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique dépendent de la masse effective et de la densité de charge. Dans la figure 1.6, les évolutions de ces propriétés sont décrites qualitativement en fonction de la densité de charge  $n$ . Les unités sont supprimées afin de tracer les courbes avec un seul axe d'ordonnées.

De plus, puisque la partie phononique est indépendante de la densité de charge, un facteur de mérite  $ZT_{ele}$  électronique est introduit afin de quantifier l'amélioration par le dopage :

$$ZT_{ele} = \frac{\sigma S^2 T}{\lambda_{ele}} \quad (1.28)$$

Dans les études qui vont suivre, afin d'étudier l'influence des dopants à différentes concentrations, la valeur de  $ZT$  est utilisée comme critère d'évaluation



**FIGURE 1.6** – Relation des propriétés thermoélectriques principales en fonction de la densité de charge. Une variation qualitative est décrite pour montrer la nécessité d'un compromis entre ces propriétés différentes. La conductivité thermique converge vers une constante pour une densité de charge faible correspondant à la conductivité thermique du réseau.

pour comparer le renforcement de la performance thermoélectrique. Et dans des cas individuels, comme l'étude de ZnO, le facteur de puissance est également inclus en complément.

### 1.3 Matériaux utilisés

Dans cette section, les familles principales des matériaux thermoélectriques seront présentées, y compris celles qui sont étudiées dans cette thèse. Certaines d'entre elles sont principalement utilisées dans les applications thermoélectriques actuelles, comme le chalcogénure de bismuth, et d'autres sont très prometteuses.

Dans un cas idéal, le bon candidat de matériau thermoélectrique peut conduire le courant électrique comme un métal et isoler thermiquement. La modification de structure électronique et la manipulation de la structure à l'échelle nanométrique sont considérées comme deux chemins menant à une efficacité de conversion plus élevée. D'une part, une structure cristalline complexe diminue la conductivité thermique dues aux phonons. D'autre part, des bandes plates conduisent à une large masse effective qui affaiblit la mobilité électronique. [Pei et al. (2012)] La structure cristalline et la structure électronique deviennent ainsi les caractéristiques majeures des bons matériaux thermoélectriques.

#### 1.3.1 Pérovskites

La perovskite est une classe de matériaux qui a suscité un large éventail d'études au cours de la dernière décennie. Les principaux membres de cette famille sont les hybrides organiques-inorganiques à base de plomb et d'étain, comme  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , et  $\text{CsSnI}_3$ . La formule générale est  $\text{ABX}_3$ , où A est un cation, B est  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Sn}^{2+}$ , et X est un anion halogéné monovalent, comme  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$ .

L'efficacité énergétique de conversion photovoltaïque des pérovskites a augmenté de 3,8% en 2009, à 22,1% en 2017. Cette série de matériaux a actuellement un impact significatif sur l'industrie photovoltaïque. La synthèse des matériaux photovoltaïques à base de silicium sont complexes et nécessitent des environnements à haute température et sous vide. Par ailleurs, la procédure produit des déchets toxiques. Cependant, les pérovskites sont beaucoup moins coûteuses et plus faciles à préparer. Sachant que les pérovskites ont généralement une bonne conductivité électrique et une structure cristalline complexe, elles sont supposés avoir de bonnes propriétés thermoélectriques. Les résultats issus des simulations seront présentés au CH. 3.2 de ce mémoire.

### 1.3.2 Oxydes

Comme leur facteur de mérite  $ZT$  est généralement faibles, les oxydes n'ont pas pu devenir les matériaux thermoélectriques dominants. Cependant, l'excellente stabilité thermique des oxydes les rend avantageux dans les applications thermoélectriques aux environnements à haute température. En outre, les oxydes ont également une bonne résistance à l'oxydation et un relativement faible coût de production. La recherche se concentre principalement sur l'amélioration des propriétés thermoélectriques des oxydes par les technologies de dopage et de nanostructuration. Ces matériaux comprennent par exemple  $V_2O_5$ ,  $ZnO$ ,  $MnO_2$ ,  $(SrTiO_3)_n(SrO)_m$ ,  $Na_xCoO_2$ ,  $NbO_2$ , etc.

Bien que la valeur de  $ZT$  à température ambiante soit relativement faible,  $ZnO$  est par exemple utilisé pour produire des films thermoélectriques recouvrant des fenêtres, car ce matériau est doté d'une transmission de lumière élevée. Cette application est destinée à alimenter des capteurs transparents eux aussi pour rendre la fenêtre intelligente. Ces films sont conçus pour générer de l'électricité à partir de la différence de température entre l'intérieur et l'extérieur, afin d'alimenter les capteurs et les circuits électroniques, qui ont une consommation extrêmement faible. Au CH. 3.3, des résultats seront présentés sur la performance thermoélectrique de  $ZnO$ .

### 1.3.3 Chalogénure de bismuth

Le chalcogénure de bismuth est un des premiers matériaux thermoélectriques découverts avec une bonne efficacité de conversion énergétique. Depuis que ses propriétés ont été rapportées pour la première fois en 1954, son facteur de mérite  $ZT$  a été augmenté continuellement. En ajoutant des impuretés telles que I et Sb, différents semi-conducteurs de type-n et de type-p sont fabriqués. En réduisant la conductivité thermique par la nanostructuration, la performance de ce type de matériau est encore renforcée. Récemment, les valeurs  $ZT = 1,41$  pour le type-p nanostructuré  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  [Zhao and Burda (2009); Kim et al. (2011)] et  $ZT = 1.19$  pour le type-n structuré  $Bi_2Te_{2.8}Se_{0.18}$  ont été signalées. En raison de la capacité à atteindre une valeur de  $ZT$  comprise entre 0,8 et 1, le chalcogénure de bismuth est devenu le matériau thermoélectrique le plus courant. Le principal inconvénient est sa toxicité et sa pénurie.

Dans le CH. 3.4 seront présentées les analyses des propriétés thermoélectriques de  $Bi_2Te_{3-x}Se_x$  [Xiao et al. (2008)].

### 1.3.4 Autres matériaux potentiels

Hormis les différents procédés pour améliorer la performance des matériaux existants, le développement de nouveaux matériaux est également un sujet d'actualité dans ce domaine.

Les clathrates inorganiques consistent en deux types :  $A_xB_yC_{46-y}$  (type I) et  $A_xB_yC_{136-y}$  (type II), où A est un métal alcalin ou métal alcalino-terreux, et B et C sont des éléments du groupe III et IV. La différence entre les deux types de matériaux est principalement la taille de la maille élémentaire et le nombre d'atomes dans la maille. Par le contrôle de la concentration de dopant, les propriétés de transport peuvent être modifiées.

La formule générale pour le composé de magnésium aux éléments du Groupe IV est  $Mg_2B_{IV}$  ( $B_{IV} = Si, Ge, Sn$ ). À 800K,  $Mg_2Si_{0.55-x}Sn_{0.4}Ge_{0.05}Bi_x$  a révélé un facteur de mérite d'environ 1,4, le plus élevé jamais rapporté pour ces composés.

Le skutterudite a une structure cubique avec le groupe d'espace Im-3, la formule chimique est  $LM_4X_{12}$ , où L est l'élément de terre rare, M est le métal de transition et X le métalloïde. La conductivité thermique de ce matériau peut être réduite en augmentant la diffusion des phonons afin d'augmenter la valeur de  $ZT$ . [Nolas et al. (1996)]

L'alliage de germanium et de silicium est actuellement le matériau thermoélectrique à haute température le plus utilisé, et est appliqué dans les générateurs thermoélectriques à radio-isotopes (RTG). Le coût de fabrication élevé est une principale limitation du développement de ce matériau.

Certains composés organiques avec une conductivité électrique acceptable sont également considérés comme des matériaux thermoélectriques potentiels. Ces matériaux ont généralement un coefficient Seebeck important, leur conductivité électrique est relativement faible. L'amélioration de la conductivité électrique est ainsi un objectif initial pour l'exploration des semiconducteurs organiques. Le CH. 3.5 de ce mémoire présentera également les résultats sur l'étude de la bande des énergies électroniques pour cellulose.



Première partie

Propriétés électroniques



## Chapitre 2

# Base théorique de DFT

*Conditions are admittedly such that we can always manage to make do in each concrete individual case without the two different aspects leading to different expectations as to the result of certain experiments. We cannot, however, manage to make do with such old, familiar, and seemingly indispensable terms as "real" or "only possible"; we are never in a position to say what really is or what really happens, but we can only say what will be observed in any concrete individual case. Will we have to be permanently satisfied with this...? On principle, yes. On principle, there is nothing new in the postulate that in the end exact science should aim at nothing more than the description of what can really be observed. The question is only whether from now on we shall have to refrain from tying description to a clear hypothesis about the real nature of the world. There are many who wish to pronounce such abdication even today. But I believe that this means making things a little too easy for oneself.*

— *By E. Schrödinger, "The Fundamental Idea of Wave Mechanics", Nobel lecture, 12 December 1933*

Les scientifiques ont essayé d'explorer la composition de la matière et les causes des propriétés macroscopiques, en commençant par des études systématiques des éléments microscopiques qu'elle contient. Avec la première découverte des électrons, la connaissance des particules élémentaires s'accroît. Le développement de la mécanique quantique permet également de mettre en relation des propriétés macroscopiques avec les interactions microscopiques à l'échelle des atomes et des électrons.

En physique du solide, le matériau est traité comme un ensemble de nuages d'électrons qui fluctuent autour d'un réseau de noyaux atomiques. Dans ce système, les différentes particules interagissent et de nombreuses propriétés

physiques du matériau dépendent des propriétés électroniques. La principale base théorique pour l'étude de ces interactions est la mécanique quantique non-relativiste. Et la méthode principale consiste à obtenir la fonction d'onde du système quantique en résolvant l'équation de Schrodinger. Ce processus est souvent trop difficile, voire impossible, en raison du grand nombre de degrés de liberté du système. Une première approximation consiste dans l'approximation de Born-Oppenheimer : le processus complexe de résolution de la fonction d'onde de l'ensemble du système se décompose en deux processus relativement simples pour résoudre la fonction d'onde électronique et la fonction d'onde nucléaire.

Par ailleurs, le principe variationnel en physique quantique indique que l'espérance de l'opérateur hamiltonien calculée avec la fonction d'onde approchée est plus élevée que l'énergie réelle de l'état fondamental. En utilisant le principe variationnel comme un guide, l'estimation des fonctions d'onde approchées peut être jugée à partir de la précision obtenue sur les énergies totales correspondantes.

Parmi les méthodes que nous allons présenter dans la suite de ce chapitre et qui permettent de résoudre la fonction d'onde, il en existe une classe basée sur le déterminant de Slater, comprenant la théorie de l'orbite moléculaire et la méthode de Hartree-Fock. Alors que les autres méthodes, dont le concept central est la densité électronique, est la théorie fonctionnelle de la densité, l'outil principal de cette thèse.

## 2.1 Équation de Schrödinger

Dans la physique de la matière condensée, la matière est considérée comme un système indépendant du temps et non-relativiste composé de  $N$  électrons et  $M$  noyaux. Les états stationnaires des interactions peut être décrit par l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(x_N, R_M) = E\Psi(x_N, R_M) \quad (2.1)$$

où  $x_N$  et  $R_M$  correspondent respectivement aux coordonnées spatiales des électrons et des noyaux,  $E$  est l'énergie du système et  $\Psi$  la fonction d'onde. En utilisant les unités atomiques, l'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}$  peut être développé comme suit :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{K=1}^M \frac{\nabla_K^2}{M_K} - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K=1}^M \sum_{L>K}^M \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} \quad (2.2)$$

Les deux premiers termes correspondent aux énergies cinétiques des électrons et des noyaux. Les trois termes suivants décrivent respectivement l'interaction

attractive entre les électrons et les noyaux, les interactions répulsives électrons-électrons et noyaux-noyaux.

La résolution de l'équation Schrödinger a principalement pour but de déterminer la fonction d'onde  $\Psi$ , qui décrit globalement l'état d'un système. Ainsi, beaucoup de propriétés électroniques peuvent être établies.

## 2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

La validité de l'approximation de Born-Oppenheimer repose sur la différence de masse entre les noyaux et les électrons. Étant donné que la masse d'un noyau est généralement de 3 à 4 ordres de grandeur supérieure à celle d'un électron, la vitesse des électrons est beaucoup plus élevée que celle des noyaux sous la même interaction. Les noyaux sont ainsi considérés stationnaires par rapport au mouvement des électrons. Cela signifie aussi que les noyaux peuvent être considérés comme ayant une position fixée. Puisque l'énergie cinétique des noyaux est négligeable et leur énergie potentielle est réduite à une constante  $V_n$ , l'Hamiltonien peut être simplifié sous la forme suivante :

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

En appliquant l'Hamiltonien électronique, l'équation Schrödinger devient :

$$\hat{H}_e \Psi = E_e \Psi \quad (2.4)$$

où  $E_e$  est l'énergie électronique et  $H_e$  est le Hamiltonien électronique.

L'énergie totale du système peut être réécrite comme suit :

$$E_{total} = E_e + V_N \quad (2.5)$$

où  $V_N$  est la répulsion nucléaire, qui est constante pour les électrons selon l'approximation de Born-Oppenheimer.

## 2.3 Principe variationnel

Pour un système quantique avec une fonction d'onde approchée  $|\Psi\rangle$ , l'espérance de l'énergie correspondante est :

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.6)$$

où la notation bra-ket est utilisée pour l'intégrale :

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dx \quad (2.7)$$

L'état du système avec l'énergie la plus basse est appelé l'état fondamental,  $\Psi_0$ , et son énergie est l'énergie du point zéro,  $E_0$ . Le principe variationnel énonce que l'espérance de l'énergie calculée avec une fonction d'onde approchée quelconque est supérieure à l'énergie du point zéro :

$$E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \leq \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.8)$$

En appliquant le principe variationnel, le calcul de la fonction d'onde de l'état fondamental consiste à minimiser l'énergie. Autrement dit, la fonction d'onde approchée correspondant à une énergie totale la plus basse est considérée comme la fonction d'onde de l'état fondamental. Ainsi, les autres propriétés dérivées peuvent être établies comme la conductivité électrique, le coefficient Seebeck, etc.

## 2.4 Fonctions d'onde approximatives

Le déterminant de Slater [Slater (1929)] est souvent utilisé pour décrire la fonction d'onde d'un système de multi-particules. Il satisfait simultanément l'antisymétrie des fermions et le principe d'exclusion de Pauli : lors de la permutation de deux colonnes ou lignes, le signe du déterminant change ; et si deux colonnes ou lignes sont identiques, la valeur du déterminant est nulle.

### 2.4.1 Théorie de l'orbitale moléculaire

La théorie de l'orbitale moléculaire énonce que la fonction d'onde de l'orbitale moléculaire peut être calculée approximativement par une combinaison linéaire des orbitales atomiques :

$$\Psi_j = \sum_{i=1}^n c_{ij} \chi_i \quad (2.9)$$

où  $\Psi_j$  est la  $j^{ieme}$  orbitale de la molécule, qui est la somme de  $n$  orbitales atomiques  $\chi_i$ ,  $c_{ij}$  réfère à la contribution de la  $i^{ieme}$  orbitale atomique à la  $j^{ieme}$  orbitale moléculaire.

### 2.4.2 Méthode de Hartree-Fock

Dans la méthode de Hartree-Fock[D. R. Hartree, dans *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol. 24 (Cambridge Univ Press, 1928) pp. 89–110][V. Fock, *Zeitschrift für Physik* 61, 126 (1930)], la fonction d'onde approchée d'un système de  $N$ -électrons est représentée par le produit des fonctions d'onde orthogonales de  $N$  électrons  $\psi_i$  et écrite sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_2(\xi_1) & \cdots & \psi_N(\xi_1) \\ \psi_1(\xi_2) & \psi_2(\xi_2) & \cdots & \psi_N(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\xi_N) & \psi_2(\xi_N) & \cdots & \psi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

où  $\xi_i$  désigne les coordonnées d'espace et de spin.

Selon le principe variationnel, la méthode de Hartree-Fock a pour objectif d'établir la fonction d'onde correspondant à une énergie minimale du système. La méthode des multiplicateurs de Lagrange est donc appliquée et l'équation de Hartree-Fock est obtenue :

$$\widehat{F}_i \psi_i(\xi_i) = \epsilon_i \psi_i(\xi_i) \quad (2.11)$$

où  $\epsilon_i$  est le multiplicateur Lagrangien,  $F_i$  est l'opérateur de Fock, qui a pour expression :

$$\widehat{F}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\xi_i}^2 + \widehat{V}_{eN}(\xi_i) + \sum_j (\widehat{J}_j - \widehat{K}_j) \quad (2.12)$$

Le premier terme est l'énergie cinétique de l'électron  $i$ , le deuxième terme correspond au potentiel entre le(s) noyaux et l'électron  $i$ , le troisième terme concerne le potentiel créé par les autres électrons,  $J_j$  et  $K_j$  sont respectivement l'opérateur coulombien et l'opérateur d'échange :

$$\begin{aligned} \widehat{J}_j &= \int \psi_j^*(\xi_j) \frac{1}{|\xi_j - \xi_i|} \psi_j(\xi_j) d\xi_j \\ \widehat{K}_j \psi_i(\xi_i) &= \int \psi_j^*(\xi_j) \frac{1}{|\xi_j - \xi_i|} \psi_j(\xi_i) \psi_i(\xi_j) d\xi_j \end{aligned} \quad (2.13)$$

Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque électron est considéré comme une particule indépendante qui meut dans un champ électrique composé par des noyaux et des autres électrons. Le problème multi-électrons est donc réduit à un problème à un seul électron. L'équation de Hartree-Fock est généralement résolue par une méthode itérative. La fonction d'onde générée par chaque calcul est réintroduite dans l'opérateur de Fock pour recalculer une nouvelle

fonction d'onde. Cette méthode de calcul est appelée la méthode du champ auto-cohérent. Dans ce processus itératif, l'énergie totale ou la fonction d'onde du système est souvent utilisée en tant que condition de convergence. L'itération est arrêtée lorsque la condition est satisfaite.

Jusqu'à maintenant, l'orbitale de type gaussien est utilisée comme orbitale atomique dans la méthode de Hartree-Fock. L'orbite moléculaire mentionné ci-dessus est ainsi développé en une série de fonctions gaussiennes formant une base, ce qui facilite grandement le calcul.

En résumé, la méthode Hartree-Fock repose sur les hypothèses suivantes :

- Prise en compte de l'approximation de Born-Oppenheimer
- L'effet relativiste est négligé
- La méthode de champ moyen est appliquée
- La solution du principe variationnel est traitée comme une combinaison linéaire d'une série finie de fonctions de base.
- La fonction d'onde est considérée comme un produit antisymétrique d'une série de fonctions d'ondes électroniques simples

## 2.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Selon les sections précédentes, les électrons dans un système quantique sont traités comme des particules individuelles qui se situent dans un réseau de noyaux atomiques fixés. Le mouvement de chaque électron est ainsi influencé par le champ électrique créé par les noyaux et les autres électrons. Les calculs ont pour objectif d'obtenir la fonction d'onde des électrons en résolvant l'équation de Schrödinger. En tenant compte de 3 coordonnées spatiales pour chaque électron, il existe donc au total  $3N$  variables à traiter pour un système avec  $N$  électrons. Ceci est la principale raison pour laquelle le calcul de Hartree-Fock mène à une complexité difficile à gérer.

Au cours des décennies récentes, la théorie de la fonctionnelle densité (en anglais : Density Functional Theory, DFT) a connu un développement considérable. Elle utilise la distribution de la densité électronique comme la variable fondamentale dans le calcul :

$$\rho(r) = N \int \cdots \int |\Psi(x_1, x_2, \cdots, x_N)|^2 dx_1 dx_2 \cdots dx_N \quad (2.14)$$

Dans cette théorie, le système est composé par un nuage électronique qui existe dans un réseau de noyaux. Cette intégrale sur tous les électrons représente la probabilité de présence de l'électron dans le volume élémentaire  $dr$ . L'application de cette notion signifie qu'au lieu d'utiliser  $3N$  coordonnées, une seule variable tridimensionnelle est suffisante. Ceci simplifie fortement le processus de calcul.

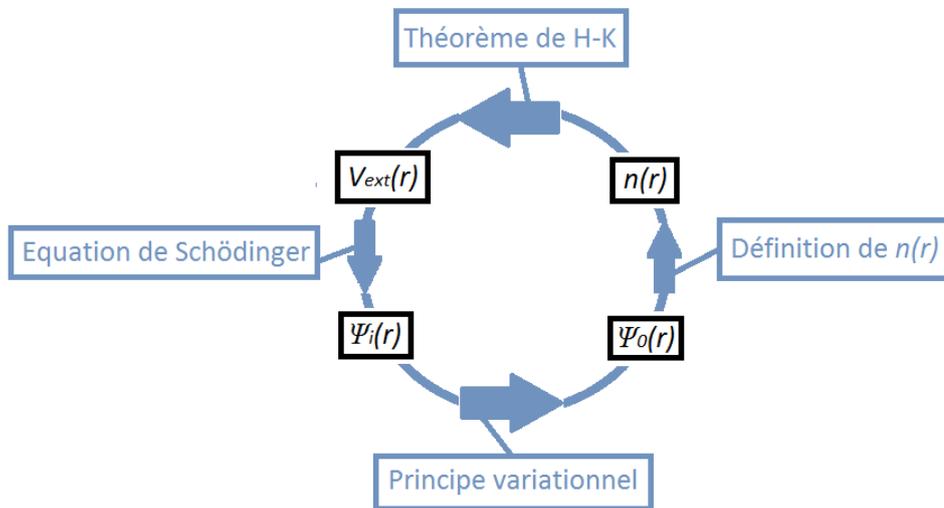
La théorie de la fonctionnelle densité remonte à 1927. L. Thomas et E. Fermi ont d'abord utilisé des principes statistiques pour étudier la répartition des électrons dans les atomes. Ils ne considèrent pas la fonction d'onde. Après avoir appliqué l'approximation de la densité locale (en anglais : local density approximation, LDA), la fonctionnelle de l'énergie est obtenue en fonction de la densité électronique. Après la minimisation, l'énergie de l'état fondamental du système peut être établie. Une amélioration est ensuite réalisée par P. Dirac avec l'introduction de l'énergie d'échange de gaz d'électrons uniforme. Attendu que le modèle de Thomas-Fermi-Dirac ne prend pas en compte les caractéristiques de la fonction d'onde, la précision des résultats n'est pas élevée. Il est difficile de concurrencer la méthode Hartree-Fock. Mais en 1964, P. Hohenberg et W. Kohn ont prouvé deux théorèmes très importants, jetant les bases de la théorie de la fonctionnelle de densité. La méthode Kohn-Sham, établie par W. Kohn et L. Sham en 1965, domine maintenant les calculs de DFT.

### 2.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Selon l'équation de Schrödinger mentionnée dans la section précédente, l'opérateur hamiltonien du système contient l'énergie cinétique des électrons, l'interaction électrons-électrons et l'interaction des électrons avec le champ électrique formé par les noyaux atomiques (le champ des noyaux est seulement un cas particulier d'une circonstance plus générale : un potentiel externe  $V_{ext}$ ). Par conséquent, pour un système avec  $N$  électrons, l'énergie totale du système et la fonction d'onde de l'électron peuvent être résolues dans le cas où le champ électrique externe est connu. Par définition, la densité électronique est déterminée par la fonction d'onde des électrons. Ensuite, la relation entre la densité électronique et le champ électrique externe devient la clé pour savoir si la théorie de la fonctionnelle densité est complète, comme montré dans la figure 2.1 :

Premier Théorème de Hohenberg et Kohn : Le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$ , comme démontré ci-dessous :

Supposons deux potentiels externes  $V_{ext}(1)$  et  $V_{ext}(2)$  différents qui correspondent à la même densité électronique. En résolvant l'équation de Schrödinger,



**FIGURE 2.1** – Schéma illustrant les relations entre les notions principales de la théorie de la fonctionnelle de densité. La densité électronique est définie par la fonction d'onde à l'état fondamental. Selon le premier théorème de H-K, le potentiel externe  $V_{ext}$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $n(r)$ . En introduisant l'opérateur Hamiltonien, l'équation de Schrödinger décrit la fonction d'onde. Et le calcul de la fonction d'onde de l'état fondamental se transforme en la minimisation de l'énergie, en appliquant le principe variationnel.

les énergies totales et les fonctions d'onde sont obtenus :

$$\begin{aligned}\widehat{H}_e^{(1)}\Psi^{(1)} &= E_e^{(1)}\Psi^{(1)} \\ \widehat{H}_e^{(2)}\Psi^{(1)} &= E_e^{(1)}\Psi^{(2)}\end{aligned}\quad (2.15)$$

Selon sa définition, la densité électronique,  $\rho(r)$ , satisfait à la relation suivante :

$$\begin{aligned}\rho(r) &= N \int \cdots \int \left| \Psi^{(1)}(x_1, x_2, \dots, x_N) \right|^2 dx_1 dx_2 \cdots dx_N \\ &= N \int \cdots \int \left| \Psi^{(2)}(x_1, x_2, \dots, x_N) \right|^2 dx_1 dx_2 \cdots dx_N\end{aligned}\quad (2.16)$$

Et la différence entre les deux opérateurs Hamiltonien s'écrit :

$$\widehat{H}_e^{(1)} - \widehat{H}_e^{(2)} = \sum_{i=1}^N (V_{ext}^{(1)} - V_{ext}^{(2)}) \quad (2.17)$$

Considérons que la fonction d'onde du deuxième système est une fonction d'onde approchée pour le premier système. En appliquant le principe variationnel :

$$E_e^{(1)} = \int \Psi^{(1)*} \widehat{H}^{(1)} \Psi^{(1)} dx < \int \Psi^{(2)*} \widehat{H}^{(1)} \Psi^{(2)} dx \quad (2.18)$$

De plus,

$$\Rightarrow \int \Psi^{(2)*} \widehat{H}^{(1)} \Psi^{(2)} dx = \int \Psi^{(2)*} (\widehat{H}^{(2)} + (\widehat{H}^{(1)} - \widehat{H}^{(2)})) \Psi^{(2)} dx \quad (2.19)$$

Donc,

$$E_e^{(1)} < E_e^{(2)} + \int (V_{ext}^{(1)}(r) - V_{ext}^{(2)}(r)) \rho(r) dr \quad (2.20)$$

De même,

$$E_e^{(2)} < E_e^{(1)} + \int (V_{ext}^{(2)}(r) - V_{ext}^{(1)}(r)) \rho(r) dr \quad (2.21)$$

La somme des équations (Eq. 2.20) et (Eq. 2.21) est :

$$E_e^{(1)} + E_e^{(2)} < E_e^{(1)} + E_e^{(2)} \quad (2.22)$$

Il est donc prouvé par l'absurde que deux potentiels externes différents ne peuvent pas conduire à la même densité électronique de l'état fondamental, comme énoncé dans le premier théorème H-K. L'énergie totale du système peut donc être exprimée en fonction de la densité électronique :

$$E[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F[\rho] \quad (2.23)$$

Dans cette fonctionnelle, l'énergie consiste en deux parties : l'intégrale du potentiel externe sur la densité électronique, qui dépend de la nature du système considéré, et la fonctionnelle universelle  $F[\rho]$  concernant seulement les électrons :

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.24)$$

où  $T[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  sont respectivement la fonctionnelle de l'énergie cinétique électronique et celle de l'interaction électron-électron.

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn met en jeu le principe variationnel pour la densité électronique : la densité de l'état fondamental est la densité qui minimise cette fonctionnelle de l'énergie.

### 2.5.2 Ansatz de Kohn et Sham

Étant donné que l'énergie totale du système s'exprime en fonction de la densité électronique, la méthode des multiplicateurs de Lagrange peut être appliquée pour établir le minimum de l'énergie  $E[\rho]$  avec la contrainte :

$$\int \rho(r)dr = N \quad (2.25)$$

Définissons alors :

$$\mu = v(r) + \frac{\partial F[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.26)$$

où  $\mu$  est le multiplicateur de Lagrange, et aussi le potentiel chimique du système.

La fonctionnelle de l'énergie cinétique est définie par :

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \int \Psi_i^* \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \Psi_i dx \quad (2.27)$$

La fonction d'onde à un seul électron  $\Psi_i$  et la densité électronique  $\rho(r)$  forment la relation suivante :

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (2.28)$$

La fonctionnelle de l'énergie cinétique classique correspond au déterminant de Slater dans la méthode de Hartree-Fock, elle décrit l'énergie cinétique de  $N$  électrons indépendants. Le noyau de l'ansatz de Kohn et Sham est la définition de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.29)$$

La fonctionnelle universelle  $F[\rho]$  devient :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.30)$$

où  $J[\rho]$  est l'énergie de l'interaction électrons-électrons classique, c'est-à-dire, l'énergie répulsive entre les électrons. La différence entre  $V_{ee}[\rho]$  et  $J[\rho]$  est la contribution de l'échange et de la corrélation électronique. Ceci signifie que l'énergie d'échange-corrélation inclut aussi la différence entre l'énergie cinétique réelle  $T[\rho]$  et classique  $T_s[\rho]$ .

Avec cette nouvelle fonctionnelle  $F[\rho]$ , la définition du multiplicateur de Lagrange est devenue :

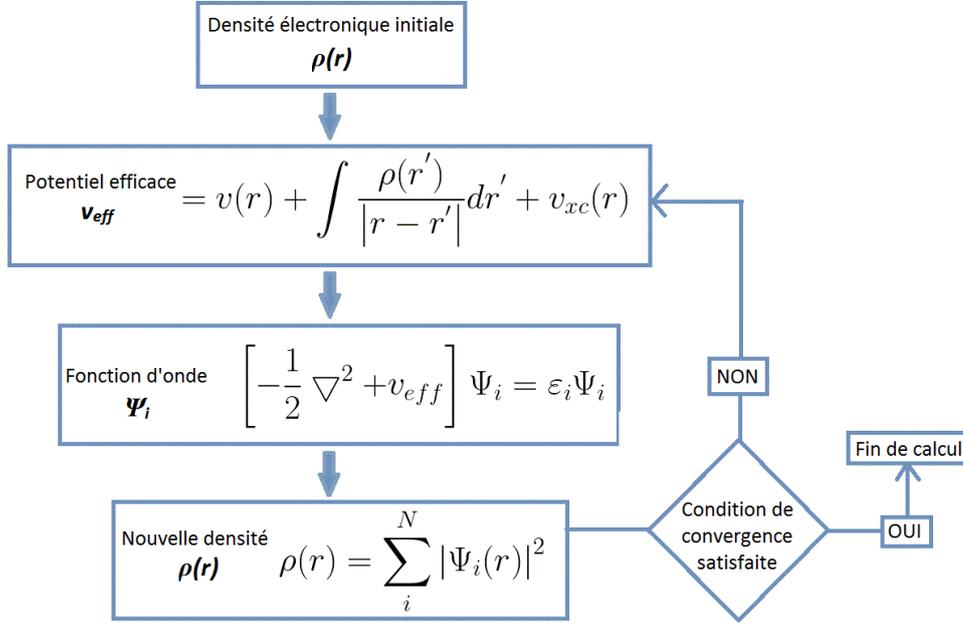
$$\mu = v_{eff}(r) + \frac{\partial T_s[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.31)$$

où le potentiel efficace  $v_{eff}$  est

$$\begin{aligned} v_{eff}(r) &= v(r) + \frac{\partial J[\rho]}{\partial \rho(r)} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \\ &= v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \\ v_{xc}(r) &= \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \end{aligned} \quad (2.32)$$

En respectant l'orthonormalité de la fonction d'onde  $\Psi_i$  et en incluant l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$ , la valeur minimale de l'énergie totale devient :

$$\hat{h}_{eff}\Psi_i = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} \right] \Psi_i = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \Psi_j \quad (2.33)$$



**FIGURE 2.2** – *Algorithme de la méthode itérative pour le calcul de la densité électronique. Puisque le potentiel efficace est une fonctionnelle unique de la densité électronique, il peut être établi à partir d'une densité électronique initiale. La fonction d'onde correspondante est ensuite calculée afin d'estimer une nouvelle densité électronique. Si ces deux densités électroniques satisfont la condition de convergence, l'itération est finie ; sinon, le potentiel efficace est calculé à nouveau pour continuer cette boucle.*

où  $\epsilon_{ij}$  est le multiplicateur de Lagrange, qui est un déterminant hermitien diagonalisable, donc l'équation ci-dessus peut être simplifiée :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} \right] \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (2.34)$$

En associant cette équation avec (Eq. 2.32) et (Eq. 2.4), l'ansatz de Kohn et Sham est obtenu. Cet ansatz est formé d'équations non-linéaires. Par ailleurs, la densité électronique est calculée par une méthode itérative dont l'algorithme est montré dans la diagramme d'états (Fig. 2.2) :

La forme de l'équation de Kohn et Sham (Eq. 2.34) est la même que l'équation de la méthode Hartree-Fock (Eq. 2.11), elles utilisent tous les deux la fonction d'onde, voire la fonction d'onde de l'état fondamental. L'opérateur de Fock comprend un opérateur intégral coulombien  $J$ , et un opérateur intégral d'échange  $K$ . Le calcul par la méthode Hartree-Fock consiste donc à résoudre de nombreuses intégrales 6-dimensionnelles. Cependant, l'ansatz de Kohn et Sham est uniquement une fonctionnelle de la densité électronique. Cette ap-

proche permet de simplifier considérablement les calculs.

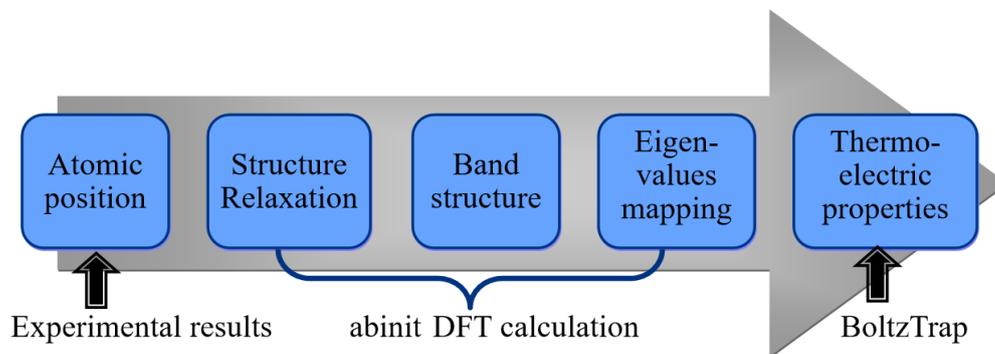
L'ansatz de Kohn et Sham ci-dessus nécessite encore une explication supplémentaire pour l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$ . Quelques approximations couramment utilisées seront présentées dans les sections suivantes, comme l'approximation de la densité locale (en anglais : local density approximation, LDA), l'approximation des gradients généralisée (en anglais : generalized gradient approximation) et etc.

## 2.6 Méthodologie du calcul des propriétés électroniques

Dans cette thèse, les calculs sur les propriétés électroniques sont réalisés par la méthode numérique *ab initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette méthode permet de calculer directement les bandes d'énergie électronique d'un solide à partir de la structure atomique, sans utiliser les modèles empiriques, ni ajouter aucun paramètre réglable.

Les calculs sont effectués avec le code *Abinit* [Gonze et al. (2009);Gonze et al. (2002)] basé sur les principes premiers (first principle). Une relaxation structurale est appliquée au début du calcul avec une tolérance sur la force totale maximale résiduelle, afin d'établir tous les atomes à leur position d'équilibre. Les électrons de coeur ne sont pas pris en compte, tandis que les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-potentiels. La plupart des fichiers potentiels utilisés dans cette thèse sont générés à partir du code *fhi98pp* [Martin and Matthias (1999)] par l'approximation des gradients généralisée (GGA) avec la fonction d'échange-corrélation Perdew-Burke-Emzerhof (PBE) [Perdew et al. (1996)][Perdew et al. (1992)]. Pour échantillonner la première zone de Brillouin, un maillage en vecteurs d'onde (*k*-points) sur des grilles de Monkhorst-Pack est défini par rapport à l'axe primitif dans l'espace réciproque.

Les bandes d'énergie sont ensuite calculées. Au moyen du code *BoltzTrap* [Madsen and Singh (2006)], le coefficient de Seebeck, les conductivités électriques et thermiques sont estimés à partir des bandes d'énergie et leurs dérivées. Le facteur de mérite électronique  $ZT$  est ainsi déterminé. La conductivité thermique est normalement produite aussi par les phonons. Ainsi, le facteur  $ZT$  calculé ici est donc une valeur maximale. La procédure complète des calculs est schématisée dans la figure 2.3.



**FIGURE 2.3** – Procédure complète des calculs. Les positions atomiques issues des résultats expérimentaux sont prises comme valeurs initiales pour lancer les calculs en DFT. Une relaxation de la structure est réalisée comme première étape, afin d'assurer que chaque atome soit à sa position d'équilibre. La structure de bande des niveaux énergétiques électroniques est ensuite calculée pour servir également à une validation pour les calculs suivants. Une cartographie complète des valeurs propres du système électronique est ensuite réalisée pour établir les propriétés thermoélectriques dans le cadre du code BoltzTrap, en utilisant l'équation de Boltzmann.

## Chapitre 3

# Optimisation des propriétés thermoélectriques

*There is an oral tradition that, shortly after Schrödinger's equation for the electronic wave-function  $\Phi$  had been put forward and spectacularly validated for simple small systems like He and H<sub>2</sub>, P.M. Dirac declared that chemistry had come to an end – its content was entirely contained in that powerful equation. Too bad, he is said to have added, that in almost all cases, this equation was far too complex to allow solution.*

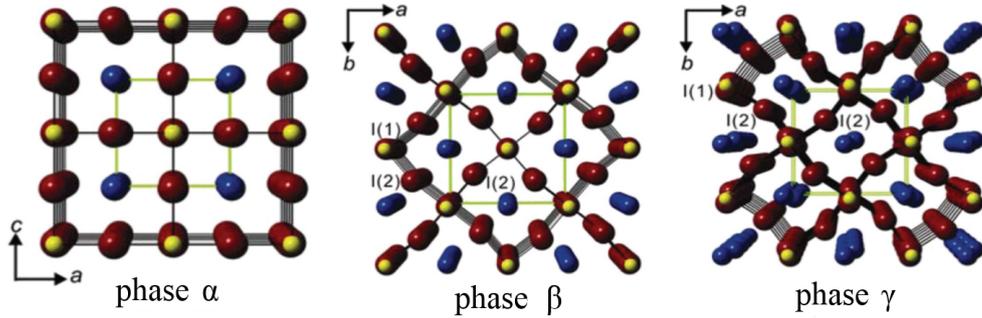
— *By W. KOHN on his Nobel Prize lecture of 1998*

### 3.1 Introduction

Ce chapitre propose l'analyse des structures de bande et des propriétés thermoélectriques afférentes à une série de matériaux introduits dans le premier chapitre, dont certains sont typiques du domaine, et d'autres potentiellement performants. L'approche est basée sur la méthode de la fonctionnelle densité pour la détermination des énergies électroniques, et sur la formulation de Boltzmann pour les propriétés thermoélectriques. Pour chaque cas d'étude, une preuve relevant du matériau à la conversion thermoélectrique ou une démarche d'optimisation est proposée respectant des critères pertinents en terme de synthèse de matériau.

### 3.2 Les pérovskites : pertinence de CsSnX<sub>3</sub> comme matériau thermoélectrique

L'halogénure aux pérovskites avec la formule CsSnX<sub>3</sub> (où X = I, Br et Cl) est une famille de matériaux qui bénéficient d'une bonne conductivité électrique.



**FIGURE 3.1** – Structure cristalline de  $\text{CsSnI}_3$  sous les trois phases principales, où les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sont respectivement cubique, tetragonale et orthorhombique. Cs atomes, bleus ; Sn atomes, jaunes ; I atomes, rouges.

Comme les autres pérovskites, ces matériaux subissent aussi une série de transitions de phase en fonction de la température [Yang et al. (2017)]. Puisque ces transitions de phase mettent en jeu une transition displacive de la structure cristalline, les phases différentes sont traitées séparément comme trois matériaux distincts via les calculs en DFT. Alors que ce matériau a été mis en exergue pour ces propriétés de photoluminescence infrarouge, nous allons montrer qu’il est aussi un bon candidat pour la conversion thermoélectrique. Nous allons pour cela définir l’halogénure permettant d’optimiser le facteur de mérite thermoélectrique et examiner son évolution en fonction de la phase du matériau.

### 3.2.1 Structure cristalline

$\text{CsSnI}_3$  présente quatre polymorphes, dont deux polymorphes existant à la température ambiante. Leur synthèse peut être réalisée par la fusion de  $\text{CsI}$  et  $\text{SnI}_2$ , parce que  $\text{CsSnI}_3$  fond à 708 K et cristallise à 718 K [Chung et al. (2012)]. Avec une baisse de température, ce matériau subit successivement les transitions de la *phase* –  $\alpha$  à la *phase* –  $\beta$  puis à la *phase* –  $\gamma$ , allant de la plus haute symétrie à la plus basse. Comme montré dans la figure (Fig. 3.1), la structure cubique devient tetragonale à 380 K et orthorhombique à 300 K.

Ces trois phases sont de couleur noire. Après l’exposition à l’air pendant 1 h, la *phase* –  $\gamma$  se transforme en *phase* –  $Y$ , qui est de couleur jaune. La *phase* –  $Y$  possède une structure unidimensionnelle avec double chaîne. En raison d’une très faible symétrie et d’un nombre d’atomes à simuler trop important, les calculs de la *phase* –  $Y$  ne sont pas inclus dans cette étude.

Phase	Atome	Position	x	y	z
$\alpha$	Cs	1a(m-3m)	0	0	0
$\alpha$	Sn	1b(m-3m)	0.5	0.5	0.5
$\alpha$	I	3c(4/mmm)	0	0.5	0.5
$\beta$	Cs	2d(mmm)	0	0.5	0
$\beta$	Sn	2b(4/m)	0	0	0.5
$\beta$	I(1)	2a(4/m)	0	0	0
$\beta$	I(2)	4h(m2m)	0.21	0.29	0.5
$\gamma$	Cs	4c(m)	0.006	0.25	0.04
$\gamma$	Sn	4b(-1)	0.5	0	0
$\gamma$	I(1)	4c(m)	0.476	0.25	0
$\gamma$	I(2)	8d(1)	0.294	-0.019	-0.70

**TABLE 3.1** – Coordonnées atomiques de  $\text{CsSnI}_3$  aux phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . La multiplicité, la lettre Wyckoff et la symétrie du site sont données dans la colonne de position.

### 3.2.2 Propriétés thermoélectriques

Le calcul commence à partir de positions atomiques, qui sont issues des résultats expérimentales reportés dans le tableau 3.1. Pour  $\text{CsSnBr}_3$  et  $\text{CsSnCl}_3$ , les calculs s'appuient sur les mêmes coordonnées que pour  $\text{CsSnI}_3$  aux mêmes phases. Pour que les atomes soient à leurs positions d'équilibre, la structure est ensuite relaxée en utilisant la technique de la minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) avec une tolérance de force absolue maximale de  $5,0 \times 10^{-5}$  Hartree / Bohr et une énergie de coupure à 40 Ha. Il s'agit d'une optimisation complète de la géométrie cellulaire avec une énergie de coupure de type « smearing » à 0,5 Ha. Ceci permet de définir une énergie cinétique efficace pour les ondes planes, proche, mais inférieure au maximum de l'énergie cinétique [Bernasconi et al. (1995)]. Pour la *phase* –  $\alpha$ , une grille de  $6 \times 6 \times 6$   $k$ -points est introduit pour l'intégration dans la première zone de Brillouin, de  $5 \times 5 \times 7$   $k$ -points pour la *phase* –  $\beta$  et de  $12 \times 8 \times 12$  pour la *phase* –  $\gamma$ . Après cette optimisation de structure, les paramètres de maille ont varié de 0,07% à 2,17%, comme le présente le tableau 3.3. Puisque toutes les variations sont inférieures à 3%, les résultats de relaxation sont cohérents avec les résultats expérimentales, comme cela a été démontré dans la littérature [Yamada et al. (1991); Scaife et al. (1974); Barrett et al. (1971)].

Puisque les potentiels LDA sous-estiment la valeur de l'énergie de gap, les fichiers de potentiels PBE-GGA générés par le code *fhi98pp* (développé par *Fritz-Haber-Institut*) sont appliqués. Des bandes d'énergie électronique sont ensuite calculées avec une grille de  $k$ -points plus dense comme l'illustre la figure 3.2. La

Matériaux	Paramètres de maille (Bohr)		
	expérience	relaxation	pourcentage
CsSnI <sub>3</sub> - $\alpha$	$a = 11.727$	$a = 11.736$	0.07%
CsSnI <sub>3</sub> - $\beta$	$a = 16.577$	$a = 16.216$	2.17%
	$c = 11.831$	$c = 11.924$	0.7%
CsSnI <sub>3</sub> - $\gamma$	$a = 16.417$	$a = 16.316$	0.62%
	$b = 23.391$	$b = 23.563$	0.74%
	$c = 16.332$	$c = 16.474$	0.87%
CsSnBr <sub>3</sub> - $\alpha$	$a = 10.968$	$a = 10.990$	0.2%
CsSnBr <sub>3</sub> - $\beta$	$a = 15.486$	$a = 15.234$	1.62%
	$c = 10.970$	$c = 11.190$	2.0%
CsSnCl <sub>3</sub> - $\alpha$	$a = 10.507$	$a = 10.483$	0.23%

**TABLE 3.2** – *Variation des paramètres de maille des matériaux. La structure des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont respectivement cubique, tétragonale et orthorhombique.*

comparaison des structures de bande montre que la valeur de l'énergie de gap augmente avec la transition de la *phase* –  $\alpha$  à la *phase* –  $\beta$  puis à la *phase* –  $\gamma$ , ceci correspond à une décroissance de la température et à une réduction de la symétrie. Toutes les valeurs de gap sont rassemblées dans le tableau 3.3.

Pour la même phase, la valeur de gap s'accroît avec le numéro atomique des halogènes, de CsSnCl<sub>3</sub> à CsSnBr<sub>3</sub> puis à CsSnI<sub>3</sub>. En comparant ces résultats de calcul avec la littérature, nous montrons que la LDA donne une valeur encore plus faible que celle issue de la GGA. Toutes les deux sous-estiment les résultats expérimentaux, en raison d'un défaut intrinsèque de la DFT sur l'estimation de la valeur de l'énergie de gap.

Cette augmentation du gap conduit à une conductivité électrique plus faible et à un coefficient Seebeck plus élevé. Pour évaluer globalement la performance thermoélectrique, une cartographie complète des valeurs propres est générée avec une énergie de coupure à 40 Ha et plus de mille k-points. Les propriétés thermoélectriques sont ainsi établies en résolvant les équations de Boltzmann par le code *BoltzTrap*.

Dans la figure 3.4, l'évolution du facteur de mérite  $ZT$  est décrite en fonction de la température. Sachant que la transition de phase est displacive, chaque phase n'existe que dans son champ de stabilité. La figure 3.4 montre que le facteur de mérite  $ZT$  de CsSnI<sub>3</sub> s'améliore avec la diminution de la température. La *phase* –  $\gamma$ , à température ambiante, se caractérise par la performance thermoélectrique la plus remarquable. Comme le révèle la comparaison entre

Matériaux	Value de gap (eV)		
	GGA	Atures calc.	Exp.
CsSnI <sub>3</sub> - $\alpha$	0.348	0.295 (a), 0.434 (b)	
CsSnI <sub>3</sub> - $\beta$	0.591	0.453 (a), 0.641 (b)	
CsSnI <sub>3</sub> - $\gamma$	0.623	0.503 (a), 0.885 (b)	1.3 (c)
CsSnBr <sub>3</sub> - $\alpha$	0.494	0.351 (a)	
CsSnBr <sub>3</sub> - $\beta$	0.829	0.574 (a)	1.8 (d)
CsSnCl <sub>3</sub> - $\alpha$	0.809	0.744 (a)	2.9 (e)

**TABLE 3.3** – Comparaison entre les valeurs de gap pour CsSnX<sub>3</sub> (X=Br, Cl, I) aux différentes phases avec celles issues de la littérature. Les références des autres calculs sont listées au dessous :

(a) L. Huang and W. R. L. Lambrecht LDA pseudo potential plane-wave method

(b) J. Chabot, M. Côté and J. Brière GGA pseudo potential plane-wave method

(c) K. Shum et al.

(d) S. J. Clark, C. D. Flint and J. D. Donaldson

(e) A. S. Voloshinovskii, S. V. Myagkota, N. S. Pidzyrailo and M. V. Tokarivskii

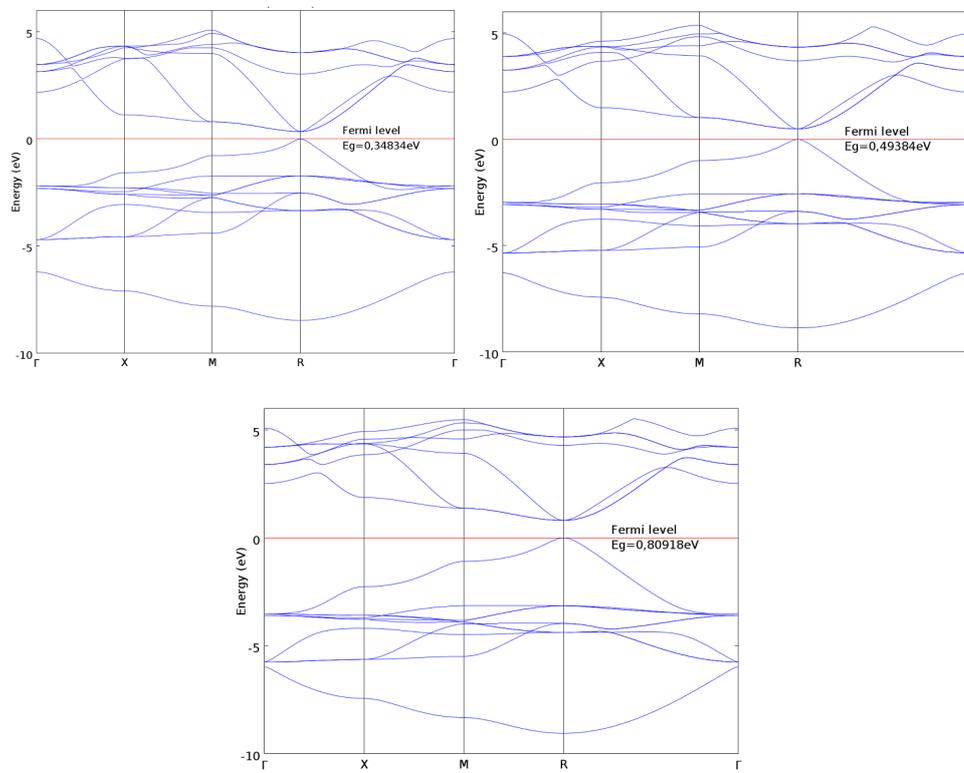
les trois courbes, CsSnCl<sub>3</sub> est plus favorable que CsSnBr<sub>3</sub> et CsSnI<sub>3</sub>.

### 3.2.3 Conclusion

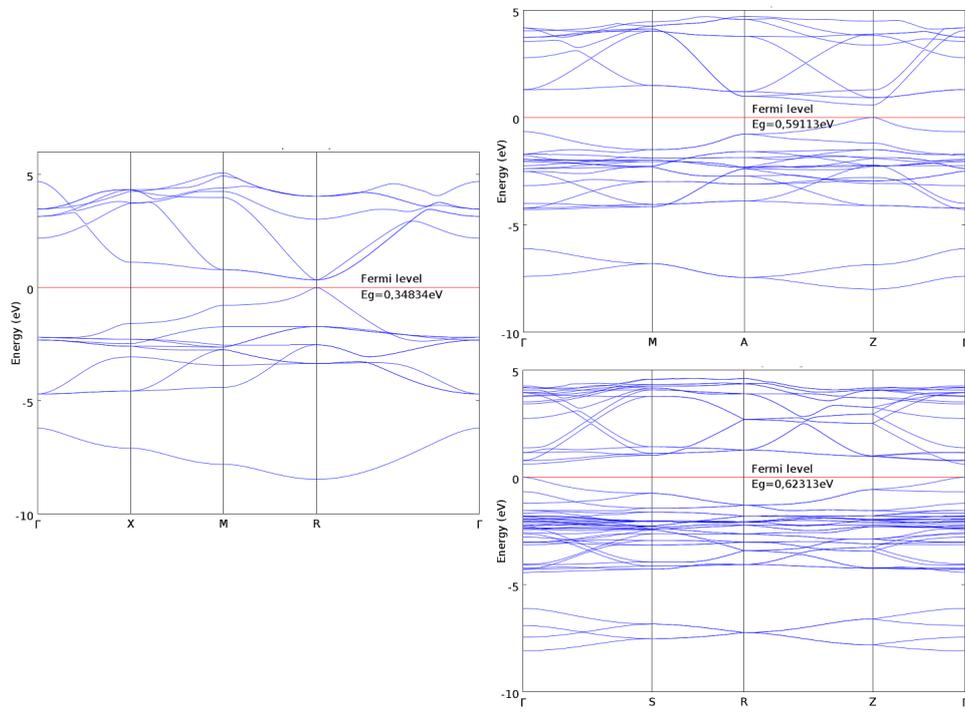
Les calculs des bandes d'énergie électronique servent également à une validation de notre analyse. Les allures des bandes d'énergie et les valeurs des énergies de gap issues de cette étude sont en effet cohérents avec ceux rapportés par les autres simulations. Ceci assure la fiabilité des estimations des performances thermoélectriques.

La cohérence entre la relaxation de la structure et les résultats expérimentaux confirme que les calculs DFT sont à même d'optimiser les paramètres de maille. En comparaison aux deux autres phases, la *phase* -  $\gamma$  produit une performance thermoélectrique supérieure. Une amélioration supplémentaire peut-être apportée par la nanostructuration en baissant la conductivité thermique due aux phonons.

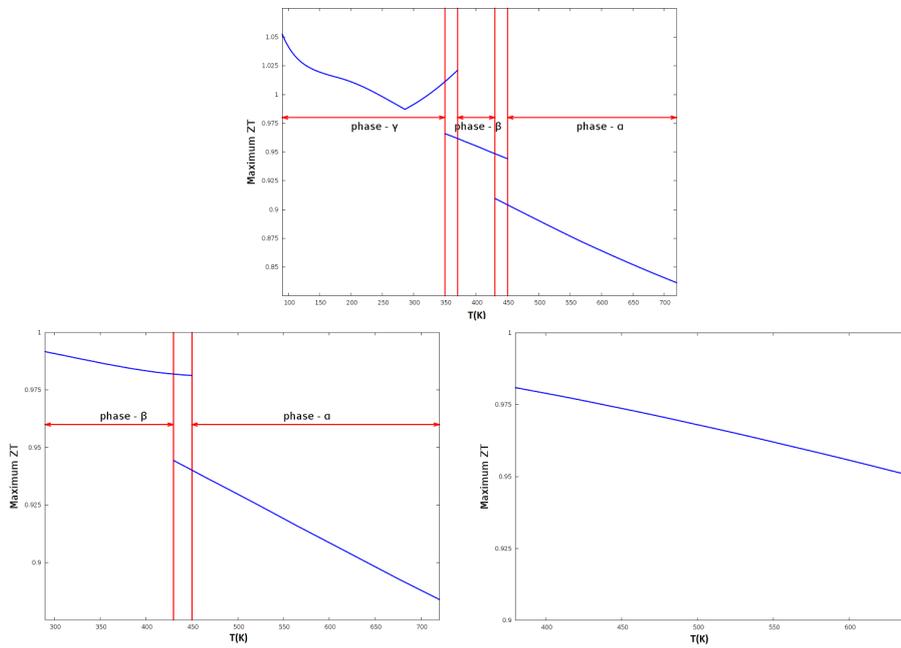
Avec un facteur de mérite (électronique) avoisinant l'unité sur un vaste domaine de température allant de 100K à 450K, nous avons finalement montré ici que CsSnI<sub>3</sub> est un candidat pertinent pour les applications de la thermoélectricité. Bien que ses composés (Cs et Sn) impliquent des limitations dans leur utilisation à grande échelle, sa synthèse reste relativement aisée.



**FIGURE 3.2** – Bandes de l'énergie électronique de  $\text{CsSnI}_3-\alpha$  (en haut à gauche),  $\text{CsSnBr}_3-\alpha$  (en haut à droite) et  $\text{CsSnCl}_3-\alpha$  (en bas).



**FIGURE 3.3** – Bandes de l'énergie électronique de  $\text{CsSnI}_3$  à la phase  $\alpha$  (à gauche),  $\beta$  (en haut à droite) et  $\gamma$  (en bas à droite)



**FIGURE 3.4** – Evolution du maximum de la valeur de  $ZT$  pour  $CsSnI_3$  (en haut),  $CsSnBr_3$  (en bas à gauche) et  $CsSnCl_3$  (en bas à droite) en fonction de la température. Les champs de stabilité correspondant à chaque phase sont aussi indiqués dans la figure par des intervalles de température.

### 3.3 Les oxydes : optimisation du dopage de l'Oxyde de Zinc pour un thermoélectrique transparent

L'oxyde de zinc a été largement étudié en tant qu'oxyde conducteur transparent. L'application de cette catégorie de matériaux nécessite une bonne transmittance dans les longueurs d'onde du visible et une faible résistance électrique. En raison de son large gap d'environ 3,3 eV, ZnO est tout à fait pertinent car transparent dans un intervalle de longueur d'onde allant 350 à 800 nm.

Cependant, ZnO est aussi un matériau thermoélectrique prometteur à haute température grâce à son point de fusion élevé (vers 1800 °C) et sa résistance à l'oxydation. En combinant ses avantages, ZnO est considéré comme un bon choix pour réaliser un générateur thermoélectrique transparent.

Afin d'améliorer la conductivité électrique faible, il est dopé avec l'aluminium. Dans la suite, nous allons donc évaluer l'influence du dopage d'Al en terme de concentration sur la performance thermoélectrique. Comme la lacune d'oxygène est le défaut prédominant de ZnO, qui est intrinsèquement un donneur, son impact est également inclus dans cette étude.

#### 3.3.1 Structure cristalline

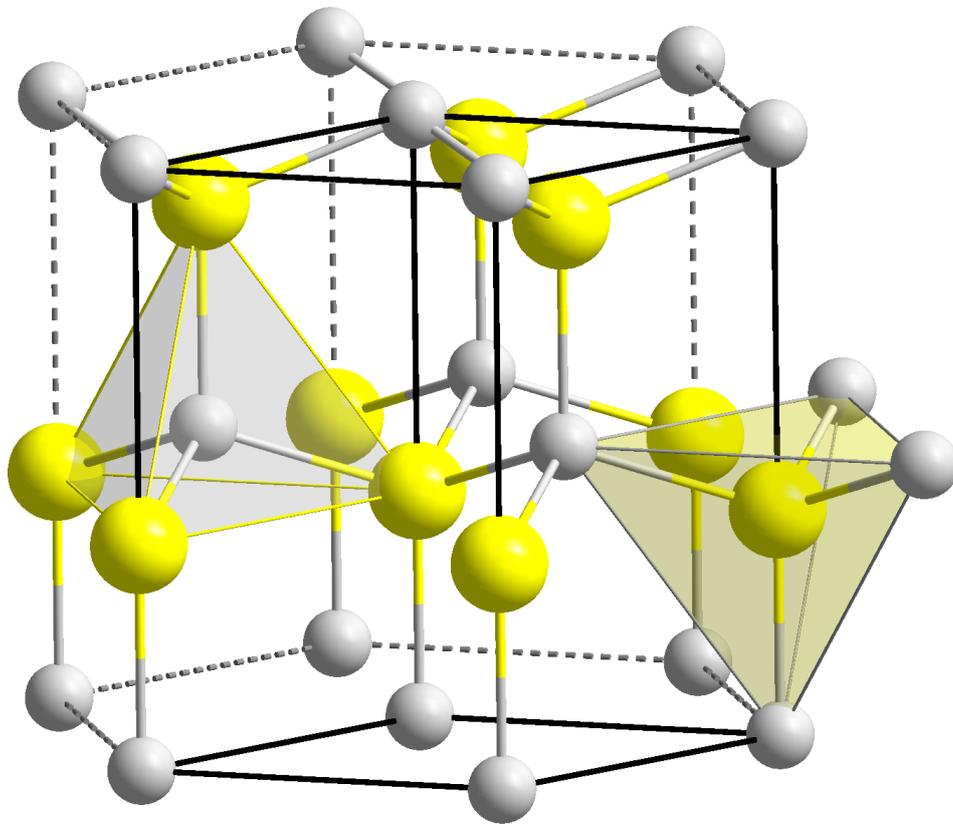
L'oxyde de zinc sous sa forme cristalline de type wurtzite est d'origine naturelle, cette structure cristalline est montrée dans la figure 3.5 et les positions atomiques correspondantes sont indiquées dans le tableau 3.4. Le groupe d'espace est  $P6_3mc$  et les paramètres de maille sont  $a = 3,25 \text{ \AA}$  et  $c = 5,237 \text{ \AA}$ .

Atome	Multiplicité	lettre Wyckoff	Symétrie du site	Coordonnées
Zn	2	b	3m	(1/3, 2/3, 0)
O	2	b	3m	(1/3, 2/3, 0.38)

TABLE 3.4 – Structure cristalline de l'oxyde de Zinc.

#### 3.3.2 Propriétés thermoélectriques

Dans la première étape de la procédure de calcul, la structure est relaxée en utilisant la minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) avec une tolérance de force absolue maximale de  $5,0 \times 10^{-5}$  Hartree/Bohr et une énergie de coupure à 40 Ha. Une grille de Monkhorst-Pack d'une taille de  $5 \times 5 \times 3$  (MP) décalée selon le vecteur (0,0 0,0 0,5) est utilisée. Les pseudopotentiels à norme conservée GGA-PBE sont générés par le code *fhi98pp* avec la configura-



**FIGURE 3.5** – Structure wurtzite de  $\text{ZnO}$ . Le prisme formé par les lignes noires épaisses est la maille élémentaire.

tion suivante des électrons de valence :  $\text{Zn}(3d^{10}4s^2)$ ,  $\text{O}(2s^22p^4)$  et  $\text{Al}(3s^23p)$ .

Les paramètres de maille sont optimisés de  $a = 3,25 \text{ \AA}$  et  $c = 5,237 \text{ \AA}$  à  $a' = 3,314 \text{ \AA}$  et  $c' = 5,336 \text{ \AA}$ , avec moins de 2% de variation. Même si la relaxation de la structure est effectuée sans obstacle, les calculs en DFT suivants se sont révélés étonnamment difficiles, même pour le ZnO pur (une sous-estimation de 80% pour la valeur de gap). Les valeurs de gap rapportées varient entre 2,1eV et 4,2eV, tandis que le résultat expérimental est de 3,6eV [Tsoi et al. (2006)].

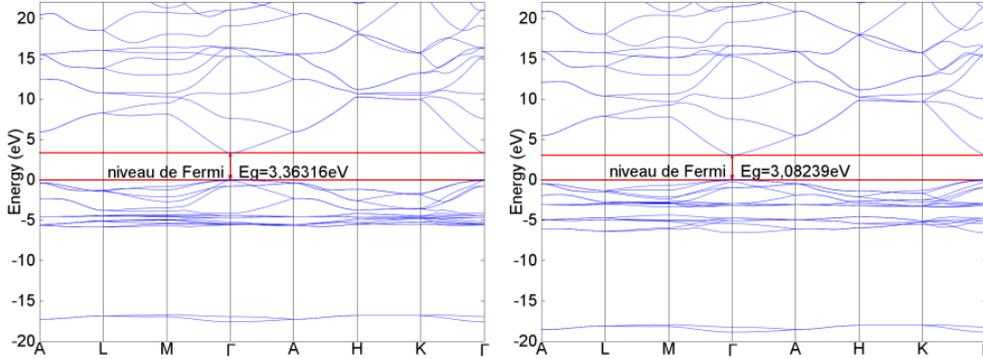
De nombreux articles ont indiqué qu'un gap plus raisonnable peut être obtenu avec l'application de l'approche  $G^0W^0$ , pour tenir compte de Coulomb fortement corrélée entre les orbitales de sous-couche d et de la couche de valence s. Ensuite, M. Stankovski et al. [Stankovski et al. (2011)] ont montré en détail que l'estimation de la valeur de gap dépend fortement du choix du modèle de pôle plasmon (PPM), et que l'approche  $G^0W^0$  ne parvient pas à avoir un gap cohérent sans un tel modèle (avec le PPM développé par Hybertsen et Louie,  $HL$ , 80 Ry et 3000 bandes incluses, le gap est d'environ 3,3 eV).

D'autre part, le gap calculé de 0,67 eV à l'état fondamental (LDA) sans  $G^0W^0$  par M. Stankovski est bien cohérent avec le nôtre de 0,66 eV (GGA). Vu que le gap joue un rôle important sur les propriétés de transport et que les techniques de calcul ne sont pas assez fiables pour le rectifier, une correction de ciseaux est appliquée sur la structure de bande et la cartographie complète des valeurs propres.

Comme l'a rapporté X. Qu et al. [Qu et al. (2011)], de nombreux chercheurs ont augmenté le nombre de mailles cristallines et remplacé un atome de Zn par un atome d'Al, afin d'étudier l'influence du dopage. Néanmoins, pour simuler ZnO avec 3% d'Al, il est nécessaire d'introduire un super-réseau de  $2 \times 2 \times 4$  mailles élémentaires, soit  $\text{Zn}_{31}\text{Al}_1\text{O}_{32}$ . Le calcul sera encore plus lourd pour ZnO avec 1% d'Al.

Dans la recherche de cette thèse, le dopage aux différents niveaux de concentration est décrit à l'aide de l'approche du pseudo-potentiel alchimique. Il permet de créer un pseudo-atome à partir d'un mélange des pseudo-potentiels existants.

Le numéro atomique de ce pseudo-atome est donc intermédiaire et dépend des potentiels parents. Cette méthode n'est pas toujours fiable et elle nécessite la validation par la relaxation de structure cristalline, le calcul de la structure de bande, etc. Les paramètres de maille de la structure relaxée sont  $a = 3,21 \text{ \AA}$  et  $c = 5,45 \text{ \AA}$ , les variations des deux paramètres sont respectivement de 1,2% et de 4%. Cette relaxation sert de première validation de l'approche alchimique pour ZnO. La deuxième validation vient de la cohérence entre les structures de



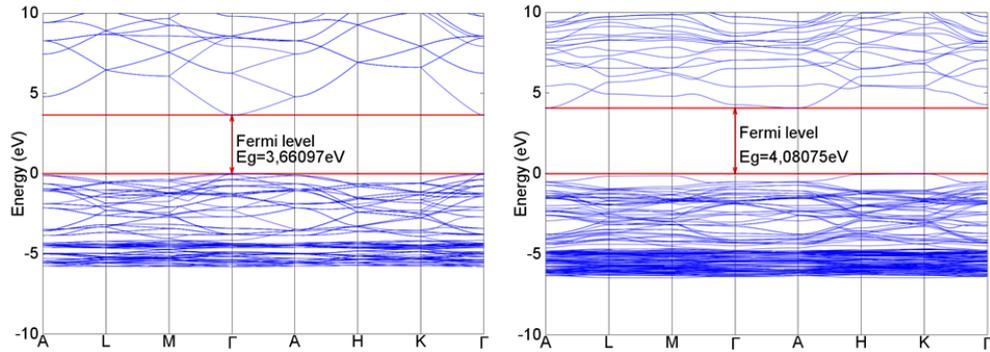
**FIGURE 3.6** – Bandes d'énergie du pur ZnO et de ZnO avec 4% d'Al. Le gap est marqué par les deux lignes horizontales rouges et sa valeur est indiquée. Les bandes de conduction sont décalées vers le haut de 2,7 eV pour corriger la sous-estimation de la valeur du gap par DFT, de même pour les valeurs propres au-dessus du niveau de Fermi dans la cartographie complète.

bandes calculées dans cette étude et celles de X. Qu, dont les résultats sont obtenus avec un super-réseau. La figure 3.6 montre les bandes d'énergie décalées de ZnO pur et de ZnO avec 4% d'Al. Elle souligne que le gap devient moins large en ajoutant l'aluminium. En raison de l'interaction entre les orbitales  $3p$  d'Al et  $4s$  de Zn, les bandes se scindent aux hautes énergies en bandes de valence et aux basses énergies en bandes de conduction.

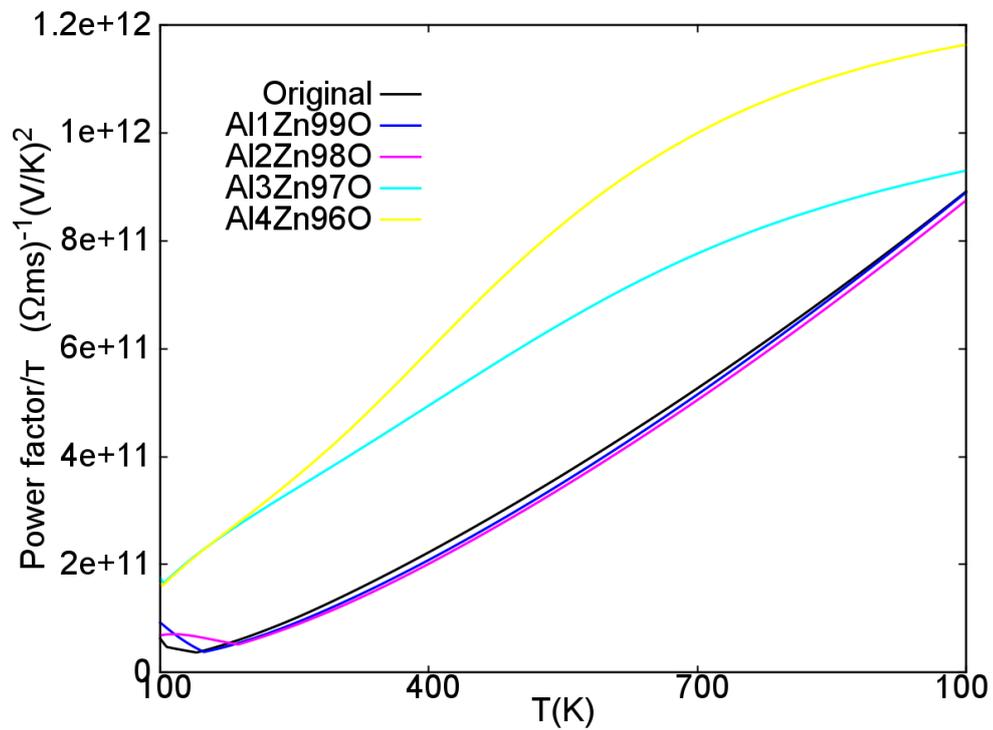
ZnO possède communément des défauts liés à des lacunes d'oxygène qui est un donneur intrinsèque. Pour étudier la modification du facteur de mérite ZT liée à ce défaut, des simulations relatives sont réalisées en créant un super-réseau de  $2 \times 2 \times 2$  mailles, i.e.  $\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}$ . Parmi ces seize atomes d'oxygène, un atome est enlevé pour introduire une lacune à un taux de 6,25%. Les bandes d'énergie sont montrées dans la figure 3.7. La lacune d'oxygène a élargi le gap de  $0,66\text{eV}$  à  $1,08\text{eV}$  (calculs à l'état fondamental, avant le décalage uniforme), ce résultat est en accord avec la simulation de A.F. Kohan [Kohan et al. (2000)].

La figure 3.8 montre que le dopage Al améliore largement le facteur de puissance pour ZnO. Cette amélioration est renforcée en augmentant le niveau de concentration de 1% à 4%. Au contraire, certaines études expérimentales montrent qu'une amélioration supérieure existe au taux de 2% [Cheng et al. (2009)]. Parce qu'au delà de 2% d'aluminium,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  apparaît dans les échantillons en raison de la limite de solubilité,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  indexé sur  $\text{Zn}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}$  peut être observé par XRD [Ohtaki et al. (1996)]. Par suite de la présence de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , l'amélioration du dopage Al sur la conductivité électrique est très limitée.

Récemment, M. Ruoho et al. ont rapporté des mesures expérimentales du fac-



**FIGURE 3.7** – Bande de l'énergie pour le super-réseau de  $2 \times 2 \times 2$  mailles élémentaires. La figure de gauche correspond au ZnO pur, celle de droite correspond au ZnO avec une lacune d'un atome d'oxygène, soit 6,25%. La bande de conduction de ZnO parfait est décalées de 3 eV pour que le bas de la bande de conduction se situe au même niveau d'énergie que celle de l'expérience. De même pour la bande de conduction de ZnO avec lacune.



**FIGURE 3.8** – Facteur de puissance de ZnO avec 1%-4% d'aluminium en fonction de la température

teur de puissance et sur la concentration de porteurs de charge pour une couche mince de ZnO dopée Al, préparée par dépôt de couche atomique (en anglais : atomic layer deposition, ALD) [Ruoho et al. (2013)]. La phase de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  n'est pas observée dans le spectre GIXRD (Grazing incidence X-Ray Diffraction) de son rapport.

### 3.3.3 Conclusion

L'analyse des structures de bande d'énergie électronique pour ZnO a eu pour objectif d'étudier l'influence du dopage Al sur la performance thermoélectrique. Avec un niveau de concentration d'aluminium compris entre 2% et 3%, l'amélioration du facteur de puissance par le dopage est renforcée. Néanmoins, il faut absolument prendre en compte de l'apparition de la phase  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  pour une compréhension claire des résultats provenant des simulations en DFT. Par conséquent, les nouvelles techniques de dopage permettant l'introduction de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  pour jouer le rôle de donneur au lieu de composer l'impureté  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  seront très prometteuses.

Concernant les techniques de calcul, les pseudo-potentiels alchimiques se sont révélés fiables et pratiques pour le traitement de ZnO. Étant donné que le temps de calcul par DFT est très sensible au nombre d'atome dans la maille primitive, la création des pseudo-atomes a aidé à économiser un temps de calcul considérable.

De plus, l'influence de lacune d'oxygène est également étudiée avec un super-réseau. La comparaison de la structure de bandes avec celles de la littérature a servi à valider la configuration des fichiers de calcul (par exemple, l'énergie de coupure, la grille des points MP, les conditions de convergence pour la fonction d'onde, etc.). L'analyse thermoélectrique montre que la lacune d'oxygène nuit à la performance thermoélectrique en diminuant la conductivité électrique. Cette diminution est en accord avec l'élargissement du gap.

## 3.4 Les chalcogénures de Bismuth : cas des alliages de tellure et de sélénium

Le tellure de bismuth et ses alliages de sélénium sont les matériaux thermoélectriques classiques qui ont été utilisés dès la découverte des effets thermoélectriques avec un facteur de mérite  $ZT$  rapporté de 0,68 à la température ambiante [Goldsmid (2013)]. Jusqu'à présent, diverses technologies sont appliquées pour renforcer leur pouvoir thermoélectrique, y compris le dopage avec Sb, Se, etc. [Yamashita et al. (2003); Yamashita and Tomiyoshi (2004)] et la

nanostructuration basée sur les nanopoudres, nanofils et couches minces atomiques [Ma et al. (2008); Poudel et al. (2008)]. O. Yamashita et S. Tomiyoshi ont rapporté que leurs spécimens : *p - type*  $(Bi_{0,25}Sb_{0,75})_2Te_3$  et *n - type*  $Bi_2(Te_{0,94}Se_{0,06})_3$ , atteignaient respectivement des  $ZT$  maximum de 1,41 et 1,13 à 308K. Y. Ma et al. ont rapporté un pic de  $ZT$  d'environ 1,4 à 100°C et de 1,2 à température ambiante pour les alliages de tellurure de bismuth avec antimoine (BiSbTe) préparés à partir de nanopoudres.

### 3.4.1 Structure cristalline

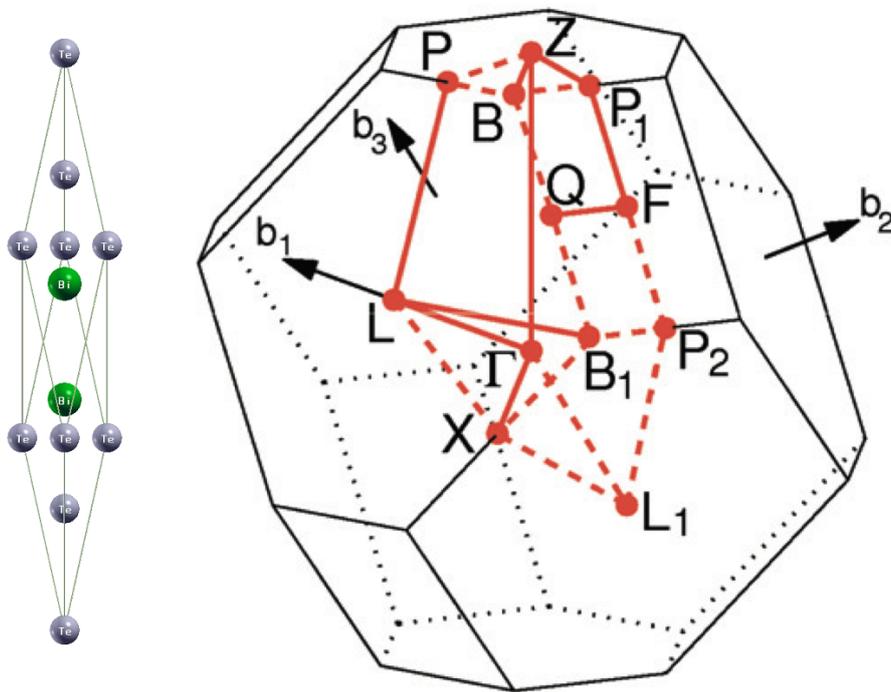
Le tellurure de bismuth possède une structure cristalline rhomboédrique avec un groupe d'espace  $D_{3d}^5 (R - 3m)$ . Dans la maille élémentaire, il inclut cinq couches atomiques dans l'ordre suivant : Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1) le long de l'axe  $c$ , où Te(1) et Te(2) dénotent deux types différents d'atomes de tellure. Ces couches quintuples sont séparées par des forces faibles de van der Waals. Les paramètres de maille sont  $a = 4,4842 \text{ \AA}$  et  $c = 31,3767 \text{ \AA}$  pour la maille élémentaire de 15 atomes. Pour faciliter les calculs, la maille primitive de 5 atomes est utilisée, comme montré dans la figure 3.9. Les positions atomiques sont citées dans le tableau 3.5.

Atome	Multiplicité	lettre Wyckoff	Symétrie du site	Coordonnées
Bi	2	c	3m	$(u, u, u)$
				$(-u, -u, -u)$ et $u = 0,399$
Te(1)	2	c	3m	$(v, v, v)$
				$(-v, -v, -v)$ et $v = 0,792$
Te(2)	1	a	-3m	$(0, 0, 0)$

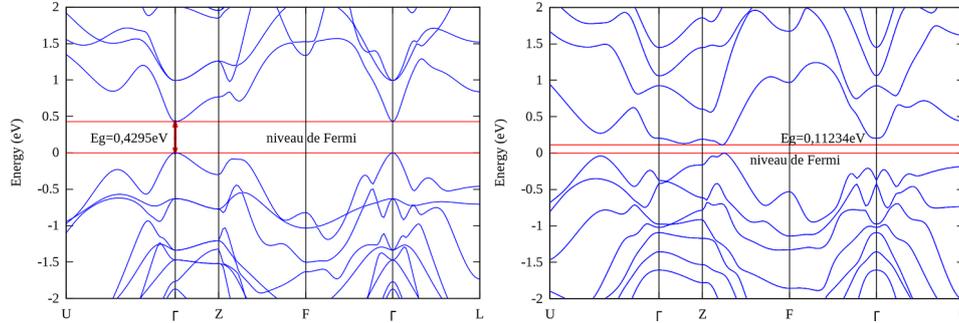
**TABLE 3.5** – Coordonnées des atomes dans la maille primitive trigonale de paramètre de maille  $a = 10,45 \text{ \AA}$  et d'angle rhomboédrique  $\alpha = 24^\circ 8'$ .

### 3.4.2 Résultats de simulation

Comme le bismuth est un élément lourd avec un numéro atomique de 83, les effets relativistes doivent être pris en compte. Ainsi, les pseudopotentiels gaussiens à double espace séparables (en anglais : separable dual-space Gaussian pseudopotentials) proposés par Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH) sont utilisés dans les calculs suivants avec l'approximation des gradients généralisée (GGA) [Hartwigsen et al. (1998)]. Afin d'obtenir des résultats plus fiables, les orbitales 5d sont aussi incluses pour le bismuth. Plus précisément, les fichiers de pseudopotentiels contiennent les orbitales suivantes :  $5d^{10}6s^26p^3$  pour le bis-



**FIGURE 3.9** – Structure cristalline de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (gauche) et sa première zone de Brillouin (droite). Les atomes de Bi et de Te sont respectivement en couleur verte et violette. Les points de symétrie utilisés pour tracer la structure de bande sont  $P$ ,  $\Gamma$ ,  $Z$ ,  $F$  et  $L$ . La dénomination peut être différente. Le point  $P$  marqué dans la figure est aussi nommé  $U$  dans la littérature.



**FIGURE 3.10** – Structure de bande pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sans l'interaction spin-orbite (à gauche) et avec l'interaction spin-orbite (à droite). Le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont soulignés par deux lignes droites en rouge avec l'indication de la valeur de gap.

muth,  $5s^25p^4$  pour le tellure et  $4s^24p^4$  pour le sélénium.

Une optimisation complète sur la structure est réalisée au début de calcul avec la minimisation BFGS sous une tolérance de force absolue maximale de  $5,0 \times 10^{-5}$  Hartree / Bohr. La grille de Monkhorst-Pack  $4 \times 4 \times 4$  est décalée selon le vecteur  $(0,5 \ 0,5 \ 0,5)$ . L'énergie de coupure est fixée à 60 Ha. Le paramètre de maille relaxé est de  $a = 10,59 \text{ \AA}$  avec 1,3% de variation. Le nouvel angle rhomboédrique est de  $24,5^\circ$  avec 1,1% de variation. Ces données sont en accord avec la littérature [Mishra et al. (1997)].

L'interaction spin-orbite est prise en compte tout au long de la procédure de calcul. Les calculs avec ou sans cette interaction montrent une différence considérable, comme le confirme les résultats sur les bandes d'énergie calculées.

En incluant 80 bandes, les bandes d'énergie sont estimées avec une grille de Monkhorst-Pack de 826  $k$ -points et projetées sur le parcours traversant les points de symétrie :  $U - \Gamma - Z - F - \Gamma - L$ . La figure 3.10 montre respectivement la structure de bande pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  avec et sans l'interaction spin-orbite.

Une différence significative entre les deux schémas est observée. Sans l'interaction spin-orbite, un gap direct se situe au point  $\Gamma$  avec des bandes paraboliques. En considérant cette interaction, la valeur de gap diminue de 0,43 eV à 0,11 eV. Et la bande de valence possède deux maxima subsidiaires se trouvant à un point hors symétrie proches du point  $Z$ . Ces résultats sont confirmés par la simulation de Mishra [Mishra et al. (1997)], qui a utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) avec la méthode muffin-tin orbitales linéaires dans l'approximation de sphère atomique (en anglais : muffin-tin orbital method in the atomic-sphere approximation, LMTO-ASA) et de Zahid [Zahid and Lake (2010)], qui a utilisé

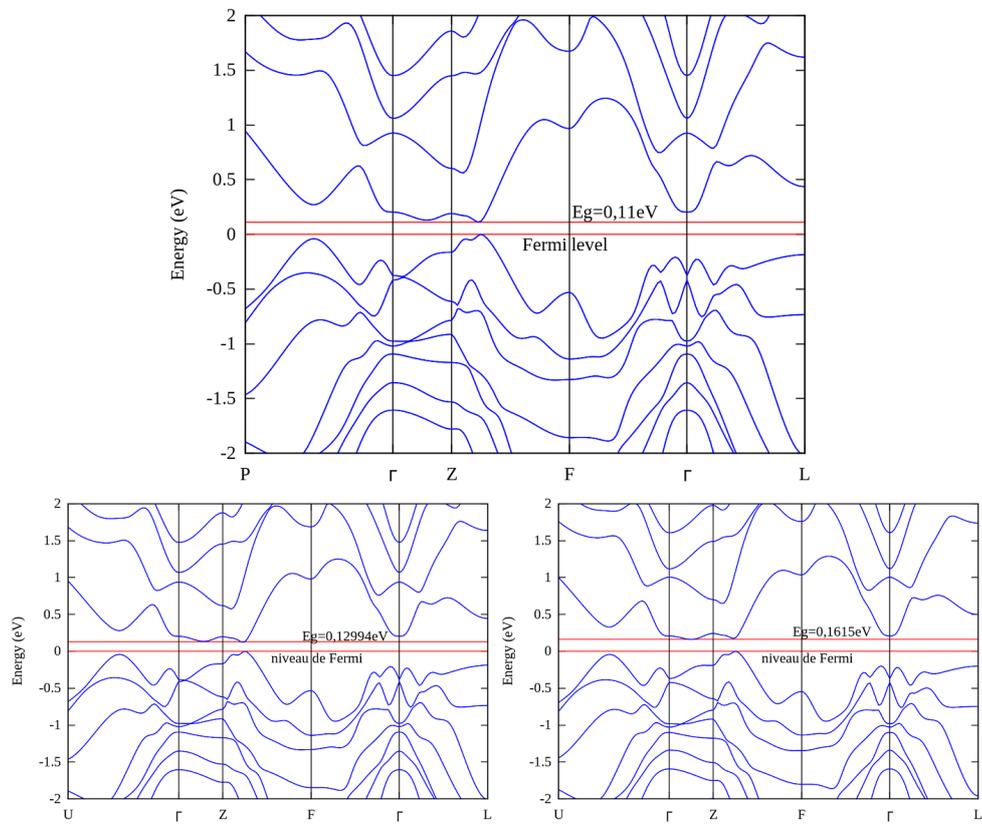
la «*projector augmented wave method*» avec PBE-GGA. Cependant, comme il arrive couramment en DFT, la valeur de gap est à nouveau sous-estimée en comparaison avec le résultat expérimental de 0,15 eV [Goltsman et al. (1973)]. Mishra a rapporté une valeur de 0,11 eV, qui est confirmée par l'étude de cette thèse, tandis que les autres ont rapporté des valeurs allant de 90 meV (par Zahid) à 140 meV [Shi et al. (2015)].

Afin de renforcer la performance de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  par l'ingénierie de structure de bande, les calculs pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0,15$  et  $0,8$ ) ont également été réalisés par la création des pseudopotentiels alchimiques. Cette méthode est validée par la cohérence excellente entre la structure relaxée et les résultats expérimentaux. Les structures de bande ont ensuite été tracées dans la même configuration de calcul que celle de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Une augmentation de la valeur de gap est observée à partir de la figure 3.11. Les mesures expérimentales ont confirmé un accroissement similaire en ajoutant Se dans  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , à savoir de 0,15 eV pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à 0,3 eV pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  [Greenaway and Harbeke (1965)].

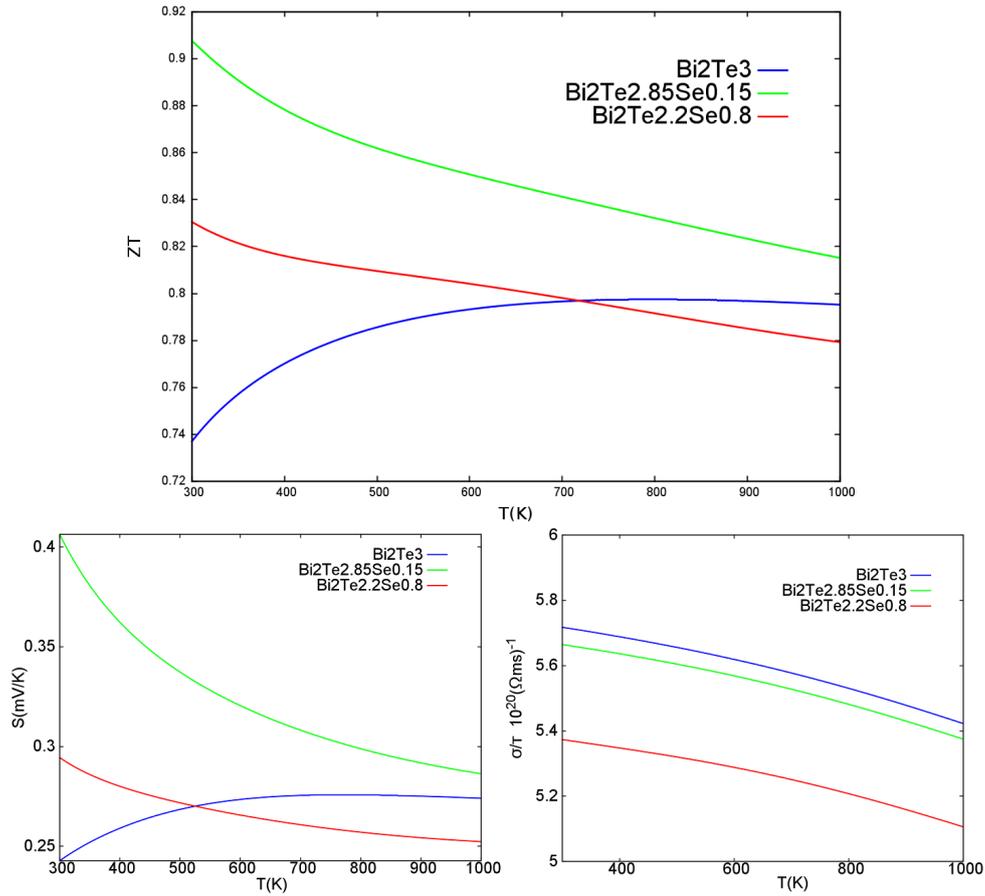
Le gap étroit confère à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  une mobilité élevée des porteurs de charge et ainsi une conductivité électrique élevée. Ceci conduit à une bonne conductivité électrique. Néanmoins, un fort coefficient Seebeck est souvent lié à un gap large. Pour avoir un bon compromis entre ces propriétés thermoélectriques, une analyse du facteur de mérite  $ZT$  est réalisée à l'aide de l'équation de Boltzmann. Comme montré par la figure 3.12, l'ajout de sélénium augmente le pouvoir thermoélectrique  $S$ , et affaiblit la conductivité électrique  $\sigma$  de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  simultanément. De cette façon,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$  correspond à une amélioration de 25% sur le  $ZT$  à la température ambiante.

### 3.4.3 Conclusion

Des pseudopotentiels HGH ont été appliqués pour inclure les effets relativistes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . La validité de ce type de potentiels est confirmée par les résultats présentés ici. De plus, l'interaction spin-orbite est indispensable. En ajoutant cette interaction, la valeur de gap a largement diminué. La transformation de l'allure des bandes d'énergie est aussi évidente. Les pseudoatomes créés avec un mélange de Te et Se sont en mesure de simuler l'influence de l'alliage sans créer de super-réseau. Enfin, par l'analyse des propriétés thermoélectriques, il est prouvé qu'un compromis entre le coefficient Seebeck et la conductivité électrique est le pivot afin d'obtenir le facteur de  $ZT$  le plus élevé.



**FIGURE 3.11** – Structures de bande pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (en haut), pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$  (en bas à gauche) et pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,2}\text{Se}_{0,8}$  (en bas à droite).



**FIGURE 3.12** – Comparaison des facteurs de mérite  $ZT$ , coefficients Seebeck et conductivités électriques en fonction de la température entre  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.2}\text{Se}_{0.8}$ . Il faut noter que la conductivité thermique consiste de deux contributions, l'une provenant des électrons et l'autre des phonons. L'étude réalisée dans cette partie ne concerne que celle des électrons. Le facteur de mérite  $ZT$  calculé ici est donc un maximum en comparaison au  $ZT$  réel car la conductivité due aux phonons est annulée.

## 3.5 Les matériaux organiques : rendre la cellulose semi-conductrice

La cellulose est une matière organique abondante qui existe naturellement sous deux formes :  $I - \alpha$  apparaît principalement dans les bactéries, tandis que  $I - \beta$  est un matériau de construction essentiel pour la paroi des cellules végétales. Étant donné que la cellulose est un matériau respectueux de l'environnement à faible coût, il est également proposé pour des applications potentielles comme celles des semi-conducteurs à large gap. Dans cette thèse, la structure de bande électronique de la cellulose est calculée avec des simulations DFT pour la première fois, en guise de phase préliminaire à cet objet.

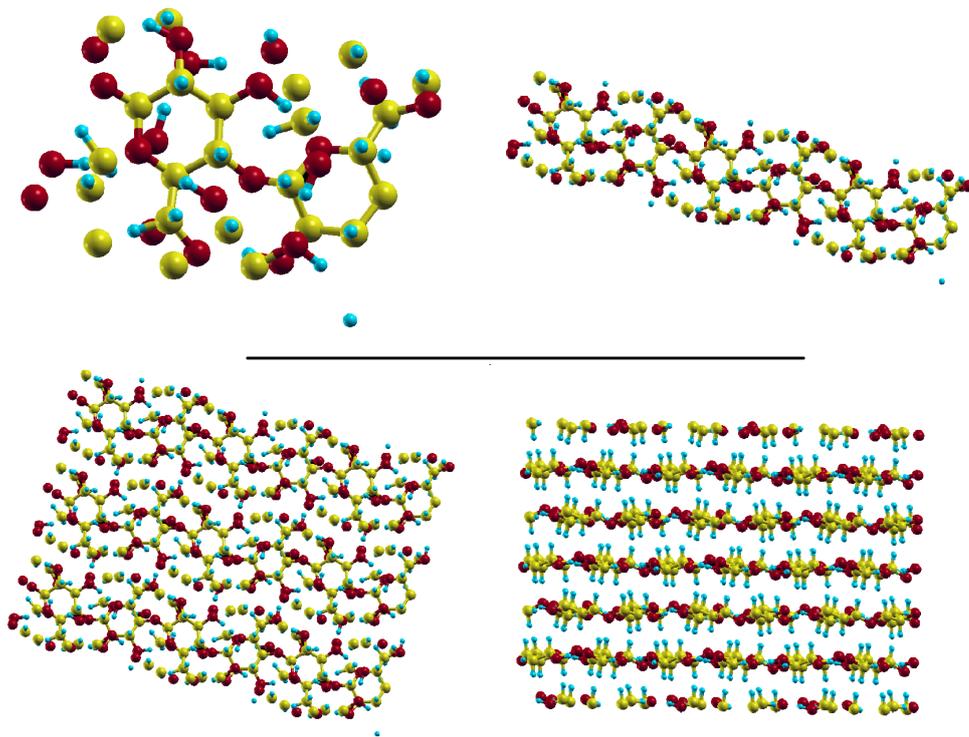
### 3.5.1 Structure cristalline

La structure cristalline de la cellulose ( $[C_6H_{10}O_5]_n$ ) est rapportée par des études basées sur la radiographie synchrotron et par diffraction des fibres neutroniques [Nishiyama et al. (2002)]. La cellulose  $I - \beta$  dispose d'une maille élémentaire monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1$ . Dans la maille existent deux chaînes non-équivalentes.

Comme montré dans la figure 3.13, les molécules  $C_6H_{10}O_5$  forment des chaînes linéaires reliées par des liaisons covalents. Les liaisons hydrogène (en anglais : hydrogen bond, HB) jouent un rôle dominant entre les chaînes. Ensuite, les forces van de Waals (vdW) maintiennent les couches atomiques ensemble pour former la cellulose. Les paramètres de mailles sont  $a = 7,784 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,201 \text{ \AA}$  et  $c = 10,38 \text{ \AA}$  avec l'angle monoclinique  $\gamma = 96,5^\circ$ , où  $c$  est la longueur de maille intrachaîne,  $b$  est la distance interchaîne et  $a$  figure deux fois de la distance intercouche.

En raison d'une mauvaise description de la force van der Waals par DFT, l'interaction intercouche ne peut pas être incluse correctement dans cette étude. L'approche alternative proposée par Y. Li [Li et al. (2011)] est d'appliquer DFT-D [Grimme (2006)] : une correction semi-empirique de l'énergie de dispersion est ajoutée à l'énergie totale prédite par la DFT. Cette correction est exprimée comme une somme sur les contributions atomiques de paires.

En fait, la convergence des paramètres de maille suivant les trois axes peut servir comme critère d'évaluation des calculs. Sachant que la longueur de maille intrachaîne  $c$  est déterminée par les liaisons covalentes, elle est supposée cohérente avec le résultat expérimental après la relaxation de la structure. De même, la distance interchaîne  $b$  aide à évaluer la description de HB. De même pour la distance intercouche  $a$  pour vdW. Les résultats sur la relaxation structurale seront présentés dans la section suivante avec les pseudopotentiels LDA



**FIGURE 3.13** – Structure cristalline de la cellulose. Les quatre schémas correspondent respectivement à la maille primitive, la chaîne formée par des liaisons covalentes, la couche atomique (vue de dessus) et la cellulose massive (vue de face). Les atomes de carbone sont en couleur jaune, les atomes d'oxygène sont rouges et les atomes d'hydrogène sont bleus.

et GGA générés avec le code *fhi98pp*.

L'optimisation complète réalisée dans cette thèse est configurée de la manière suivante : l'énergie de coupure est fixée à  $30 Ha$ , avec 12  $k$ -point dans la grille de Monkhorst-Pack. La tolérance sur la force absolue maximale est fixée à  $7,0 \times 10^{-5} Hartree/Bohr$  pour la minimisation BFGS. 84 atomes sont inclus dans la maille, dont 40 atomes d'hydrogène avec les orbitales  $1s^1$ , 24 atomes de carbone avec les orbitales  $2s^2 2p^2$  et 20 atomes d'oxygène avec  $2s^2 2p^4$ .

L'approximation de la densité locale (LDA) montre relativement une meilleure performance que l'approximation des gradients généralisée (GGA). La comparaison détaillée des deux approches est listée dans le tableau 3.6.

Origine des données	$a$ (Å/%)	$b$ (Å/%)	$c$ (Å/%)	Angle monoclinique
Expérience	7,784	8,201	10,38	96,5
LDA	7,40 (5%)	7,93 (3,3%)	10,20 (1,7%)	96,88 (0,4%)
GGA	8,69 (11,6%)	8,22 (0,2%)	10,43 (0,4%)	94,13 (2,5%)

**TABLE 3.6** – *Comparaison des variations des paramètres de maille entre l'approche LDA & GGA respectivement avec les mesures expérimentales. Les pourcentages entre parenthèses correspondent à l'évolution sur les résultats expérimentaux. L'angle monoclinique correspond à l'angle entre les axes  $a$  et  $b$ .*

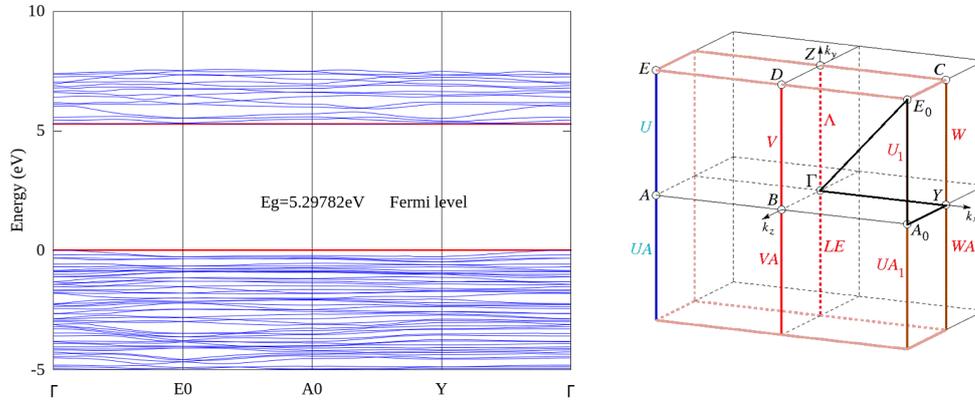
La force absolue maximale dans les calculs avec LDA converge vers  $6,9 \times 10^{-5} Ha/Bohr$ , tandis qu'avec GGA, elle converge vers  $3,75 \times 10^{-4} Ha/Bohr$ . Bien que la convergence avec LDA soit plus satisfaisante, GGA montre un meilleur résultat sur la longueur de maille  $c$  et sur la distance interchaîne  $b$ . Ceci signifie que GGA décrit plus précisément l'interaction covalente et HB. D'un point de vue globale, cependant, GGA n'est pas utilisable pour lancer les calculs des bandes d'énergie. Cette conclusion est bien confirmée par les résultats de Y. LI.

### 3.5.2 Bandes d'énergie électronique

Les bandes d'énergie sont calculées par LDA avec 960 k-points dans la grille de Monkhorst-Pack. Il est indiqué par la figure 3.14 que la cellulose  $I - \beta$  possède un gap direct au point de symétrie  $\Gamma$ . La valeur de gap est de  $5,3eV$ , qui est en accord avec le résultat de  $5,4eV$  issu de la DFT-D [Li et al. (2011)][Grimme (2006)].

### 3.5.3 Conclusion

L'étude des propriétés de la Cellulose  $I - \beta$  en DFT est informatiquement lourde. Les 84 atomes qui doivent être inclus dans la maille augmente large-



**FIGURE 3.14** – Structure de bande et le premier zone de Brillouin pour cellulose I- $\beta$ . Le parcours appliqué pour projeter la structure de bande est marqué en noire dans le schéma du premier zone de Brillouin.

ment la complexité du calcul de la fonction d'onde. De plus, trois types d'interactions existent simultanément pour composer le matériau et la DFT ne décrit pas correctement les forces de vdW. Selon la comparaison entre les paramètres de maille optimisés et les résultats expérimentaux, la longueur de maille intrachaîne et la distance intrachaîne optimisées en utilisant GGA sont moins décalées par rapport à l'expérience que celles calculées avec LDA. Néanmoins, GGA n'arrive pas à faire converger la force interatomique. En conclusion, GGA possède une meilleure précision sur la description des interactions HB et covalente, mais pas sur la force de vdW. L'analyse sur les bandes d'énergie électronique est ensuite réalisée. Du fait d'un très large gap, l'ingénierie (i.e. greffage de particules métalliques) sur la structure électronique est nécessaire pour que la cellulose I- $\beta$  devienne un semiconducteur organique utilisable.

### 3.6 Conclusion de la partie

Dans cette partie I, la base théorique des calculs en DFT est introduite en commençant par l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, le principe variationnel sur l'énergie de l'état fondamental, les fonctions d'onde approximatives, la théorie de fonctionnelle de densité avec les théorèmes de Hohenberg et Kohn et l'ansatz de Kohn et Sham. Ces notions forment globalement la méthodologie de calcul des études des propriétés électroniques et thermoélectriques présentées dans cette thèse.

Dans l'ensemble des calculs, la relaxation des structures est en accord avec les mesures expérimentales. DFT est capable d'inclure la plupart des interactions dans le matériau. Par contre, les forces de vdW ne sont pas décrites correctement par GGA. Pour analyser l'influence du dopage sur la performance thermoélectrique, les pseudopotentiels alchimiques sont créés par un mélange des éléments dans une certaine proportion. Sachant que cette méthode n'est pas toujours applicable pour tous les matériaux, des validations sont faites soigneusement à chaque étape de calcul. Il est confirmé que cette méthode arrive à montrer de bons résultats pour les deux cas qui sont ZnO avec dopage Al et  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . Le dopage Al améliore le facteur de puissance de ZnO en augmentant la conductivité électrique. L'alliage du tellure avec le sélénium a conduit à l'élargissement du gap. Cet effet permet à  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de présenter un coefficient Seebeck plus élevé mais une conductivité électrique plus faible. Par une comparaison des facteurs de mérite  $ZT$ , il est montré qu'un bon compromis est obtenu avec le dopage  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ . La technique de super-réseau (simulation de plusieurs mailles cristallines) est aussi utilisée pour étudier le défaut de lacune d'oxygène pour ZnO. Avec plus d'atomes compris dans la maille élémentaire, le coût des calculs s'accroît exponentiellement. Ceci est confirmé dans le cas de la cellulose I- $\beta$ . La masse effective relativement élevée et le gap large impliquent que l'ingénierie sur la structure électronique est indispensable pour l'application de la cellulose à de futures applications de l'électronique.



Deuxième partie

Calculs de la conductivité  
thermique due aux phonons



## Chapitre 4

# Théorie des phonons

*"All entities move and nothing remains still"*  
*"Everything changes and nothing remains still"*  
*... and ...*  
*you cannot step twice into the same stream"*  
*"We both step and do not step in the same rivers.*  
*We are and are not."*

— *The quote from Heraclitus appears in Plato's Cratylus*

Toute la matière est dans un changement continu, en particulier les particules de base qui composent le matériau, qui sont constamment affectées par leurs interactions réciproques ou avec l'environnement extérieur. Grâce à l'étude des particules de base, de plus en plus de propriétés macroscopiques ont été expliquées par des phénomènes microscopiques. La détermination des propriétés macroscopiques des matériaux ou des mécanismes des réactions chimiques en simulant les trajectoires et les interactions des particules est ainsi devenue une méthode de recherche de plus en plus courante. Ces méthodes telles celles de Monte Carlo ou de la dynamique moléculaire, sont en effet largement utilisées en science des matériaux, en chimie quantique, en biochimie et dans d'autres disciplines. Ces méthodes sont basées sur le modèle de la mécanique classique du système atomique. Les caractéristiques et propriétés structurelles du système sont obtenues en résolvant numériquement des équations de la mécanique classique du mouvement de tous les atomes impliqués. Grâce au développement continu de la puissance de calcul informatique, la taille du système possible à simuler augmente de même que son temps d'évolution. Les résultats de la simulation sont donc plus précis et plus fiables.

La dynamique moléculaire est un outil puissant pour connaître les différents principes de la matière. Elle est en mesure de simuler le mouvement des particules microscopiques, établissant ainsi la connexion entre l'environnement ma-

microscopique et le monde microscopique. La dynamique moléculaire est importante à la fois pour calculer les propriétés du système et fournir une meilleure compréhension des phénomènes.

Dans le troisième chapitre, l'étude des propriétés thermoélectriques de plusieurs matériaux a été présentée. En raison des limites de la DFT, la conductivité thermique due aux phonons n'est pas incluse. Dans ce chapitre, l'analyse de cette partie de la conductivité thermique est effectuée, en utilisant la méthode de la DM pour ZnO et de la DFT-phonon pour Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

## 4.1 Base théorique de la notion de phonon

Dans les cristaux solides, des atomes ou des molécules sont disposés dans un certain ordre. La structure cristalline est marquée par une haute symétrie, qui se produit en raison des interactions intrinsèques entre atomes. Une maille élémentaire ou primitive peut être déterminée selon la périodicité et la symétrie du système. Par des translations et des opérations de symétrie, la maille primitive permet de reconstruire l'ensemble du cristal. Lorsque la température n'est pas nulle, les atomes vibrent au voisinage de leur position d'équilibre. Dans l'approximation classique, ces mouvements atomiques peuvent être décrits mathématiquement par la seconde loi de Newton si la force appliquée sur chaque atome et la masse atomique sont connues. Et la conduction de la chaleur se fait alors principalement par le transport de ces vibrations dont le quantum d'énergie est appelé "phonon".

### 4.1.1 Phonon et relation de dispersion

Ashcroft et Mermin [[Ashcroft et al. \(1998\)](#)] proposent dans leur introduction à la physique du solide la description très connue des vibrations dans une structure unidimensionnelle. La structure avec deux atomes identiques dans la maille primitive est montrée dans la figure 4.1. Les positions d'équilibre se situent en  $na$  et  $na + d$ , et  $d \leq a/2$ . Pour la simplicité de la présentation, seuls les

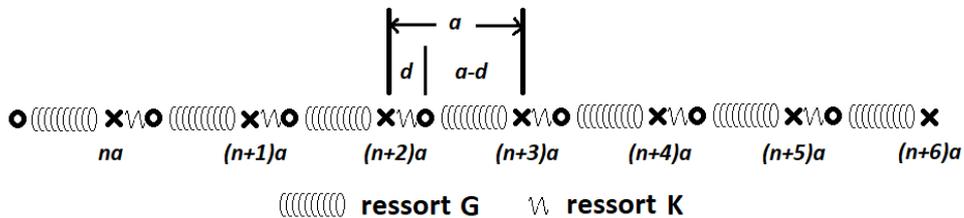


FIGURE 4.1 – Modèle masse-ressort mono-dimensionnel pour décrire les modes de phonon

voisins les plus proches interagissent, avec une force plus intense pour les paires séparées par  $d$  que pour les paires séparées par  $a-d$  (puisque  $a-d$  excède  $d$ ). L'énergie potentielle harmonique peut alors être écrite sous la forme suivante :

$$U_h = \frac{K}{2} \sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2 + \frac{G}{2} \sum_n [u_2(na) - u_1((n+1)a)]^2 \quad (4.1)$$

où  $u_1(na)$  est le déplacement de l'atome qui oscille autour du site  $na$ , et  $u_2(na)$  le déplacement de l'atome qui oscille autour du site  $na+d$ . Pour être en accord avec la condition  $d \leq a/2$ , les deux constantes de force doivent respecter la relation des deux constantes de force respecte  $G \leq K$ .

Les équations de mouvement sont ainsi :

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_1(na) &= -\frac{\partial U_h}{\partial u_1(na)} \\ &= -K[u_1(na) - u_2(na)] - G[u_1(na) - u_2((n-1)a)] \\ M\ddot{u}_2(na) &= -\frac{\partial U_h}{\partial u_2(na)} \\ &= -K[u_2(na) - u_1(na)] - G[u_2(na) - u_1((n+1)a)] \end{aligned} \quad (4.2)$$

Les solutions d'ondes planes des deux déplacements s'expriment respectivement :

$$\begin{aligned} u_1(na) &= \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)} \\ u_2(na) &= \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)} \end{aligned} \quad (4.3)$$

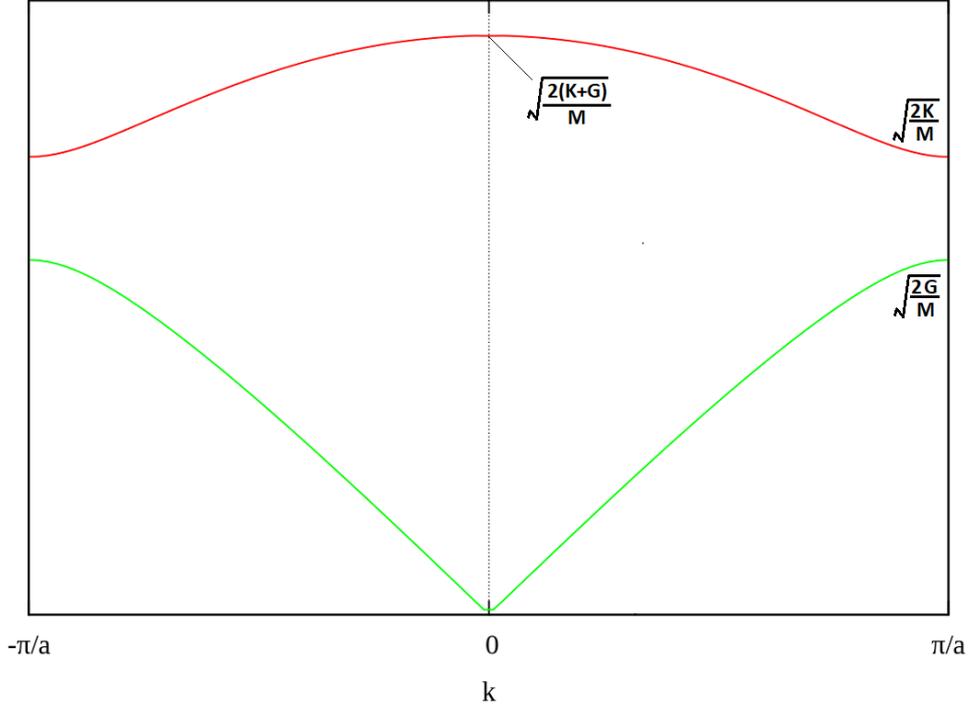
où  $\omega$  est la fréquence angulaire et  $k$  le vecteur d'onde. Les deux constantes  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  ici restent à déterminer, et leur rapport spécifiera l'amplitude et la phase relative et la phase de la vibration des atomes à l'intérieur de chaque cellule primitive.

La condition périodique aux limites de Born-von Karman est utilisée pour la chaîne linéaire. Avec un nombre total d'atomes égal à  $N$ , cette condition s'exprime suivant :

$$\begin{aligned} u((N+1)a) &= u(a) \\ u(0) &= u(Na) \end{aligned} \quad (4.4)$$

En intégrant les solutions d'ondes planes 4.3, les équations de mouvement 4.2 deviennent,

$$\begin{aligned} [M\omega^2 - (K+G)]\epsilon_1 + (K+Ge^{-ika})\epsilon_2 &= 0 \\ (K+Ge^{ika})\epsilon_1 + [M\omega^2 - (K+G)]\epsilon_2 &= 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$



**FIGURE 4.2** – Relation de dispersion pour la chaîne linéaire diatomique. La branche en couleur verte est la branche acoustique. La courbe rouge figure la branche optique.

L'annulation du déterminant conduit à :

$$\begin{aligned} [M\omega^2 - (K + G)]^2 &= (K + Ge^{ika})(K + Ge^{-ika}) \\ &= K^2 + G^2 + 2KG\coska \end{aligned} \quad (4.6)$$

La fréquence angulaire satisfait finalement la relation suivante :

$$\omega^2 = \frac{K + G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG\coska} \quad (4.7)$$

Pour chacune des  $N$  valeurs de  $k$ , il existe donc deux solutions, ce qui entraîne un total de  $2N$  modes normaux, comme cela est approprié pour les  $2N$  degrés de liberté (deux atomes dans chacune des  $N$  cellules primitives). Les deux courbes liant  $\omega$  à  $k$  sont appelées les deux branches de la relation de dispersion et sont tracées dans la figure 4.2. La branche des basses fréquences décroît linéairement pour des vecteurs d'onde proches de 0, et elle devient plate sur les bords de la zone de Brillouin. Cette branche est connue sous le nom de branche acoustique car sa relation de dispersion est de la forme caractéristique  $\omega = ck$  des ondes sonores, lorsque  $k$  tend vers 0. La deuxième branche est

caractérisée par la fréquence  $\omega = (2(K + G)/M)^{1/2}$  à  $k = 0$  et diminue avec l'augmentation de  $k$  jusqu'à  $(2K/M)^{1/2}$  au bord de la zone. Cette branche est connue sous le nom de branche optique parce que sa fréquence est proche de celles d'ondes optiques. Les modes optiques de grande longueur d'onde dans les cristaux ioniques peuvent interagir avec le rayonnement électromagnétique et sont responsables d'une grande partie du comportement optique de ces cristaux.

Pour une chaîne diatomique linéaire unidimensionnelle, deux branches apparaissent dans le schéma de dispersion de la figure 4.2 . Pour le cas d'une chaîne tridimensionnelle, le nombre de branches sera 6 ou le produit de  $D$  et  $N$ , où  $D$  est le nombre de dimensions prises en compte et  $N$  est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire ou primitive. Parmi les  $DN$  branches,  $D$  branches seront des branches acoustiques et les autres  $(DN-D)$  seront optiques. Les branches acoustiques contribuent davantage à la conduction de la chaleur en raison de leurs vitesses de groupe plus élevées, comme nous le verrons dans la section suivante. Cependant, les modes optiques jouent également un rôle majeur dans la diffusion par interaction phonon-phonon indirectement.

#### 4.1.2 Conductivité thermique

De manière générale, lorsqu'un gradient de température apparaît dans le système, les particules élémentaires comme les électrons, les trous et les phonons du côté chaud acquièrent plus d'énergie qu'au côté froid et tendent à diffuser vers lui. La chaleur est ainsi transférée par le mouvement des porteurs d'énergie.

Les niveaux d'énergie de ces particules à l'équilibre thermique, donné par la statistique de Bose-Einstein, sont aussi quantifiés :

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right)\hbar\omega \quad (4.8)$$

où  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N/2,$ , est le nombre d'occupation des phonons, et  $N$  est le nombre d'atome.  $1/2\hbar\omega$  est l'énergie au point zéro ou à température nulle.

De plus, l'opérateur hamiltonien diagonalisé pour une population de phonon dans un cristal est :

$$H = \sum_k \sum_{s=1}^3 \hbar\omega_{k,s} (b_{k,s}^\dagger b_{k,s} + \frac{1}{2}) \quad (4.9)$$

où  $b_{k,s}^\dagger$  et  $b_{k,s}$  correspondent respectivement aux opérateurs de création et d'annihilation d'une excitation de l'énergie  $\hbar\omega$ . De cette façon, l'énergie des vibrations atomiques est divisée en quanta assimilables à des quasi-particules. Ces

quanta obéissent à la statistique de Bose-Einstein, la fonction de distribution des phonons  $n_{k,s}$  à l'équilibre thermique s'écrit donc :

$$n_{k,s} = n_0(\omega, T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (4.10)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Hors équilibre, l'équation de Boltzmann peut être appliquée à la fonction de distribution pour étudier le transfert thermique. La forme générale de cette équation du flux pour les phonons à l'état stationnaire devient :

$$-c_s \nabla T \frac{\partial n_{k,s}}{\partial T} + \left. \frac{\partial n_{k,s}}{\partial t} \right|_{diff} = 0 \quad (4.11)$$

où  $c_s(k)$  est la vitesse de groupe des phonons du mode  $ks$  et  $T$  est la température. Par la présence d'un gradient de température, la distribution des phonons devient spatialement inhomogène. Par contre, à l'état stationnaire, les taux de changement s'annulent, comme montré dans l'équation 4.11. Pour expliciter la vibration de la distribution liée à la création et l'annihilation de phonons  $\left. \frac{\partial n_{k,s}}{\partial t} \right|_{diff}$ , l'approximation à un seul temps de relaxation  $\tau_{ks}$  est introduite :

$$\frac{\partial n_{ks}}{\partial t} = \frac{n_{ks} - n_0}{\tau_{ks}} \quad (4.12)$$

L'équation de Boltzmann est donc simplifiée sous la forme :

$$-c_s \nabla T \frac{\partial n_{k,s}}{\partial T} = \frac{n_{ks} - n_0}{\tau_{ks}} \quad (4.13)$$

Le temps de relaxation  $\tau_{ks}$  correspond à la réponse temporelle d'un mode de phonon perturbé retournant vers l'équilibre. Il dépend des différentes interactions subies par les phonons : phonon-phonon, phonon-impureté, phonon-paroi, phonon-électron. Ces interactions contribuent ainsi collectivement à la conductivité thermique.

Selon la loi de Fourier, la relation entre le gradient de température et le flux de chaleur par unité de surface s'écrit :

$$q = -k \nabla T \quad (4.14)$$

où  $k$  est la conductivité thermique et  $q$  est le flux de chaleur.

A l'échelle microscopique, ce flux peut être calculé par la somme de toutes les contributions des phonons :

$$q_x = \frac{1}{V} \sum_{ks} \hbar \omega n_{ks} c_{sx} \quad (4.15)$$

où  $q_x$  est la projection du flux de chaleur sur l'axe  $x$  imposé par la direction du gradient de température et  $c_{sx}$  réfère à la projection de la vitesse de groupe sur l'axe  $x$ .

A partir de l'équation de Boltzmann, la loi de Fourier et l'expression microscopique du flux de chaleur, la conductivité thermique est ainsi déterminée par la relation suivante :

$$k_l = \frac{1}{3V} \sum_{ks} c_{ks}^2 \tau_{ks} \frac{\partial \hbar \omega n_{ks}}{\partial T} \quad (4.16)$$

Sachant que dans un système cubique ou isotropique  $c_{sx}^2 = \frac{1}{3} c_s^2$ , il existe un facteur 1/3 dans le terme à droite. Cette expression est simplifiée en introduisant la notion de capacité calorifique volumique :

$$C_V = \frac{1}{V} \frac{\partial \hbar \omega n_{ks}}{\partial T} \quad (4.17)$$

Donc,

$$k_l = \frac{1}{3} \sum_{ks} c_{ks}^2 \tau_{ks} C_{Vks} \quad (4.18)$$

Après l'établissement de cette relation, la conductivité thermique peut être calculée à partir des méthodes de DM et de DFT qui permettent de quantifier les déplacements atomiques.

## 4.2 Dynamique moléculaire classique

La dynamique moléculaire est maintenant largement utilisée dans les systèmes solides, gazeux et liquides pour calculer les différentes propriétés physiques et chimiques, telles que les paramètres structuraux, la fréquence des vibrations, l'énergie de conformation, l'énergie d'interaction, le moment dipolaire, le volume molaire, l'enthalpie de réaction, etc. Comme la DM est une méthode temporelle, elle peut également jouer un rôle dans l'observation des processus, comme le processus de cristallisation des cristaux, le processus d'expansion ou

relaxation du système sous l'action des champs externes. Ainsi, la DM est appliquée dans un large éventail de disciplines :

- Dans la biologie et la pharmacocinétique : étudier la structure à multi-niveaux des protéines et des virus, le mécanisme du fonctionnement des médicaments, etc.
- Dans la chimie : découvrir les mécanismes catalytiques, les effets des solvants et la structure et les propriétés des grappes atomiques, etc.
- Dans la physique des matériaux : réaliser l'amélioration des matériaux, calculer les propriétés structurales et mécaniques, les interactions d'interface, anticiper la performance des structures à l'échelle nanométrique, etc.

### 4.2.1 Introduction

La dynamique moléculaire est basée sur la mécanique classique. Le mouvement des particules et le champ d'énergie potentiel dans le système respectent les lois de la mécanique de Newton. En analysant le mouvement et les trajectoires des particules pendant une certaine durée, de nombreuses propriétés physiques apparentées au système peuvent être calculées. Dans le processus de simulation, l'écoulement du temps est discret et discontinu. Un algorithme itératif est appliqué pour décrire la variation temporelle de la force et du potentiel. Afin d'assurer la précision des résultats, un très petit pas de temps (approximativement quelques femtosecondes) et un nombre suffisant de pas de temps sont nécessaires. Par conséquent, le coût de la simulation de DM pour les grands systèmes sur de grandes échelles de temps est souvent très élevé.

Dans les sections suivantes, les exigences pour construire une simulation en DM seront présentées ainsi que l'algorithme itératif. Le potentiel utilisé pour décrire le système de ZnO est aussi rapporté avec précision.

### 4.2.2 Equation de mouvement

Dans les calculs en DM, la trajectoire des particules est l'information préalable à tous les calculs ultérieurs. Les trajectoires sont générées par l'intégration de l'équation de mouvement de Newton, en considérant les particules comme des points matériels classiques. Et les forces interatomiques sont déterminées par dérivation d'un potentiel d'interaction. Pour chaque particule, l'équation

s'écrit :

$$\begin{aligned} m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} &= \mathbf{f}_i(t) \\ \mathbf{f}_i(t) &= - \frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i(t)} \end{aligned} \quad (4.19)$$

où  $m_i$ ,  $r_i$  et  $\mathbf{f}_i$  sont respectivement la masse, la position et la force interatomique de la particule  $i$ ,  $U(\mathbf{r}^N)$  est la fonction d'énergie potentielle produite par les  $N$  particules.

En intégrant ces deux équations avec un pas de temps  $\delta t$ , la trajectoire est exprimée en une série de positions successives. L'évolution de la force est calculée en même temps. Il faut remarquer que la condition périodique aux limites de Born-von Karman sera, dans ces travaux, appliquée à la boîte de simulation. Les atomes qui dépassent les limites de la boîte rentrent dans la même boîte à travers la paroi opposée.

### 4.2.3 Résolution

Au cours du processus de calcul, la solution exacte de l'équation du mouvement n'est pas la seule information cruciale. Une moyenne statistique pertinente des trajectoires est le pivot pour obtenir les propriétés dynamiques et thermodynamiques du système avec précision. Pour cette raison, d'une part, il est important de garantir la stabilité du système en prolongeant la durée de la simulation et, d'autre part, il est indispensable de moyennner plusieurs simulations partant de mêmes conditions initiales thermodynamiques, mais de vitesses initiales différentes. Quant à l'intégration des équations de mouvement, il existe également un certain nombre d'approches, parmi lesquelles trois seront présentées ensuite.

La plus simple est l'algorithme de Verlet qui utilise le triplet  $\mathbf{r}_i(t)$ ,  $\mathbf{r}_i(t + \delta t)$ ,  $\mathbf{a}_i(t)$  pour la particule  $i$ . Suite à un développement en série de Taylor de la position aux moments  $t - \delta t$  et  $t + \delta t$ , l'évolution de la position s'écrit :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \mathbf{a}_i(t)\delta t^2 \quad (4.20)$$

Cette formule conduit à des erreurs en  $O(\delta t^4)$  à chaque pas d'intégration. Les vitesses sont déduites par la relation :

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (4.21)$$

L'erreur correspondant à chaque pas de temps est donc en  $O(\delta t^2)$ .

Un décalage d'un demi-pas de temps entre la position et la vitesse est appliqué dans l'algorithme *leap-frog* avec le triplet  $\mathbf{r}_i(t)$ ,  $\mathbf{v}_i(t - \delta t/2)$ ,  $\mathbf{a}_i(t)$  :

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_i(t + \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{\delta t}{2})\delta t \\ \mathbf{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) &= \mathbf{v}_i(t - \frac{\delta t}{2}) + \mathbf{a}_i(t)\delta t\end{aligned}\quad (4.22)$$

De plus, il est aussi nécessaire pour estimer l'énergie cinétique d'introduire la vitesse non décalée, qui est la moyenne de  $\mathbf{v}_i(t - \delta t/2)$  et  $\mathbf{v}_i(t + \delta t/2)$ .

L'incorporation des deux algorithmes précédents forme le troisième : Verlet-vitesse. Les positions et les vitesses sont calculées par :

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_i(t + \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\delta t^2 \\ \mathbf{v}_i(t + \delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \delta t)}{2}\delta t\end{aligned}\quad (4.23)$$

Outre l'intégration de l'équation de mouvement, la simulation des trajectoires nécessite la fonction de l'énergie potentielle qui décrit les interactions intra- et inter-moléculaires pour estimer les forces interatomiques.

#### 4.2.4 Force et potentiel

Dans le calcul de DM, la force appliquée sur chaque particule est la dérivée partielle de la fonction d'énergie potentielle à la position où se trouve la particule. Cette fonction énergétique est un résultat des interactions entre toutes les particules du système. Ainsi, pour un système qui possède  $N$  particules, la fonction s'exprime en une somme de  $N$  termes :

$$U(r^N) = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) \quad (4.24)$$

où  $u_1(\mathbf{r}_i)$ ,  $u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ ,  $u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) \dots$  représentent respectivement l'énergie potentielle atomique, l'énergie d'interaction entre paires d'atomes, l'énergie d'interaction à trois atomes ... Comme l'interaction de paires est le terme le plus significatif, une approximation pratique s'écrit :

$$U(r^N) = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{effectif}(\mathbf{r}_{i,j}) \quad (4.25)$$

Le terme de paires est remplacé par un potentiel effectif qui inclut approximativement les termes d'ordre supérieur.

Afin de mieux décrire l'énergie potentielle, des fonctions sous différentes formes sont proposées. Elles ont chacune des caractéristiques propres pour rendre compte d'une propriété spécifique de l'interaction, de sorte que le modèle le plus approprié doit être choisi soigneusement en fonction de l'interaction dominante dans le système étudié. Dans de nombreux cas, les fonctions potentielles hybrides combinant plusieurs types de forces, sont utilisées pour avoir une image plus complète des interactions dans le système entier.

Le potentiel de Buckingham est une formule proposée par R. Buckingham [Buckingham (1938)] qui a été en premier lieu développée pour les gaz d'hélium, le néon et l'argon comprenant les interactions de répulsion et de van der Waals. Elle s'écrit :

$$\Phi_{ij}(r) = A_{ij}e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (4.26)$$

où  $A_{ij}, \rho_{ij}, C_{ij}$  sont des constantes dépendantes des types d'atomes en interaction. Les deux termes constituent une force de répulsion et une force d'attraction avec leur dérivée première respectivement négative et positive. Plus précisément, le premier terme correspond à la répulsion provoquée par le chevauchement des nuages des lobes orbitaux électroniques (répulsion de Pauli). Ce terme est une version simplifiée de la formule de Lennard-Jones [Jones and Ingham (1925)], qui décrit la répulsion de Pauli par  $\lambda r^{-12}$ , avec une constante  $\lambda$ . Le deuxième terme correspond à la dispersion de London, qui est la composante la plus importante des forces de Van der Waals.

En raison de la convergence du terme exponentiel vers 1, tandis que  $r_{ij}$  tend vers 0, cette formule n'est pas capable de traiter les systèmes avec une distance interatomique trop faible. Cependant, l'interaction de Coulomb est souvent ajoutée dans l'extension de ce potentiel, qui s'exprime alors :

$$\Phi_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij}e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (4.27)$$

où  $q_i$  et  $q_j$  sont respectivement les charges des particules  $i, j$ .

Cette formule fut premièrement proposée par van Beest, Kramer et van Santen (BKS) [Van Beest et al. (1990)] lors des études des phosphates de silicium et d'aluminium. Elle a été ensuite couramment utilisée au sein des simulations en DM pour les oxydes, surtout le ZnO.

Récemment, une amélioration du potentiel pour les interactions de paires a été développé en utilisant le modèle "partially charged rigid ion model" (PCRIM) [Wang et al. (2014)], dont les paramètres sont listés dans le tableau 4.1.

type d'atome	A (eV)	$\rho$ (nm)	C (nm <sup>-1</sup> )	q
Zn-Zn	78.91	0.05177	0	+1.14
Zn-O	257600	0.01396	0	-
O-O	0.1567	0.3405	11.64	-1.14

**TABLE 4.1** – Paramètres pour le potentiel basé sur le modèle PCRIM issu de l'article de Wang et al (2014). Les constantes C concernant l'élément Zn sont nulles, la fonction de l'énergie devient donc purement exponentielle.

Malgré le faible nombre de paramètres de ce modèle (seulement trois paramètres), une large gamme de propriétés physiques est reproduite, comme les paramètres de maille et les constantes élastiques de ZnO dans la phase wurtzite (WZ), ainsi que les paramètres de réseau et la stabilité de ZnO dans d'autres phases à haute pression et métastables. Les paramètres de maille et les phases correspondent bien en effet aux résultats des expériences et des calculs en DFT. Le modèle PCRIM est une combinaison des potentiels de BKS et de Morse, qui sont décrits par les formules suivantes :

Pour  $C = 0$  :

$$\Phi_{ij}(r) = Ae^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} \quad (4.28)$$

Si non,

$$\Phi_{ij}(r) = A[(1 - e^{-C(r_{ij}-\rho)})^2 - 1] \quad (4.29)$$

Dans les sections suivantes, la conductivité thermique de ZnO dopé Al est calculée avec ce potentiel. Pour étudier l'influence du dopage Al, les atomes de Zn sont remplacés selon un certain pourcentage par des atomes d'aluminium. Les atomes d'aluminium sont traités avec le même potentiel en modifiant seulement la masse atomique.

#### 4.2.5 Variables macroscopiques

Comme mentionné ci-dessus, la simulation en dynamique moléculaire fournit un lien entre les grandeurs physiques macroscopiques et le mouvement microscopique des particules. Les formules suivantes montrent comment les quantités telles que la température, la pression, le flux de chaleur et ainsi de suite sont déterminées par les trajectoires des particules.

Pour un système à l'état d'équilibre, l'énergie cinétique totale  $E_c$  de  $N$  atomes

satisfait à l'équation suivante :

$$E_c = \frac{3}{2} N k_B T = \sum_1^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (4.30)$$

La température devient donc :

$$T = \frac{\sum_1^N m_i v_i^2}{3N k_B} \quad (4.31)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes dans le système et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Selon le théorème du viriel, l'énergie cinétique est calculée par la somme du produit scalaire entre la position et la force de chaque particule :

$$E_c = -\frac{1}{2} \sum_1^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad (4.32)$$

A l'état d'équilibre dynamique,

$$2E_c + E_p = 0 \quad (4.33)$$

La pression peut être ainsi déduite :

$$P = \frac{N k_B T}{V} + \frac{\sum_i^{N'} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i}{3V} \quad (4.34)$$

où  $V$  est le volume du système,  $\mathbf{r}_i, \mathbf{F}_i$  respectivement les vecteurs de la position et de la force de la  $i$ -ième particule. Lorsque les conditions périodiques sont appliquées,  $N'$  a pour but d'inclure les atomes voisins imaginaires à l'extérieur de la boîte de simulation. L'influence produite par les forces des atomes voisins est ainsi incluse complètement.

Le calcul du flux de chaleur a pour but de mesurer le transfert thermique qui entre ou sort d'un réservoir d'atomes spécifié. Ceci sert à estimer la conductivité thermique en utilisant le formalisme de Green-Kubo ou par d'autres méthodes.

En prenant en compte trois quantités, à savoir l'énergie cinétique par atome  $k_i$ , l'énergie potentielle par atome  $p_i$  et le stress par atome  $s_i$ , le flux de chaleur est donné par la formule suivante :

$$J = \frac{1}{V} \left[ \sum_i e_i \mathbf{v}_i - \sum_i s_i \mathbf{v}_i \right] \quad (4.35)$$

où  $e_i = k_i + p_i$ , est l'énergie par atome,  $s_i$  est le tenseur de stress.

### 4.2.6 EMD et NEMD

Grâce à la préparation mise en place dans les sections précédentes, la conductivité thermique est principalement calculée par deux types de méthodes : dynamique moléculaire d'équilibre (Equilibrium Molecular Dynamics : EMD) et dynamique moléculaire de non-équilibre (Non-equilibrium Molecular Dynamics : NEMD).

- Conductivité thermique par EMD

Basé sur la théorie de la réponse linéaire, le théorème de fluctuation-dissipation a été établi par H. Callen et T. Welton [Callen and Welton (1951)] afin d'étudier la relation entre l'intensité de fluctuation et la dissipation d'énergie dans les processus irréversibles. Une expression mathématique exacte du coefficient de transport a ensuite été donnée par M.S. Green et R. Kubo [Green (1954); Kubo (1957)], en terme d'autocorrélation, sous la forme de la relation de Green-Kubo :

$$\gamma = \int_0^\infty \langle \dot{A}(t)\dot{A}(0) \rangle dt \quad (4.36)$$

où  $\gamma$  est le coefficient de transport et  $A(t)$  une observable du système. Le terme droite contient la moyenne de l'autocorrélation de la dérivé temporelle de l'observable.

Avec l'application de la relation de Green-Kubo, la conductivité thermique d'un matériau isotropique, qui est le coefficient de transport lié à la conduction thermique, peut être calculée avec l'autocorrélation du flux thermique qui fluctue autour de zéro à l'équilibre :

$$k = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^\infty \langle J_x(t)J_x(0) \rangle dt = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}(t)\mathbf{J}(0) \rangle dt \quad (4.37)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $V$  le volume du système simulé,  $T$  la température,  $J_x(t)$  la projection du flux de chaleur sur l'axe  $x$  et  $\mathbf{J}(t)$  le vecteur du flux de chaleur.

Au sein d'une simulation réelle, au lieu d'une intégration à l'infini, une sommation est mise en place avec une limite temporelle supérieure suffisamment large.

- Conductivité par NEMD

Comme son nom l'indique, le calcul de la conductivité thermique par la méthode NEMD commence par une perturbation du système. Un gradient de température unidimensionnel est imposé à la boîte de simulation. La conductivité thermique est ainsi déduite du flux de chaleur à partir de la loi de Fourier.

Un processus réciproque est aussi utilisable par la simulation du gradient de température en appliquant un flux de chaleur sur le système. Dans un calcul standard, une thermalisation est réalisée en premier lieu pour assurer que le système se trouve dans un régime permanent. Ceci permet aux mesures statistiques d'être bien cohérentes avec la perturbation qui est appliquée ensuite.

Dans la simulation en NEMD, la taille du système provoque un artefact non-négligeable sur la conductivité thermique calculée. L'interaction entre les phonons et les parois du réservoir modifie largement le libre parcours moyen lorsque la longueur du système n'est pas suffisamment grande. Cet effet est quantitativement décrit par la loi de Matthiessen :

$$\frac{1}{\Lambda_{eff}} = \frac{1}{\Lambda_{\infty}} + \frac{1}{L} \quad (4.38)$$

où  $\Lambda_{eff}$  et  $\Lambda_{\infty}$  sont respectivement le libre parcours moyen efficace et le libre parcours moyen pour un système de longueur infinie.  $L$  est la longueur du système simulé. Dans le deuxième terme à droite, il est possible de faire apparaître un facteur de 2 ou 4 selon la géométrie du système. La distance moyenne entre deux interactions phonons-parois peut être en effet  $L/2$  ou  $L/4$ .

Il a été démontré que la conductivité thermique s'écrit

$$k = \frac{1}{3}c^2\tau C_V = \frac{1}{3}c\Lambda C_V \quad (4.39)$$

où  $C_V$  est capacité calorifique volumique,  $c$  la vitesse du groupe,  $\tau$  le temps de relaxation et  $\Lambda$  le libre parcours moyen. En divisant tous les termes de l'équation 4.38 par  $\frac{1}{3}cC_V$ , la loi de Matthiessen décrit donc la conductivité thermique efficace :

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{k_{\infty}} + \left(\frac{1}{3}cC_V\right)^{-1} \frac{1}{L} \quad (4.40)$$

Cette relation montre que  $1/k_{eff}$  est proportionnel à  $1/L$ . Evidemment, l'inverse de la conductivité thermique d'un système infini est obtenu lorsque  $1/L$  tend vers 0.

$$\frac{1}{k_{\infty}} = \lim_{\frac{1}{L} \rightarrow 0} \frac{1}{k_{eff}} \quad (4.41)$$

Cette approche est la méthode proposée par Schelling et al. [Schelling et al. (2002)] pour éliminer la contrainte de la taille du système sur le calcul de conductivité thermique.

### 4.2.7 Limitation et conclusion

Selon la source du potentiel interatomique, la méthode de la DM est divisée en deux types : dynamique moléculaire classique, qui utilise le potentiel empirique, et dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD), dont le potentiel est généré par l'approche quantique-mécanique.

Comme l'équation de mouvement de la dynamique moléculaire est classique, la méthode n'est valable que dans l'approximation classique où la température doit être supérieure à la température de Debye. Partons de la fonction de distribution des phonons :

$$n_{BE} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (4.42)$$

Pour une température largement plus élevée que la température de Debye, l'approximation suivante est établie :

$$e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (4.43)$$

Le nombre d'occupation de phonon devient :

$$n = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (4.44)$$

L'énergie d'un mode étant le produit de la distribution de phonons par le quantum, cette dernière formule signifie que l'énergie totale pour chaque mode de phonon est équivalente et vaut  $k_B T$ . Ceci confirme l'équipartition de l'énergie dans un système statistique microcanonique classique.

De l'autre côté, la simulation en DFT coûte informatiquement cher. La taille du système simulé est très limitée par la capacité de calcul. Les phonons à basse fréquence ne peuvent pas être inclus parce que leur longueur d'onde dépassent les frontières de la boîte de simulation.

Comme la cinétique électronique n'est pas incluse, la méthode de DM est spécifique au calcul des propriétés des phonons. Les calculs en DFT servent donc d'outil complémentaire pour estimer les propriétés électroniques et les énergies potentielles interatomique qui y sont associées.

### 4.3 Théorie de la fonctionnelle de densité pour les phonons

Dans le deuxième chapitre, le principe de la DFT a été présenté. En remplaçant la fonction d'onde des électrons par la densité électronique, la résolution de l'équation de Schrödinger permet d'établir l'opérateur Hamiltonien du système. Avec l'application du principe variationnel, l'énergie fondamentale est ensuite obtenue par la méthode itérative. Une cartographie complète des valeurs propres est finalement produite afin de calculer les propriétés électroniques.

#### 4.3.1 Introduction

En plus de l'information des énergies électroniques, un calcul en DFT établit aussi l'énergie potentielle du système et les forces interatomiques qui ne sont en fait dues qu'aux électrons. Ces forces servent à relaxer la structure du système pour que chaque atome soit à sa position d'équilibre en minimisant les forces résiduelles. A partir de cette structure optimale, l'oscillation d'un atome produira des attractions et des répulsions sur les autres atomes. L'analyse quantitative de la correspondance entre les forces et les déplacements aboutit à la matrice des constantes de force, et ainsi à la dispersion des phonons. Dans ce but, deux méthodes numériques sont proposées : la méthode aux déplacements finis (Finite Displacement Method : FDM) et la théorie de la fonctionnelle de la densité avec perturbation (Density Functional Perturbation Theory : DFPT) [Togo and Tanaka (2015)].

#### 4.3.2 Approximation harmonique

Pour un système dont les atomes oscillent autour des leurs positions d'équilibre  $r(lk)$  avec un déplacement  $u(lk)$ , l'énergie potentielle du système s'écrit :

$$\begin{aligned}
\Phi = & \Phi_0 + \sum_{lk} \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}(lk) u_{\alpha}(lk) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{l'l'k'k'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') u_{\alpha}(lk) u_{\beta}(l'k') \\
& + \frac{1}{3!} \sum_{l'l''k'k''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'') \times u_{\alpha}(lk) u_{\beta}(l'k') u_{\gamma}(l''k'') \\
& + \dots
\end{aligned} \tag{4.45}$$

où  $l$  et  $k$  étiquettent la maille élémentaire et l'atome dans la maille. Les coefficients  $\Phi_0$ ,  $\Phi_{\alpha}(lk)$ ,  $\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')$  et  $\Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'')$ , sont respectivement la constante de force aux ordres zéro, un, deux et trois. Dans l'approximation harmonique, la vibration atomique est seulement traitée avec le terme du deuxième

ordre. Les termes aux ordres supérieurs sont pris en compte par la DFPT.

Sachant que la force est issue de la dérivée partielle de l'énergie potentielle sur le déplacement :

$$F_\alpha(lk) = -\frac{\partial\Phi}{\partial u_\alpha(lk)} \quad (4.46)$$

la constante de force entre les atomes  $\alpha$  et  $\beta$  s'écrit :

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial u_\alpha(lk)\partial u_\beta(l'k')} = -\frac{\partial F_\alpha(lk)}{\partial u_\beta(l'k')} \quad (4.47)$$

L'application de la symétrie cristalline peut aussi renforcer la fiabilité du calcul en réduisant son coût informatique.

Comme ce qui est présenté dans la section 4.1.1, la dispersion des phonons peut être obtenue en résolvant les valeurs propres de la matrice dynamique  $D(\mathbf{k})$  :

$$D(\mathbf{k})\mathbf{e}_{\mathbf{k}s} = \omega_{\mathbf{k}s}^2\mathbf{e}_{\mathbf{k}s} \quad (4.48)$$

avec

$$D_{kk'}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{l'} \frac{\Phi_{\alpha\beta}(0k, l'k')}{\sqrt{m_k m_{k'}}} e^{i\mathbf{q}[\mathbf{r}(l'k') - \mathbf{r}(0k')]} \quad (4.49)$$

où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde,  $s$  l'index de la bande,  $\omega_{\mathbf{k}s}$  la fréquence angulaire de phonon et  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}s}$  le vecteur de polarisation qui est généralement normalisé pour avoir un module égal à l'unité.

L'énergie totale pour ce système de phonons avec l'approximation harmonique est ensuite établie en sommant l'énergie de tous les modes :

$$E = \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_{\mathbf{k}s} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}s}}{k_B T}} - 1} \right] \quad (4.50)$$

En dérivant l'énergie par rapport à la température, la capacité calorifique volumique est calculée avec :

$$C_V = \sum_{\mathbf{k}s} C_{\mathbf{k}s} = \sum_{\mathbf{k}s} k_B \left( \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}s}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}s}}{k_B T}}}{[e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}s}}{k_B T}} - 1]^2} \quad (4.51)$$

Il est démontré dans la section 4.1.2 que la conductivité thermique consiste dans le produit de la capacité calorifique volumique, de la vitesse de groupe et du temps de relaxation des phonons. La vitesse de groupe est directement obtenue à partir des valeurs propres de la matrice dynamique, parce que la vitesse du groupe  $c$  est la dérivé de la fréquence angulaire par rapport au vecteur d'onde :

$$c \equiv \frac{\delta\omega}{\delta q} \quad (4.52)$$

Par contre, l'obtention du temps de relaxation des phonons nécessite la partie anharmonique du potentiel qui sera présentée dans la prochaine section.

### 4.3.3 Temps de relaxation des phonons

Le temps de relaxation est calculé à partir de la partie imaginaire de la self énergie du phonon en utilisant le coefficient du troisième ordre  $\Phi_{\alpha,\beta,\gamma}(lk, l'k', l''k'')$  dans le potentiel [Togo et al. (2015)]. L'opérateur Hamiltonien du troisième ordre  $H_3$  correspond au terme suivant dans l'expansion du Hamiltonien  $H$  :

$$H_3 = \frac{1}{3!} \sum_{l'l'',kk'k''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'') u_\alpha(l, k) u_\beta(l', k') u_\gamma(l'', k'') \quad (4.53)$$

En incluant les opérateurs de création et d'annihilation, cet Hamiltonien peut être exprimé comme la somme de processus à trois collisions de phonon :

$$H_3 = \sum_{\lambda\lambda'\lambda''} \Phi_{\lambda\lambda'\lambda''} (\hat{b}_\lambda + \hat{b}_{-\lambda}^\dagger) (\hat{b}_{\lambda'} + \hat{b}_{-\lambda'}^\dagger) (\hat{b}_{\lambda''} + \hat{b}_{-\lambda''}^\dagger) \quad (4.54)$$

où  $\lambda$  et  $-\lambda$  sont les indices des modes de phonon  $(\mathbf{q}, j)$  et  $(-\mathbf{q}, j)$ ,  $\hat{b}$  et  $\hat{b}^\dagger$  les opérateurs de création et d'annihilation.

Ces processus à trois corps sont décrits par le coefficient  $\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}$  qui est donné par :

$$\begin{aligned} \Phi_{\lambda\lambda'\lambda''} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{3!} \sum_{kk'k''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \mathbf{e}_\alpha(k, \lambda) \mathbf{e}_\beta(k', \lambda') \mathbf{e}_\gamma(k'', \lambda'') \\ &\times \sqrt{\frac{\hbar}{2m_k\omega_\lambda}} \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{k'}\omega_{\lambda'}}} \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{k''}\omega_{\lambda''}}} \\ &\times \sum_{l'l''} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(0k, l'k', l''k'') e^{i\mathbf{q}' \cdot [\mathbf{r}(l'k') - \mathbf{r}(0k)]} e^{i\mathbf{q}'' \cdot [\mathbf{r}(l''k'') - \mathbf{r}(0k)]} \\ &\times e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'') \cdot \mathbf{r}(0k)} \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'') \end{aligned} \quad (4.55)$$

où  $\Delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'') = 1$  lorsque  $\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}''$  est un vecteur du réseau réciproque, sinon  $\Delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'') = 0$ .

La partie imaginaire de la self énergie ou taux de transition du mode  $\Gamma_{\lambda(\omega)}$  est ensuite obtenue en utilisant DFPT et la règle d'or de Fermi [Dirac (1927); Fermi (1950)] :

$$\Gamma_{\lambda}(\omega) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\lambda'\lambda''} |\Phi_{-\lambda\lambda'\lambda''}|^2 \{ (n_{\lambda'} + n_{\lambda''} + 1) \delta(\omega - \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) + (n_{\lambda'} - n_{\lambda''}) [\delta(\omega + \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) - \delta(\omega - \omega_{\lambda'} + \omega_{\lambda''})] \} \quad (4.56)$$

où  $n_{\lambda}$  est la fonction de distribution des phonons donnée par la statistique de Bose-Einstein.

Le double du taux de transition  $2\Gamma_{\lambda}\omega(\lambda)$  est associé au temps de relaxation de phonon selon la relation :

$$\tau_{\lambda} = \frac{1}{2\Gamma_{\lambda}\omega(\lambda)} \quad (4.57)$$

Avec l'approximation que ce temps de relaxation calculé  $\tau_{\lambda}$  est égal au temps de relaxation monomode (*Single-Mode Relaxation-Time, SMRT*), la conductivité thermique peut être obtenue en résolvant l'équation de Boltzmann linéarisée pour les phonon (*Linearized phonon Boltzmann Transport Equation, LBTE*) [Chaput (2013)].

Après avoir présenté les approches principales donnant accès à la conduction thermique via les phonons, nous allons les appliquer dans le chapitre suivant aux cas de ZnO dopé Al et de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

## Chapitre 5

# Résultats en DM et en DFT phonon

*Any one who considers arithmetical methods of producing random digits is, of course, in a state of sin. For, as has been pointed out several times, there is no such thing as a random number — there are only methods to produce random numbers, and a strict arithmetic procedure of course is not such a method.*

— From "Various techniques used in connection with random digits"  
by John von Neumann in Monte Carlo Method (1951)

### 5.1 Dynamique Moléculaire pour la conduction thermique phononique : cas de ZnO dopé Al

Après avoir analysé le facteur de mérite électronique de ZnO dans le troisième chapitre, nous abordons ici la contribution phononique à ce facteur. Dans la boîte de simulation de DM, quelques atomes de Zn sont remplacés par les atomes d'aluminium pour introduire informatiquement le dopage. La conductivité thermique est ensuite calculée en NEMD.

#### 5.1.1 Procédure de calcul

La mise en place du calcul de la conductivité thermique commence par la création de la boîte de simulation. Comme le ZnO possède, dans sa forme wurtzite, une structure de prisme hexagonale, les vecteurs de translation suivants sont appliqués pour créer le cristal :

$$a_1 = (a \ 0 \ 0)^T ; a_2 = \left(\frac{1}{2}a \ \frac{\sqrt{3}}{2}a \ 0\right)^T ; a_3 = \left(\frac{8}{3}a \ 0 \ 0\right)^T \quad (5.1)$$

Donc les paramètres de maille sont respectivement :  $a = 0.325$  nm et  $c = 0.53$  nm avec les positions atomiques  $(1/3; 2/3; 0)(2/3; 1/3; 0,5)$  pour Zn (Al) et  $(1/3; 2/3; 0,38)(2/3; 1/3; 0,88)$  pour O. Les atomes de Zn remplacés par ceux d'Al sont sélectionnés aléatoirement. A propos du remplacement des atomes, seulement la masse atomique est modifiée, tandis que les coefficients du potentiel et les charges restent les mêmes. Pour éliminer l'effet de la taille du système, une série de simulations sont lancées avec longueurs différentes au long de l'axe  $c$ . La condition périodique aux limites de Born-von Karman est incluse dans la configuration de calcul pour que les atomes oscillant qui dépassent la frontière de la boîte puissent rentrer dans le côté opposé.

Suite à la création de la boîte de simulation, une minimisation de la force et de l'énergie est effectuée avec l'algorithme du gradient conjugué. A chaque itération, le gradient de force est combiné avec l'information de l'itération précédente pour calculer une nouvelle direction de recherche de minimum perpendiculaire (conjuguée) à la direction de la recherche précédente [Sheppard et al. (2008)].

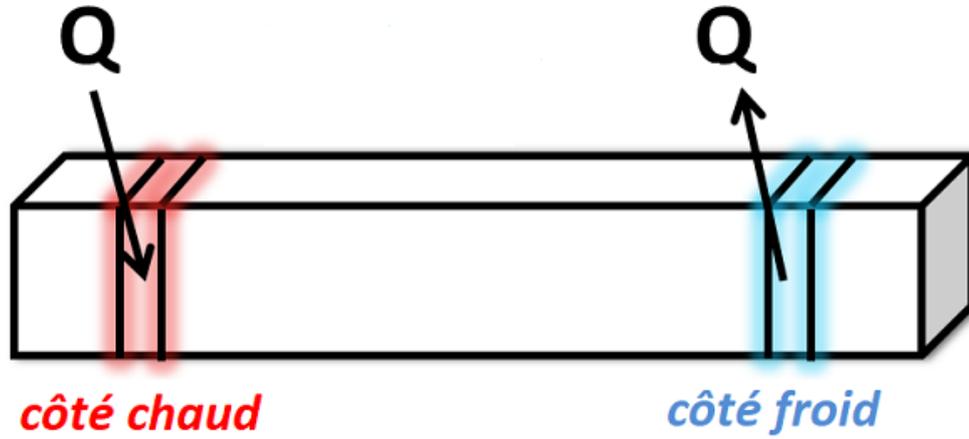
Une thermalisation isothermique et isobarique (NPT) à 300 K et 0 Gpa est réalisée pour que le système se trouve dans un état d'équilibre. L'influence de l'initialisation des vitesses atomiques est ainsi bien éliminée afin de préparer l'application du gradient de température.

La thermalisation à volume et à énergie constants (NVE) a pour but de permettre au système d'atteindre un régime d'équilibre thermodynamique et de calculer l'énergie nécessaire pour garder le gradient de température. La conductivité thermique peut être ensuite obtenue.

### 5.1.2 Modélisation thermique

La méthode NEMD utilisée dans cette thèse consiste à configurer deux régions thermostatées aux extrémités opposées d'une boîte de simulation, comme indiqué sur la figure 5.1. De l'énergie est simultanément ajoutée à un réservoir et soustraite de l'autre, en même quantité. Un gradient de température est ainsi créé. En maintenant les deux températures différentes avec cette thermalisation, l'énergie ajoutée ou soustraite doit être proportionnelle au flux de chaleur traversant la boîte de simulation. Plus de détails sur cette idée sont montrée par [Ikeshoji and Hafskjold (1994)] et [Wirnsberger et al. (2015)]. Notez que les opérations thermostatiques, tels que *fix nvt*, *fix langevin* et *fix temp/rescale* stockent l'énergie cumulée qu'ils ajoutent et soustraient.

La stabilisation en terme de moyenne temporelle du profil de température du système simulé sert à une validation de la convergence du calcul pour la thermalisation NVE. Une fois que le système se trouve dans un régime permanent,



**FIGURE 5.1** – Schéma illustrant le système des conditions de simulation en NEMD. De l'énergie est ajoutée et soustraite dans les zones de thermostat pour créer le gradient de température.

la conductivité thermique peut être déterminée par :

$$k = \frac{\Delta Q}{2S \cdot \Delta t} \cdot \frac{\Delta z}{\Delta T} \quad (5.2)$$

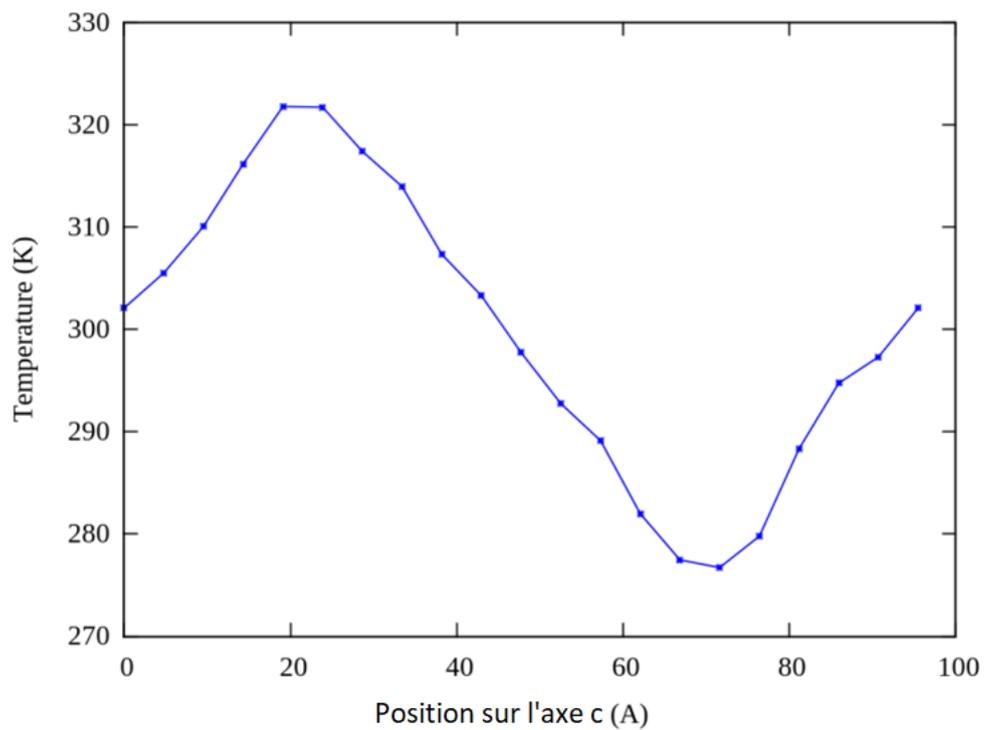
où  $\Delta Q$  est l'énergie ajoutée ou soustraite pour garder la différence de température,  $S$  la surface de la section traversée par le flux de chaleur,  $\Delta t$  l'intervalle de temps correspondant à la variation de l'énergie  $\Delta Q$ ,  $\Delta z/\Delta T$  l'inverse du gradient de température unidimensionnel. Le facteur 2 devant la section  $S$  vient du fait que l'énergie  $\Delta Q$  se dissipe dans les deux directions.

### 5.1.3 Résultat de la conductivité thermique

Dans le calcul dont le profil de température est montré dans la figure 5.2, une boîte de simulation est créée qui consiste en  $5 \times 5 \times 18$  mailles élémentaires. Les deux réservoirs se situent respectivement de la 3ème à la 6ème maille, pour le côté chaud (330 K), et de la 12ème à la 15ème maille, pour le côté froid (270 K).

Comme discuté dans la section 4.2.6, la conductivité thermique pour un système de longueur infinie est obtenue lorsque  $1/L$  tend vers 0. Une méthode graphique (voir la figure 5.3) est appliquée pour établir cette limite. Pour analyser l'influence du dopage sur la conductivité thermique, un bilan des résultats est reporté sur la figure 5.4.

Bien qu'il existe de nombreuses études sur la conductivité thermique du ZnO, mises en œuvre avec des mesures expérimentales et des simulations numériques, un bon accord sur les résultats n'a pas encore été atteint. Özgür et al. ont utilisé la technique «*scanning thermal microscopy*» (SThM) pour mesurer la conduc-



**FIGURE 5.2** – Profil de température pour un système de  $5 \times 5 \times 18$  mailles élémentaires. La différence de température entre les deux réservoirs permet d'établir le gradient de température. Le flux introduit pour générer ce profil de température est ensuite utilisé pour déterminer la conductivité thermique.

tivité thermique du ZnO et les valeurs entre 46 – 147  $W/mK$  sont rapportées [U. Ozgur and Morkoc (2005)]. En utilisant la méthode «*flash laser*», Tsubota et al. ont trouvé que la conductivité thermique de la poudre de ZnO entièrement frittée (à 1400 °C) était de 49  $W/mK$  à température ambiante, alors que Olorunyolemi et al. ont obtenu un résultat similaire de 37  $W/mK$  pour la poudre de ZnO entièrement frittée à température ambiante [Tsubota et al. (1998)]. Avec la même technique, Barrado et al. ont montré que la conductivité thermique d'un cristal de ZnO pur était de 47  $W/mK$  à température ambiante [Barrado et al. (2004)]. Dans plusieurs références de la littérature, on peut noter que les mesures SThM ont donné des conductivités thermiques supérieures à 100  $W/mK$ , alors que les mesures par *flash laser* ont fourni des valeurs plus faibles (entre 37 et 47  $W/mK$ ) [X. Wu and Luo (2016)]. Outre ces résultats expérimentaux, Wu et al. ont rapporté que la conductivité thermique du ZnO pur était de 44  $W/mK$  calculée avec des simulations DFPT. Par conséquent, notre résultat pour ZnO pur de 52  $W/mK$  est raisonnablement cohérent avec la littérature [X. Wu and Luo (2016)].

La conductivité thermique du ZnO avec dopage Al diminue lorsque le niveau de concentration augmente. Cette évolution est montrée par la figure 5.4. Cette tendance peut être expliquée par la règle de Matthiessen définissant le libre parcours moyen :

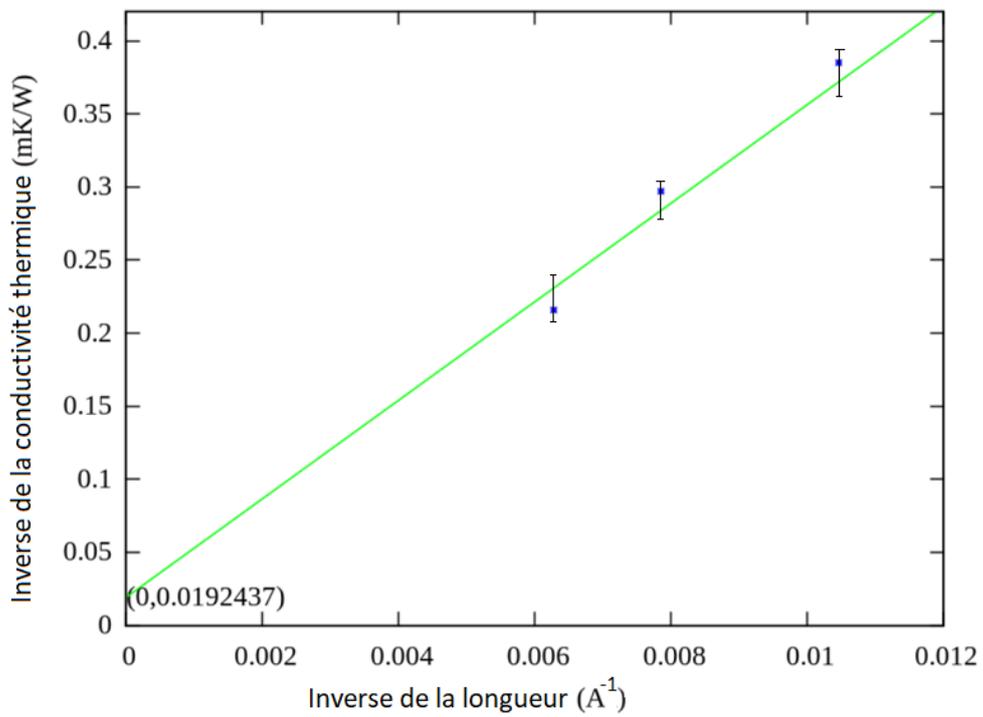
$$\frac{1}{\Lambda_{eff}} = \frac{1}{\Lambda_{pur}} + \frac{1}{\Lambda_{dop}} \quad (5.3)$$

où  $\Lambda_{eff}$ ,  $\Lambda_{pur}$  et  $\Lambda_{dop}$  sont respectivement le libre parcours moyen effectif, le libre parcours moyen efficace du ZnO pur et la contribution du dopage sur le libre parcours moyen.

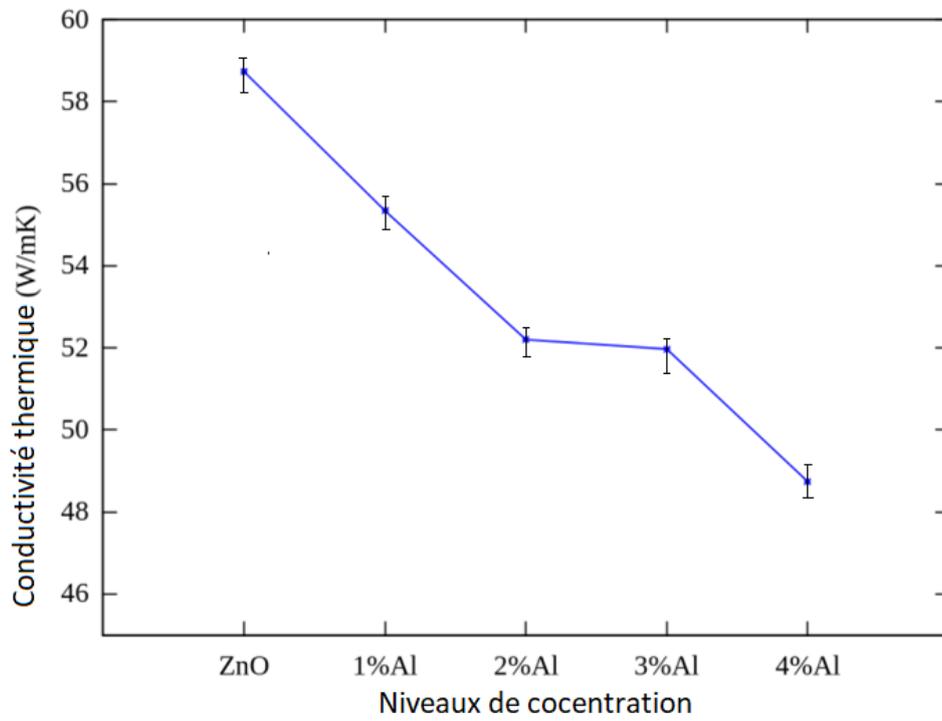
Lorsque ce dernier devient faible avec l'augmentation du taux de dopage, la diminution du libre parcours moyen effectif conduit à une conductivité thermique plus faible. La performance thermoélectrique est ainsi renforcée.

## 5.2 Résultats pour le composé $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ en DFT-phonon

Étant donné que la structure cristalline et les informations relatives aux matériaux ont été mentionnées dans le deuxième chapitre lors de la présentation des propriétés électroniques du tellure de bismuth, dans cette partie, le calcul des phonons se concentrera sur la comparaison sur les mêmes propriétés calculées différemment.



**FIGURE 5.3** – Relation entre l'inverse de la taille du système et l'inverse de la conductivité thermique. Cette méthode graphique a pour but d'estimer la limite lorsque l'inverse de la longueur tend vers 0. Chaque point bleu dans la figure correspond à une longueur différente de la boîte de simulation ( $5 \times 5 \times 18$ ,  $5 \times 5 \times 24$ ,  $5 \times 5 \times 30$ ).



**FIGURE 5.4** – Conductivité thermique du cristal de ZnO calculée aux différents taux de dopage en aluminium (1-4%).

### 5.2.1 Présentation du calcul

Le noyau du calcul en DFT pour les phonons réside dans l'estimation des forces générées par un déplacement atomique par rapport à la position d'équilibre. Donc la relaxation structurale doit être réalisée sous une condition largement plus stricte que pour un calcul en DFT standard afin que les forces résiduelles minimisées soient nettement négligeables.

En utilisant le code phonopy [Togo and Tanaka (2015)], une série de super-réseaux sont générés selon la symétrie de la structure cristalline, tandis que chaque super-réseau possède un atome déplacé par rapport à sa position d'équilibre. Les forces provoquées sont estimées par l'utilisation du code abinit [Gonze et al. (2002); Gonze et al. (2009)]. La dispersion des phonons est ensuite obtenue à partir des constantes de forces issues du rapport entre la force induite et le déplacement atomique, dans l'approximation harmonique par phonopy.

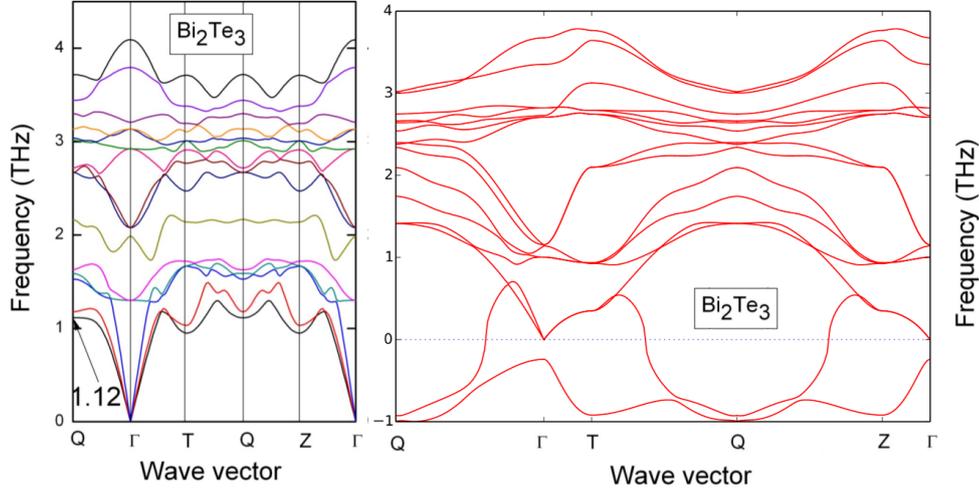
Les fréquences des phonons calculées sont comparées aux données expérimentales par diffusion inélastique de neutrons ou de rayons X. La cohérence des résultats est la condition préalable et la garantie de l'exactitude des calculs ultérieurs, comme celui de la conductivité thermique.

L'information sur le temps de relaxation est liée aux constantes de forces du troisième ordre, qui correspondent aux contributions anharmoniques. Cette partie des calculs est implémentée dans le cadre du code *abinit* et *phono3py* [Togo et al. (2015)].

### 5.2.2 Analyse des résultats

De même que pour les calculs précédents, les potentiels GGA-HGH sont mis en place pour décrire les interactions électroniques avec les orbitales  $5d^{10}6s^26p^3$  pour Bi et  $5s^25p^4$  pour Te. L'énergie de coupure pour les fonctions d'onde est initialisée à 60 Ha avec une grille de MK  $k$ -points de  $10 \times 10 \times 10$ . La relaxation structurale est réalisée en utilisant la minimisation BFGS avec une tolérance de force absolue maximale de  $2,0 \times 10^{-5}$  Hartree/Bohr. Pour les calculs de la dispersion, l'approche en FDM est appliquée avec un super-réseau de  $2 \times 2 \times 2$  mailles primitives (soit 40 atomes) et le déplacement atomique est égale à 0,1 Å.

Dans la figure 5.5, la comparaison est montrée entre notre dispersion de phonons et celle calculée par LI. Étant donné qu'il existe 5 atomes dans la maille primitive, le nombre de bandes égal à 15 est correct. Cependant, l'incohérence entre ces deux résultats est évidente. Pour le résultat de LI, toutes les bandes sont positives. Par contre seulement une des trois bandes acoustiques est positive dans nos estimations, et une l'est partiellement, la troisième restant totalement



**FIGURE 5.5** – Comparaison des dispersions de phonon pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . La figure à gauche est calculée par S. LI et al. et celle de droite est notre résultat. Les deux dispersions sont tracées suivant les mêmes parcours de projection. Les deux dispersions sont calculées en prenant en compte le SOC.

négative.

Pour une structure cristalline à l'état d'équilibre, la force totale sur chaque ion doit disparaître. La stabilité de ce système signifie que son énergie se situe au minimum. Tout déplacement des ions produira une augmentation de l'énergie potentielle du système. Par conséquent, tous les phonons doivent présenter des fréquences positives [Wallace (1998)].

Les fréquences imaginaires ou des valeurs propres négatives peuvent apparaître lors de la résolution de la matrice dynamique. Ceci indique l'instabilité du système, parce que les déplacements atomiques diminuent l'énergie potentielle, au lieu de la faire augmenter. Ces modes imaginaires sont utiles pour étudier des transitions de phase avec déformation de maille. Par contre, aucune transition n'est rapportée expérimentalement dans ce cas pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [Wagner et al. (1978)]. Une comparaison plus détaillée (voir tableau 5.1) est réalisée pour déterminer d'où vient l'incohérence [Hellman and Broido (2014); Hellman and Broido (2015); Wang and Zhang (2012)].

Cependant, B. Wang a aussi rapporté deux bandes acoustiques partiellement imaginaires autour du point de symétrie  $\Gamma$  (voir la figure 5.6). Dans son article, la cause de ce phénomène est expliquée par une déformation possible à haute pression. L'article de L. Zhu est aussi cité [Zhu et al. (2011)] pour confirmer cette explication. En ayant vérifié la configuration de son calcul, il semblerait que

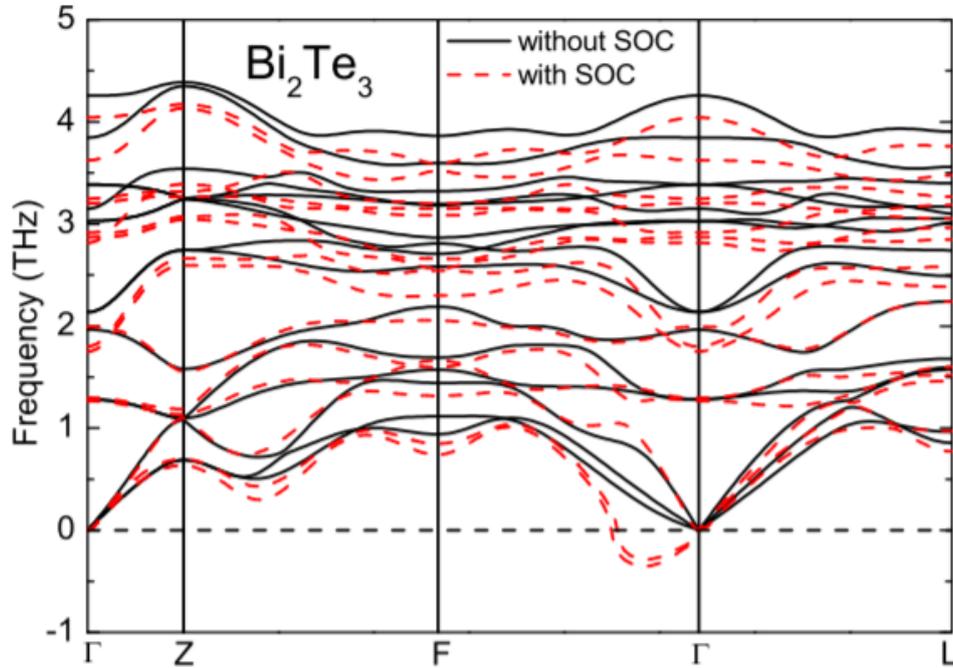
Type de $E_{ac}$	ecut (eV)	MK grille	tolérance de $f_{max}$	super-réseau	MK grille
PAW : PBE-GGA <sup>a</sup>	500	$10 \times 10 \times 10$	10 d-3 eV/nm	$2 \times 2 \times 2(40)$	$41 \times 41 \times 41$
PAW : PBE-GGA & LDA <sup>b</sup>	300	$10 \times 10 \times 10$	10 d-2 eV/nm	$3 \times 3 \times 3(135)$	$2 \times 2 \times 2$
NC : PBE-GGA <sup>c</sup>	1200	$10 \times 10 \times 10$	10 d-7 eV/nm	$2 \times 2 \times 2(40)$	$3 \times 3 \times 3$

<sup>a</sup> : S. Li et al. [Li and Persson (2015)]

<sup>b</sup> : B. Wang et al. [Wang and Zhang (2012)]

<sup>c</sup> : cette thèse

**TABLE 5.1** – *Comparaison des configurations des calculs. Pour estimer la fiabilité des calculs, les paramètres principaux sont comparés, ecut est l'énergie de coupure pour les fonctions d'onde, la MK grille de la troisième colonne et de la sixième colonne sont respectivement fixées pour la relaxation de la structure et pour le calcul de la force provoquée par le déplacement atomique,  $f_{max}$  correspond à la tolérance de la force maximale pour la relaxation, la taille de super-réseau est décrite par le nombre de maille élémentaire le long de l'axe  $x$ ,  $y$  et  $z$ .*



**FIGURE 5.6** – Dispersion de phonons pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , calculée par B. Wang montrant l'influence du couplage spin-orbit (SOC), les deux schémas sont superposés.

cette partie négative vient d'une relaxation structurale imparfaite. En d'autres termes, une force absolue maximale à  $1,0 \times 10^{-2}$  eV/nm est insuffisante pour que le système atomique soit dans son état d'équilibre.

La méthode «*projector augmented-wave*» (PAW) [Blöchl (1994)] est une généralisation de pseudo-potentiel. Par un formalisme unifié, elle permet de transformer les fonctions d'onde hors rayon de coupure en fonctions d'onde de tous les électrons. PAW est souvent utilisée avec l'approximation coeur gelé (*frozen-core approximation*). La rapidité et la facilité d'utilisation sont des avantages de PAW par rapport aux pseudopotentiels à norme conservée. Parce qu'ils appartiennent à des éléments lourds, les électrons des couches inférieures de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  jouent un rôle plus important. C'est aussi la raison pour laquelle l'interaction SOC et l'effet relativiste ne sont plus négligeables dans les calculs de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Par conséquent, l'utilisation de la méthode PAW dans la littérature peut servir à estimer plus précisément les forces interatomiques et donner des dispersions de phonons correctes.

### 5.2.3 Perspectives

La partie imaginaire dans les dispersions de phonon indique l'instabilité du système. Au niveau du calcul, ceci peut être une relaxation de structure défectueuse ou une estimation des forces erronée. Un nouveau calcul sera réalisé en utilisant PAW pour confirmer ou exclure cette source d'erreur [Torrent et al. (2008)]. L'élargissement de la taille de super-réseau à  $3 \times 3 \times 3$  est aussi proposée pour un nouveau calcul afin d'obtenir plus précisément les forces. Une fois que des dispersions de phonons cohérentes avec la littérature seront obtenues, la conductivité thermique pourra être calculée par l'approche anharmonique à l'aide du code *phono3py*.

## 5.3 Conclusion

Ce chapitre d'application des méthodes d'estimation des propriétés thermiques a permis d'établir d'une part l'importance de la contribution des phonons - et du dopage- sur les propriétés thermoélectriques de ZnO, et d'autre part de proposer des calculs préliminaires de courbes de dispersion de phonons via les constantes de force obtenues par calcul ab initio. Dans ce dernier cas cependant, du fait de la complexité du système Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, nous n'avons pas pu aboutir aux courbes de dispersion attendues du fait vraisemblablement de la taille limitée du cristal calculé qui nous conduit à envisager des outils plus rapides.

# Conclusion

Avec une combinaison des méthodes en DFT et en DM, les propriétés thermo-électriques sont estimées pour les matériaux suivants :  $\text{CsSnX}_3$  (où  $X=\text{I, Br et Cl}$ ),  $\text{ZnO}$  dopé par l'Al et  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . Grâce à ces calculs, l'influence du dopage sur la performance thermoélectrique est étudiée. Une première analyse a été également effectuée sur la structure des bandes d'énergie électronique pour la cellulose I- $\beta$ . Les principales conclusions de cette thèse sont retracées comme suit :

- $\text{CsSnX}_3$

Cette série de matériaux appartient à la famille des pérovskites, qui subit des transitions de phase en fonction de la température. Le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique de la partie électronique ont été calculés afin de comparer la performance thermoélectrique pour  $\text{CsSnI}_3$ ,  $\text{CsSnBr}_3$  et  $\text{CsSnCl}_3$  sous des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Les résultats montrent que la phase- $\gamma$  correspondant à la température ambiante possède une valeur de  $ZT$  la plus élevée. De plus,  $\text{CsSnCl}_3$  reste toujours à la phase- $\alpha$  avec un  $ZT$  très peu variant. Ceci lui permet d'être le plus stable matériau thermoélectrique parmi ces trois halogénures.

- $\text{ZnO}$

L'analyse en DFT a été effectuée pour estimer l'influence du dopage d'Al sur la performance thermoélectrique du  $\text{ZnO}$  sous niveaux de concentration différents. Puisque le  $\text{ZnO}$  est destiné à la fabrication d'un générateur thermoélectrique transparent, le critère le plus important est le facteur de puissance, au lieu de  $ZT$ . La comparaison entre les résultats de simulation montre que 4% d'Al renforce le plus le pouvoir thermoélectrique de  $\text{ZnO}$ . Par ailleurs, la méthode de la DM est appliquée pour établir la conductivité thermique due aux phonons pour  $\text{ZnO}$ . Il est rapporté que le dopage de 4% d'Al diminue le plus la conductivité thermique, parce que les atomes d'Al réduisent le libre parcours moyen des phonons.

- $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

La SOC (Spin Orbit Coupling) est prise en compte pour tous les calculs de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ , parce que le bismuth est un élément lourd. La différence entre les résultats avec ou sans SOC est montrée par les structures de bande calculées. Les évolutions de  $ZT$  en fonction de la température calculées en DFT montrent que  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  a une meilleure performance lorsque  $x = 0,15$ . Néanmoins, le calcul en DFT phonon pour  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a été empêché par certains obstacles. La dispersion des phonons possède des bandes à fréquences négatives. Ceci signifie que la structure configurée dans le calcul n'est pas suffisamment stable.

- Cellulose I- $\beta$

Par l'analyse de la structure de bande des énergies électroniques pour la cellulose I- $\beta$ , la capacité à décrire les différentes interactions (covalente, HB et vdW) des atomes a été comparée en utilisant les pseudo-potentiels en GGA et en LDA. Selon la variation des paramètres de maille, la GGA décrit plus précisément l'interaction covalente et HB que la LDA. Par contre, la LDA décrit mieux la force vdW que GGA.

En résumé, l'analyse de la performance thermoélectrique sert de guide pour le design des nouveaux matériaux thermoélectriques, en comparant qualitativement les approches d'amélioration possibles (dopage, composés chimiques, phases, alliages).

# Références

- Altenkirch, E. (1911). Elektrothermische kälteerzeugung und reversible elektrische heizung. *Physikalische Zeitschrift* 12, 920–924. (p. 3)
- Ashcroft, N. W., N. D. Mermin, and S. Rodriguez (1998). Solid state physics. (p. 64)
- Barrado, C., E. Leite, P. Bueno, E. Longo, and J. Varela (2004). Thermal conductivity features of zno-based varistors using the laser-pulse method. *Materials Science and Engineering : A* 371(1), 377 – 381. (p. 87)
- Barrett, J., S. Bird, J. Donaldson, and J. Silver (1971). The mössbauer effect in tin (ii) compounds. part xi. the spectra of cubic trihalogenostannates (ii). *Journal of the Chemical Society A : Inorganic, Physical, Theoretical*, 3105–3108. (p. 37)
- Bernasconi, M., G. Chiarotti, P. Focher, S. Scandolo, E. Tosatti, and M. Parrinello (1995). First-principle-constant pressure molecular dynamics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 56(3), 501–505. (p. 37)
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B* 50(24), 17953. (p. 93)
- Buckingham, R. A. (1938). The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Volume 168, pp. 264–283. The Royal Society. (p. 73)
- Callen, H. B. and T. A. Welton (1951). Irreversibility and generalized noise. *Physical Review* 83(1), 34. (p. 76)
- Chaput, L. (2013). Direct solution to the linearized phonon boltzmann equation. *Physical review letters* 110(26), 265506. (p. 82)
- Cheng, H., X. Xu, H. Hng, and J. Ma (2009). Characterization of al-doped zno thermoelectric materials prepared by rf plasma powder processing and hot press sintering. *Ceramics International* 35(8), 3067–3072. (p. 46)
- Chung, I., J.-H. Song, J. Im, J. Androulakis, C. D. Malliakas, H. Li, A. J. Freeman, J. T. Kenney, and M. G. Kanatzidis (2012). Csn<sub>3</sub> : Semiconductor or metal? high electrical conductivity and strong near-infrared photoluminescence from a single material. high hole mobility and phase-transitions. *Journal of the American Chemical Society* 134(20), 8579–8587. (p. 36)

- Dirac, P. A. (1927). The quantum theory of the emission and absorption of radiation. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Volume 114, pp. 243–265. The Royal Society. (p. 82)
- Fermi, E. (1950). *Nuclear physics : a course given by Enrico Fermi at the University of Chicago*. University of Chicago Press. (p. 82)
- Fradkin, G. and V. Kodyukov (1969). Radioisotope thermoelectric generators. *Atomic Energy* 26(2), 193–198. (p. 3)
- Goldsmid, H. (1958). The electrical conductivity and thermoelectric power of bismuth telluride. *Proceedings of the Physical Society* 71(4), 633. (p. 10)
- Goldsmid, H. (2013). *Thermoelectric refrigeration*. Springer. (p. 48)
- Goldsmid, H. J. (2010). *Introduction to thermoelectricity*, Volume 121. Springer. (p. 1)
- Goldsmid, H. J. (2017). *The Physics of Thermoelectric Energy Conversion*. 2053-2571. Morgan & Claypool Publishers. (p. 3)
- Goltsman, B., B. Kudinov, and I. Smirnov (1973). Thermoelectric semiconductor materials based on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Technical report, ARMY FOREIGN SCIENCE AND TECHNOLOGY CENTER CHARLOTTESVILLE VA. (p. 52)
- Gonze, X., B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, et al. (2009). Abinit : First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications* 180(12), 2582–2615. (p. 33, 90)
- Gonze, X., J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignane, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, et al. (2002). First-principles computation of material properties : the abinit software project. *Computational Materials Science* 25(3), 478–492. (p. 33, 90)
- Green, M. S. (1954). Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. ii. irreversible processes in fluids. *The Journal of Chemical Physics* 22(3), 398–413. (p. 76)
- Greenaway, D. L. and G. Harbeke (1965). Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 26(10), 1585–1604. (p. 52)
- Grimme, S. (2006). Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry* 27(15), 1787–1799. (p. 55, 57)
- Hartwigsen, C., S. Goedecker, and J. Hutter (1998). Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from h to rn. *Physical Review B* 58(7), 3641. (p. 49)
- Hellman, O. and D. A. Broido (2014). Phonon thermal transport in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  from first principles. *Physical Review B* 90(13), 134309. (p. 91)

- Hellman, O. and D. A. Broido (2015). Erratum : Phonon thermal transport in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  from first principles [phys. rev. b 90, 134309 (2014)]. *Physical Review B* 92(21), 219903. (p. 91)
- Ikeshoji, T. and B. Hafskjold (1994). Non-equilibrium molecular dynamics calculation of heat conduction in liquid and through liquid-gas interface. *Molecular Physics* 81(2), 251–261. (p. 84)
- Jacquot, A. (2003). *Ingénierie des matériaux et de microgénérateurs thermo-électriques planaires*. (p. 3)
- Jones, J. and A. Ingham (1925). On the calculation of certain crystal potential constants, and on the cubic crystal of least potential energy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 107(744), 636–653. (p. 73)
- Kim, S. I., K. Ahn, D.-H. Yeon, S. Hwang, H.-S. Kim, S. M. Lee, and K. H. Lee (2011). Enhancement of seebeck coefficient in  $\text{Bi}_0.5\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  with high-density tellurium nanoinclusions. *Applied physics express* 4(9), 091801. (p. 16)
- Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics*. Wiley. (p. 3)
- Kohan, A., G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle (2000). First-principles study of native point defects in  $\text{ZnO}$ . *Physical Review B* 61(22), 15019. (p. 46)
- Kubo, R. (1957). Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the Physical Society of Japan* 12(6), 570–586. (p. 76)
- Li, S. and C. Persson (2015). Thermal properties and phonon dispersion of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$  from first-principles calculations. *Journal of Applied Mathematics and Physics* 3(12), 1563. (p. 92)
- Li, Y., M. Lin, and J. W. Davenport (2011). Ab initio studies of cellulose i : crystal structure, intermolecular forces, and interactions with water. *The Journal of Physical Chemistry C* 115(23), 11533–11539. (p. 55, 57)
- Ma, Y., Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen, and Z. Ren (2008). Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks. *Nano Letters* 8(8), 2580–2584. (p. 49)
- Madsen, G. K. and D. J. Singh (2006). Boltztrap. a code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications* 175(1), 67 – 71. (p. 33)
- Martin, F. and S. Matthias (1999). Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Computer Physics Communications* 119(1), 67 – 98. (p. 33)
- Mishra, S., S. Satpathy, and O. Jepsen (1997). Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. *Journal of Physics : Condensed Matter* 9(2), 461. (p. 51)

- Nishiyama, Y., P. Langan, and H. Chanzy (2002). Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose  $\text{i}\beta$  from synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society* 124(31), 9074–9082. (p. 55)
- Nolas, G., G. Slack, D. Morelli, T. Tritt, and A. Ehrlich (1996). The effect of rare-earth filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites. *Journal of Applied Physics* 79(8), 4002–4008. (p. 17)
- Ohtaki, M., T. Tsubota, K. Eguchi, and H. Arai (1996). High-temperature thermoelectric properties of  $(\text{zn}_{1-x}\text{al}_x)\text{o}$ . *Journal of Applied Physics* 79(3), 1816–1818. (p. 46)
- Pei, Y., A. D. LaLonde, H. Wang, and G. J. Snyder (2012). Low effective mass leading to high thermoelectric performance. *Energy & Environmental Science* 5(7), 7963–7969. (p. 15)
- Perdew, J. P., K. Burke, and M. Ernzerhof (1996, Oct). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868. (p. 33)
- Perdew, J. P., J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais (1992, Sep). Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 46, 6671–6687. (p. 33)
- Poudel, B., Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, et al. (2008). High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science* 320(5876), 634–638. (p. 49)
- Qu, X., W. Wang, S. Lv, and D. Jia (2011). Thermoelectric properties and electronic structure of al-doped zno. *Solid State Communications* 151(4), 332–336. (p. 45)
- Rowe, D. M. (1995). *CRC handbook of thermoelectrics*. CRC press. (p. 2)
- Ruoho, M., V. Pale, M. Erdmanis, and I. Tittonen (2013). Influence of aluminium doping on thermoelectric performance of atomic layer deposited zno thin films. *Applied Physics Letters* 103(20), 203903. (p. 48)
- Scaife, D. E., P. F. Weller, and W. G. Fisher (1974). Crystal preparation and properties of cesium tin (ii) trihalides. *Journal of Solid State Chemistry* 9(3), 308–314. (p. 37)
- Schelling, P. K., S. R. Phillpot, and P. Keblinski (2002). Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Physical Review B* 65(14), 144306. (p. 77)
- Shakouri, A. (2011). Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials. *Annual Review of Materials Research* 41. (p. 13)
- Sheppard, D., R. Terrell, and G. Henkelman (2008). Optimization methods for finding minimum energy paths. *The Journal of chemical physics* 128(13), 134106. (p. 84)
- Shi, H., D. Parker, M.-H. Du, and D. J. Singh (2015). Connecting thermoelectric performance and topological-insulator behavior :  $\text{Bi}_2\text{te}_3$  and

- bi 2 te 2 se from first principles. *Physical Review Applied* 3(1), 014004. (p. 52)
- Slater, J. C. (1929, Nov). The theory of complex spectra. *Phys. Rev.* 34, 1293–1322. (p. 24)
- Snyder, G. J. and E. S. Toberer (2008). Complex thermoelectric materials. *Nature materials* 7(2), 105–114. (p. 3)
- Stankovski, M., G. Antonius, D. Waroquiers, A. Miglio, H. Dixit, K. Sankaran, M. Giantomassi, X. Gonze, M. Côté, and G.-M. Rignanese (2011). G 0 w 0 band gap of zno : effects of plasmon-pole models. *Physical Review B* 84(24), 241201. (p. 45)
- Togo, A., L. Chaput, and I. Tanaka (2015). Distributions of phonon lifetimes in brillouin zones. *Physical Review B* 91(9), 094306. (p. 81, 90)
- Togo, A. and I. Tanaka (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia* 108, 1–5. (p. 79, 90)
- Torrent, M., F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah, and X. Gonze (2008). Implementation of the projector augmented-wave method in the abinit code : Application to the study of iron under pressure. *Computational Materials Science* 42(2), 337–351. (p. 94)
- Tsoi, S., X. Lu, A. Ramdas, H. Alawadhi, M. Grimsditch, M. Cardona, and R. Lauck (2006). Isotopic-mass dependence of the a, b, and c excitonic band gaps in zno at low temperatures. *Physical Review B* 74(16), 165203. (p. 45)
- Tsubota, T., M. Ohtaki, K. Eguchi, and H. Arai (1998). Transport properties and thermoelectric performance of (zn1-ymgy)1-xalxo. *Journal of Materials Chemistry* 8, 409–412. (p. 87)
- Twaha, S., J. Zhu, Y. Yan, and B. Li (2016). A comprehensive review of thermoelectric technology : Materials, applications, modelling and performance improvement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 65, 698–726. (p. 3)
- U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. L. A. T. M. A. R. S. D. V. A. S.-J. C. and H. Morkoc (2005). A comprehensive review of zno materials and devices. *Journal of Applied Physics* 98(4), 041301. (p. 87)
- Van Beest, B., G. J. Kramer, and R. Van Santen (1990). Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. *Physical Review Letters* 64(16), 1955. (p. 73)
- Wagner, V., G. Dolling, B. Powell, and G. Landweher (1978). Lattice vibrations of bi2te3. *physica status solidi (b)* 85(1), 311–317. (p. 91)
- Wallace, D. C. (1998). *Thermodynamics of crystals*. Courier Corporation. (p. 91)
- Wang, B.-T. and P. Zhang (2012). Phonon spectrum and bonding properties of bi2se3 : Role of strong spin-orbit interaction. *Applied Physics Letters* 100(8), 082109. (p. 91, 92)

- Wang, S., Z. Fan, R. S. Koster, C. Fang, M. A. Van Huis, A. O. Yalcin, F. D. Tichelaar, H. W. Zandbergen, and T. J. Vlugt (2014). New ab initio based pair potential for accurate simulation of phase transitions in znO. *The Journal of Physical Chemistry C* 118(20), 11050–11061. (p. 73)
- Wirnsberger, P., D. Frenkel, and C. Dellago (2015). An enhanced version of the heat exchange algorithm with excellent energy conservation properties. *The Journal of chemical physics* 143(12), 124104. (p. 84)
- X. Wu, J. Lee, V. V. J. L. W. A. K. R. and T. Luo (2016). Thermal conductivity of wurtzite zinc-oxide from first-principles lattice dynamics – a comparative study with gallium nitride. *Scientific Reports* 6, 22504. (p. 87)
- Xiao, F., C. Hangarter, B. Yoo, Y. Rheem, K.-H. Lee, and N. V. Myung (2008). Recent progress in electrodeposition of thermoelectric thin films and nanostructures. *Electrochimica Acta* 53(28), 8103–8117. (p. 16)
- Yamada, K., S. Funabiki, H. Horimoto, T. Matsui, T. Okuda, and S. Ichiba (1991). Structural phase transitions of the polymorphs of csn<sub>3</sub> by means of rietveld analysis of the x-ray diffraction. *Chemistry Letters* 20(5), 801–804. (p. 37)
- Yamashita, O. and S. Tomiyoshi (2004). High performance n-type bismuth telluride with highly stable thermoelectric figure of merit. *Journal of Applied Physics* 95(11), 6277–6283. (p. 48)
- Yamashita, O., S. Tomiyoshi, and K. Makita (2003). Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit. *Journal of Applied Physics* 93(1), 368–374. (p. 48)
- Yang, W. S., B.-W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, et al. (2017). Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science* 356(6345), 1376–1379. (p. 36)
- Zahid, F. and R. Lake (2010). Thermoelectric properties of bi<sub>2</sub>te<sub>3</sub> atomic quintuple thin films. *Applied Physics Letters* 97(21), 212102. (p. 51)
- Zhao, Y. and C. Burda (2009). Chemical synthesis of bi<sub>0.5</sub>sb<sub>1.5</sub>te<sub>3</sub> nanocrystals and their surface oxidation properties. *ACS applied materials & interfaces* 1(6), 1259–1263. (p. 16)
- Zhu, L., H. Wang, Y. Wang, J. Lv, Y. Ma, Q. Cui, Y. Ma, and G. Zou (2011). Substitutional alloy of bi and te at high pressure. *Physical Review Letters* 106(14), 145501. (p. 91)



**Titre :** Optimisation par inclusion, alliage et dopage des matériaux thermoélectriques d'intérêt - application des méthodes ab initio et de dynamique moléculaire

**Mots-clés :** thermoélectricité, coefficient Seebeck, théorie de la fonctionnelle de densité, dynamique moléculaire

**Résumé :** La thermoélectricité est considérée comme une source prometteuse de l'énergie puisqu'elle est capable de convertir directement la chaleur en électricité. Ceci permet de récupérer la chaleur dissipée sans causer de la pollution. Cependant, les options applicatives à grande échelle sont encore en restriction en raison du faible rendement de conversion thermoélectrique. Par conséquent, de nombreux travaux de recherche sont consacrés à l'amélioration de la performance thermoélectrique de différents matériaux, qui est caractérisée par la figure de mérite ZT. Un ZT favorable comprend simultanément un coefficient Seebeck satisfaisant, une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique.

Rechercher un matériau approprié avec une meilleure performance thermoélectrique est l'objectif de nos analyses. Avec les techniques de dopage, différents éléments peuvent être ajoutés dans des semi-conducteurs à différentes concentrations. La densité de charge pourrait ainsi être modifiée pour améliorer les propriétés thermoélectriques. Des simulations numériques basées sur différentes méthodes, telles que la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), la dynamique moléculaire (DM), sont ensuite mises en oeuvre pour estimer l'approche d'amélioration la plus prometteuse.

Au cours de cette thèse, les proprié-

tés thermoélectriques de plusieurs matériaux sont étudiées pour des applications dans différentes situations, à savoir CsSnI<sub>3</sub> comme un candidat potentiel avec sa haute conductivité électrique, ZnO comme un matériau thermoélectrique transparent, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> comme un traditionnel matériau avec d'autres améliorations et la cellulose comme futur semi-conducteur organique.

Comme la DFT ne concerne que les propriétés des électrons (coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique due aux électrons), la conductivité thermique du réseau n'est pas incluse ici. Par conséquent, DFT avec des déplacements finis et DM sont utilisés comme méthodes complémentaires pour établir la conductivité thermique due aux phonons. De cette façon, cette thèse est divisée en deux parties.

Dans la première partie, des contextes théoriques de DFT sont introduits à partir de l'équation de Schrödinger. Les résultats des simulations DFT classiques sont présentés par la suite. Les structures de bande d'énergie électronique sont également calculées pour valider les configurations de calcul (énergie de coupure, conditions de convergence, etc.). Une cartographie complète des valeurs propres dans l'espace réciproque est faite et les propriétés thermoélectriques sont calculées en résolvant les équations de transport de Boltzmann.

Dans la deuxième partie, les théories de base des phonons sont mentionnées, suivies des introductions des méthodes en DFT avec des déplacements finis et en DM. Nous avons mis en oeuvre des simulations DM pour étudier l'influence du

dopage à l'aluminium sur la conductivité thermique du réseau pour ZnO. Nous avons également utilisé la méthode en DFT avec des déplacements finis pour étudier la variation de la conductivité thermique de l'alliage  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ .

---

**Title :** Improving key thermoelectric materials by filling, doping and alloying using ab initio and molecular dynamics methods

**Keywords :** thermoelectricity, coefficient Seebeck, density functional theory, molecular dynamics

**Abstract :** Thermoelectricity is considered a promising source of energy since it is able to directly convert heat into electricity. This makes it possible to recover dissipated heat without causing pollution. However, large-scale applicative options are still under restriction because of the dim thermoelectric conversion yield. Therefore, numerous research works are dedicated to improving thermoelectric performance of different materials, which is characterized by the dimensionless figure of merit  $ZT$ . A favorable  $ZT$  includes simultaneously a satisfying Seebeck coefficient, a high electrical conductivity and a low thermal conductivity.

To seek a suitable material with a better thermoelectric performance is the objective of our analyses. With doping techniques, different elements can be added into semi-conductors within different concentrations. The charge density could be thus modified in order to change thermoelectric properties. Numerical simulations based on different methods, such as density functional theory (DFT), molecular dynamics (MD), are then implemented to estimate the most promising improvement approach.

During this thesis, thermoelectric properties of several materials are investigated for applications in different situations, i.e.  $\text{CsSnI}_3$  as a potential candidate with its high electronic conductivity, ZnO

as a transparent thermoelectric material,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  as a traditional material with further improvements and cellulose as future organic semi-conductor.

As DFT concerns only properties of electrons (Seebeck coefficient, electric conductivity, thermal conductivity due to electrons), lattice thermal conductivity is not included herein. Therefore, DFT with finite displacement and MD are used as a complementary method to establish thermal conductivity due to phonons. In this way, this thesis is divided into two parts. In the first part, theoretical backgrounds of DFT are introduced starting with Schrödinger equation. Results of classical DFT simulations are presented afterwards. Electronic band structures are also calculated to validate calculation configurations (cutoff energy, convergence conditions, etc.). A full mapping of Eigenvalues in reciprocal space is realized and thermoelectric properties are calculated by solving Boltzmann transport equations.

In the second part, basic theories of phonons are mentioned, followed by introductions of DFT with finite displacements and MD methods. We implemented MD simulations to study the influence of aluminum doping on lattice thermal conductivity for ZnO. We also used DFT with finite displacements method to study lattice thermal conductivity variation of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  alloy.

---