HAL
open science

Etude ab initio de l'oxychalcogénure thermoélectrique BiCuSeO : stabilité thermodynamique, thermodynamique des défauts intrinsèques et transport électronique

Donald Goury

To cite this version:

Donald Goury. Etude ab initio de l'oxychalcogénure thermoélectrique BiCuSeO : stabilité thermodynamique, thermodynamique des défauts intrinsèques et transport électronique. Physique Numérique [physics.comp-ph]. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASF062 . tel-03850974

HAL Id: tel-03850974

https://theses.hal.science/tel-03850974v1

Submitted on 14 Nov 2022

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.

Étude *ab initio* de l'oxychalcogénure thermoélectrique BiCuSeO : stabilité thermodynamique, thermodynamique des défauts intrinsèques et transport électronique.

Ab initio study of the thermoelectric oxychalcogenide BiCuSeO : thermodynamic stability, thermodynamics of intrinsic defects and electronic transport.

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

n°571 : sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Physique
Graduate School : Chimie, Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (Université Paris-Saclay, CNRS), sous la direction de Jérôme CREUZE, Professeur, et de David BERARDAN, Maître de conférence, et sous le co-encadrement d'Émilie AMZALLAG, Maître de conférence.

Thèse soutenue à Orsay, le 4 Octobre 2022, par

Donald GOURY

Composition du jury
Membres du jury avec voix délibérative

Philippe BARANEK DR, Université Paris-Saclay	Président
Philippe JUND Professeur, Université de Montpellier	Rapporteur & Examinateur
Marie-Christine RECORD Professeur, Aix-Marseille Université	Rapporteur & Examinatrice
Tristan BARBIER Maître de conférence, École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen	Examinateur

THESE DE DOCTORAT

NNT : 2022UPASF062

université PARIS-SACLAY

ÉCOLE DOCTORALE
Sciences Chimiques: Molécules, Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes (2MIB)

Titre : Étude *ab initio* de l'oxychalcogénure thermoélectrique BiCuSeO : stabilité thermodynamique, thermodynamique des défauts intrinsèques et transport électronique.

Mots clés : ab initio, thermoélectricité, oxychalcogénures, défauts ponctuels

Résumé : Le composé BiCuSeO est reconnu pour ses très bonnes performances thermoélectriques pour le composé type p avec un procédé de synthèse assez simple ainsi que des éléments peu toxiques et abondants dans la croûte terrestre. L'objectif de cette thèse était de réaliser une étude ab initio des défauts ponctuels intrinsèques de ce composé. Nous avons commencé par identifier le domaine de stabilité de BiCuSeO par rapport à ses phases compétitives pendant la synthèse en fonction des potentiels chimiques relatifs de ses éléments constitutifs, permettant de mettre en évidence des limites triphasées identifiables et contrôlables expérimentalement. Nous avons ensuite montré que la lacune de cuivre chargée -1 est largement majoritaire et qu'en fonction de la limite triphasée dans laquelle se trouve le système, elle permet d'expliquer la variabilité de concentrations de trous observée expérimentalement ainsi que la difficulté à doper le composé type n, par un mécanisme de compensation. Nous avons également étudié l'influence de la température sur ces résultats en modélisant deux cas expérimentaux : celui d'une trempe après la synthèse et celui de l'équilibre thermodynamique. Dans le premier cas, la concentration de trous est indépendante de la température de la trempe. Dans le second cas, la limite thermodynamique a un effet fort sur l'évolution de la concentration de trous en température, qui diminue pour les réservoirs les plus pauvres en cuivre et augmente pour les réservoirs les plus riches en cuivre. Ainsi, la différence de concentration de trous entre les deux cas augmente lorsque la température considérée diminue. La pression partielle de dioxygène contribue également à augmenter la concentration de trous dans le composé pour les limites triphasées incluant de l'oxygène. Enfin, les propriétés de transport électronique du composé parfait BiCuSeO ont été calculées. Elles ont d'abord été comparées à des résultats expérimentaux en choisissant le potentiel chimique électronique pour retrouver des valeurs mesurées à l'ambiante. Nous avons également utilisé les résultats de notre étude thermodynamique des défauts intrinsèques pour prédire qualitativement les comportements attendus en fonction du cas expérimental et de la limite thermodynamique considérés, montrant à nouveau la pertinence de prendre en compte ces différentes situations.

Title : *Ab initio* study of the thermoelectric oxychalcogenide BiCuSeO : thermodynamic stability, thermodynamics of intrinsic defects and electronic transport.

Keywords : ab initio, thermoelectricity, oxychalcogenides, point defects

Abstract : The BiCuSeO compound is known for its excellent thermoelectric performance for the p-type compound with a rather simple synthesis process as well as low toxicity and abundant elements in the earth crust. The objective of this thesis was to perform an ab initio study of the intrinsic point defects of this compound. We first identified the stability domain of BiCuSeO with respect to its competitive phases during synthesis as a function of the relative chemical potentials of its constituent elements, allowing to highlight identifiable and experimentally controllable three-phase limits. We then showed that the -1 charged copper vacancy is largely is dominating the other defects and that, depending on the three-phase limit in which the system is located, it allows us to explain the variability of hole concentrations observed experimentally as well as the difficulty in getting the n-type compound, through a compensation mechanism. We have also studied the influence of temperature on these results by modeling two experimental cases : that of a quench after synthesis and that of thermodynamic equilibrium. In the first case, the hole concentration is independent of the quenching temperature. In the second case, the thermodynamic limit has a strong effect on the evolution of the hole concentration in temperature, which decreases for the three-phase limit with the lowest copper content and increases for the three-phase limit with the highest copper content. Thus, the difference in hole concentration between the two cases increases as the temperature considered decreases. The partial pressure of oxygen also contributes to increase the hole concentration in the compound for three-phase limits including oxygen. Finally, the electronic transport properties of the perfect compound BiCuSeO have been calculated. They were first compared to experimental results by choosing the electronic chemical potential to recover values measured at room-temperature. We also used the results of our thermodynamic study of intrinsic defects to predict qualitatively the expected behaviors according to the experimental case and the thermodynamic limit considered, showing again the relevance to take into account these different situations.

Écrire est une vanité, si ce n'est pour l'ami.e. Pour l'ami.e qu'on ne connaît pas encore, aussi.

CI

The true creator of a new idea is not an individual but the thought collective.

Ludwik Fleck

For certain you have to be lost to find something that cannot be found.

Hector Barbossa

Remerciements

J'aimerais remercier les membres de mon jury pour avoir accepté ce rôle : les deux rapporteurs Marie-Christine Record et Philippe Jund ainsi que les deux examinateurs Tristan Barbier et Philippe Baranek. Ensuite, je souhaite remercier mes superviseurs Jérôme Creuze, David Bérardan et Émilie Amzallag pour ces trois années de travail en commun. Les réunions qui me paraissaient si longues au début sont ensuite devenues presque trop courtes lorsque j'ai commencé à me passionner pour le sujet ! J'ai pris également beaucoup de plaisir aux discussions informelles sur l'état du monde et le rôle de la recherche scientifique dans la société. Je te souhaite Jérôme de créer un jour ce fameux "laboratoire des problèmes inutiles irrésolus". Merci à l'équipe SP2M de l'ICMMO pour les moments que l'on a pu partager malgré les différents confinements et ma position de numéricien-physicien un peu isolé ! Petites dédicaces à Nicolas Ostenciat et Sébastien Préaud pour la motivation qu'ils m'ont apportée en début de thèse et à Antoine Raison et Adrien Moll pour celle apportée sur la fin ! Bravo et merci à Alexandre Dezaphie et Sébastien Junier pour la réalisation en moins de trois jours du code INTRINSIC permettant l'étude présentée au chapitre 5. Enfin, je tiens à remercier toutes celles et ceux avec qui j'ai échangé pour réaliser cette thèse : John Buckeridge, Jacopo Baima, Fabien Bruneval, Katya Pas, Philippe Baranek, Silvia Maria Casassa et Bartolomeo Civalleri.

Sommaire

Remerciements vii

Sommaire ix

Liste des tableaux xi

Table des figures xv

Introduction 1

I Contexte et méthodes 5

1 Contexte 7

2 Méthodes 41

II Résultats 81

3 Le composé parfait 83

4 Thermodynamique des défauts intrinsèques 97

5 Effets de la température 119

6 Propriétés de transport 137

Conclusion 161

Bibliographie 165

Annexe 183

Table des matières 207

Liste des tableaux

1.1 Ordres de grandeur des différents paramètres physiques caractéristiques du transport pour différents types de matériaux à température ambiante.[7] . . 15

1.2 Différentes familles de matériaux thermoélectriques cristallins avec des exemples précisant leur caractère type p ou type n, leur gamme de température d'application, leur facteur de mérite ainsi que les avantages et inconvénients pour leur utilisation en tant que convertisseurs thermoélectriques. Attention : les valeurs de ZT données dans ce tableau sont parmi les plus élevées obtenues pour le composé correspondant et peuvent souffrir de problèmes de reproductibilité. 24

2.1 Groupe d'espace des phases de référence solides identifiées comme possiblement compétitives à BiCuSeO pendant la synthèse. 50

2.2 Liste des défauts ponctuels intrinsèques étudiés dans BiCuSeO avec leur notation et leurs états de charge considérés. 52

3.1 Paramètres de maille, positions atomiques relatives selon l'axe z des atomes Bi et Se et bande interdite mesurés expérimentalement à 4 K [173] (* excepté le gap qui l'est à température ambiante [15]) et calculés avec les fonctionnelles PBE0 et HSE06, avec le pourcentage d'erreur des valeurs calculées par rapport aux mesures expérimentales (% er.). 83

3.2 Charges des différents ions dans le composé sans défaut BiCuSeO calculées avec la fonctionnelle HSE06. 84

3.3 Recouvrements des populations électroniques des différents atomes suivant une analyse de Mulliken dans le composé parfait BiCuSeO calculés avec la fonctionnelle HSE06. 85

3.4 Potentiels chimiques de référence des quatre éléments constitutifs de BiCuSeO. Il s'agit de l'énergie totale par atome des phases de référence obtenues avec la fonctionnelle HSE06. 91

3.5 Énergies totales calculées, E_{calc}, enthalpies de formations obtenues dans cette étude, $\Delta_f H_{calc}$, celles recensées dans la base de données OQMD[183, 184], $\Delta_f H_{\mathrm{OQMD}}$, et valeurs expérimentales à 298 K, $\Delta_f H_{exp}$, des phases identifiées comme possiblement compétitives à BiCuSeO pendant la synthèse. Tous les calculs présentés ont été effectués avec la fonctionnelle HSE06. Certaines valeurs expérimentales ne sont pas disponibles dans la littérature. 91

4.1 Configuration de spin la plus stable pour les différents états de charge des défauts considérés pour les calculs en HSE06 et supermaille 2×2×2. 108

4.2 Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à T = 973 K pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs avec une supermaille 3×3×3. $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i. 109

4.3 Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs avec une supermaille 2×2×2. $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i. 113

4.4 Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Calculs avec une supermaille 3×3×3. $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i. 115

4.5 Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentration de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs avec la fonctionnelle **PBE0**. Calculs avec une supermaille 3×3×3. $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i. 118

5.1 Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique obtenues à $T = 300$ K avec les concentrations totales de chaque défaut figées à celles obtenues à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs avec une supermaille 3×3×3. $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i. 120

5.2 Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 300$ K avec les concentrations totales de chaque défaut figées à celles obtenues à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs avec la fonctionnelle **PBE0**. Calculs avec une supermaille 3×3×3. $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i. . 122

5.3 Valeurs de concentrations de trous (p), de lacune de cuivre chargée −1 ($c[V_{Cu}^{-1}]$), et du deuxième défaut le plus concentré dans le système dans chaque cas ($c[D_2^q]$) pour différentes températures et pour les limites triphasées la plus pauvre et la plus riche en cuivre à chaque température. 131

6.1 Bande interdite, paramètres de maille, positions atomiques relatives selon l'axe z des atomes Bi et Se mesurés expérimentalement et calculés avec différentes fonctionnelles. Le temps de calcul CPU est également précisé. 183

6.2 Temps de calculs CPU obtenus en moyenne pour les lacunes et les substitutions intrinsèques en supermaille 2×2×2, avec et sans polarisation en spin. 184

6.3 Convergence du taux de variation de l'énergie totale avec la charge partielle introduite positive q par rapport au système neutre ($\Delta E(q)/q$) dans le système parfait BiCuSeO calculé avec la fonctionnelle PBE0 pour évaluer l'énergie du VBM à partir du théorème de Janak. 188

6.4 Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Calculs avec la fonctionnelle **PBE0**. Calculs avec une supermaille 3×3×3, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i. 188

6.5 Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 300$ K avec les concentrations de défauts figées à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Calculs avec la fonctionnelle **PBE0**. Calculs avec une supermaille 3×3×3, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i. 188
6.6 Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs avec la fonctionnelle **PBE0**. Calculs avec une supermaille 2×2×2, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i. 193
6.7 Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Calculs avec la fonctionnelle **PBE0**. Calculs avec une supermaille 2×2×2, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i. 193
6.8 Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Calculs avec une supermaille 2×2×2, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i. 196
6.9 Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 300$ K avec les concentrations de défauts figées à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Calculs avec une supermaille 3×3×3, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i. 196
6.10 Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 300$ K avec les concentrations de défauts figées à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs avec une supermaille 2×2×2, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i. 197
6.11 Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 300$ K avec les concentrations de défauts figées à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Calculs avec une supermaille 2×2×2, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i. 197

Table des figures

1.1 Schémas des dispositifs expérimentaux permettant d'observer les effets Seebeck (a) et Peltier (b). 8

1.2 Schéma d'un module thermoélectrique (a) et photographie d'un TEG (b).[10] 11

1.3 Évolution de l'efficacité d'un TEG en fonction de la différence de température entre la source chaude (T_c) et la source froide (T_f) pour différentes valeurs de ZT.[13] 13

1.4 Schéma représentant les évolutions des différentes grandeurs physiques caractérisant le transport en fonction de la concentration de porteurs. 15

1.5 Évolutions des concentrations de porteurs en fonction de la température pour différents écarts à la stœchiométrie x pour le composé Bi_2Te_{3-x}.[17] 16

1.6 Évolutions des différentes grandeurs physiques caractérisant le transport en fonction de la température pour différents écarts à la stœchiométrie x pour le composé Bi_2Te_{3-x}.[17] 16

1.7 Tableau périodique indiquant la disponibilité de chaque élément selon trois critères différents : l'indice HHI pour la production, l'indice HHI pour les réserves et l'abondance dans la croûte terrestre.[23] 18

1.8 Répartition de l'énergie primaire produite aux États-Unis et distinction entre énergie utile et énergie perdue.[61] 26

1.9 Énergies de formation des défauts ponctuels intrinsèques dans ZrNiSn (a) et ZrPtSn (b) et respectivement les concentrations d'électrons (c) et de trous (d) à l'équilibre thermodynamique en chacun des points du diagramme de stabilité de ces deux composés à 1123 K.[76] 31

1.10 Maille primitive de BiCuSeO. 34

1.11 Historique des dopants utilisés pour améliorer les propriétés thermoélectriques de BiCuSeO.[35] 37

2.1 Schéma d'un diagramme de stabilité d'un composé ABC avec trois phases compétitives en fonction des potentiels chimiques relatifs des éléments A et B. La zone de stabilité du composé est grisée sur la figure. 46

2.2 Schéma d'un diagramme de stabilité de BiCuSeO avec quatre phases compétitives (PC) en fonction des potentiels chimiques relatifs de Cu et Bi. Une frontière peut apparaître comme sur la figure entre BiCuSeO et la phase de référence de Se dont le potentiel chimique relatif est la variable dépendante. La zone de stabilité de BiCuSeO est grisée sur la figure. 51

2.3 Position de l'interstitiel de cuivre dans BiCuSeO calculé dans l'article de Toriyama *et al.* dont la figure a été extraite.[78] 53

2.4 Convergence de différentes propriétés physiques avec les critères de précision sur le calcul des intégrales (mot clé TOLINTEG dans CRYSTAL17) et temps de calcul associé rapporté à celui du calcul de plus basse précision. Les trois chiffres p q r correspondent respectivement aux critères de troncature des intégrales Coulombiennes (10^{-p}) et à ceux des intégrales d'échange (10^{-q} et 10^{-r}). 68

2.5 Convergence du taux de variation de l'énergie totale avec la charge partielle introduite positive q par rapport au système neutre ($\Delta E(q)/q$) dans le système parfait BiCuSeO calculé avec la fonctionnelle HSE06 pour évaluer l'énergie du VBM à partir du théorème de Janak. 72

2.6 Variation de la correction des interactions charge-images en fonction des paramètres α_M et c_{sh} qui n'ont pas pu être déterminés avec précision. La valeur retenue est marquée par la ligne verticale rouge. L'anisotropie de BiCuSeO devrait mener à des valeurs de c_{sh} plus négatives que sa valeur pour les systèmes cubiques. 73

2.7 Différence entre les structures de bandes de BiCuSeO avec respectivement 25% (HSE06_HF25) et 13% (HSE06_HF13) d'échange exact dans la fonctionnelle HSE06. Les bandes sont ajustées de sorte à ce que les VBM et les CBM des deux calculs coïncident. 80

3.1 Carte de différence de densité électronique de BiCuSeO parfait et des densités électroniques des atomes obtenue avec la fonctionnelle HSE06. Coupe parallèle à l'axe z en $x = 0$. 86

3.2 Structure électronique de BiCuSeO : diagramme de bandes (a) et densité d'états électroniques (b) obtenus avec la fonctionnelle HSE06. L'énergie est donnée relativement au niveau de Fermi (E_F), au sens du niveau d'énergie maximum occupé par les électrons. 87

3.3 Zone de Brillouin du groupe d'espace de BiCuSeO *P4/nmm*. 88

3.4 Densités d'états électroniques totale et projetée sur certaines couches électroniques de valence des éléments, obtenues avec la fonctionnelle HSE06. L'énergie est donnée relativement au niveau de Fermi (E_F), au sens du niveau d'énergie maximum occupé par les électrons. 89

3.5 Diagramme de stabilité de BiCuSeO pour deux limites de pression partielle en dioxygène. Les enthalpies de formation des composés sont calculées avec la fonctionnelle HSE06. 92

3.6 Observation de la diminution de la zone de stabilité de BiCuSeO avec l'augmentation de la $P(O_2)$ à $T = 973$ K. 93

3.7 Diagramme de stabilité de BiCuSeO pour deux potentiels chimiques relatifs d'oxygène correspondant à celui de la limite riche en cuivre ($\Delta\mu_O = -2,05$ eV) et celui de la limite pauvre en cuivre ($\Delta\mu_O = -1,61$ eV) dans l'article de Toriyama *et al.*. 95

3.8 Diagramme de stabilité de BiCuSeO pour deux limites de pression partielle en dioxygène. Les enthalpies de formation des composés sont calculées avec la fonctionnelle PBE0. 95

3.9 Diagramme de stabilité de BiCuSeO pour deux limites de pression partielle en dioxygène. Les enthalpies de formation des composés sont issues de la base de données OQMD.[183, 184] 96

4.1 Énergies de formation des défauts intrinsèques sélectionnés dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres (vert clair) aux plus riches (vert foncé) en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-8}$ atm avec la fonctionnelle HSE06 en supermaille 2×2×2. 98

4.2 Niveau de Fermi à l'équilibre, $\varepsilon_{F,eq}$ en eV, et concentrations des porteurs de charge associées, n_0 et p_0 en cm^{-3} en fonction de la température, T, pour BiCuSeO parfait. 100

4.3 Énergies de formation de V_{Cu} dans BiCuSeO dans les différentes limites thermodynamiques à $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Les limites Cu_2Se-Cu et Cu-Bi_2O_3 se superposent. 103

4.4 Comparaison pour la limite la plus pauvre en cuivre (vert clair) et la plus riche en cuivre (vert foncé) entre les résultats obtenus avec et sans prise en compte du spin dans les calculs. Calculs avec la fonctionnelle HSE06 en supermaille 2×2×2. 107

4.5 Énergies de formation des défauts intrinsèques identifiés comme dominants dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres (vert clair) aux plus riches (vert foncé) en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-8}$ atm avec la fonctionnelle HSE06 en supermaille 3×3×3. 110

4.6 Énergies de formation de V_{Cu}^{-1} dans BiCuSeO dans les différentes limites thermodynamiques à $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs en supermaille 3×3×3. Les limites Cu_2Se-Cu et Cu-Bi_2O_3 se superposent. 111

4.7 Comparaison pour la limite la plus pauvre en cuivre (vert clair) et la plus riche en cuivre (vert foncé) entre les résultats pour les haute et basse pressions partielles de dioxygène. Résultats issus des calculs avec supermaille 3×3×3. . 114

4.8 Comparaison pour la limite la plus pauvre en cuivre (vert clair) et la plus riche en cuivre (vert foncé) entre les résultats en PBE0 et en HSE06. Calculs avec une supermaille 3×3×3. 116

5.1 Évolution de la concentration de trous en fonction de la température dans le composé BiCuSeO dans la limite la plus riche en cuivre et celle la plus pauvre en cuivre obtenues pour deux pressions partielles de dioxygène limites à $T = 973$ K, avec la méthode utilisant l'outil FROZEN de SC-FERMI. Calculs avec la fonctionnelle HSE06 en supermaille 3×3×3. 123

5.2 Évolution de la concentration de trous en fonction de la température dans le composé BiCuSeO dans la limite la plus riche en cuivre (potentiel chimique relatif du cuivre le plus élevé) et celle la plus pauvre en cuivre (potentiel chimique relatif du cuivre le plus faible) à $T = 973$ K : nos résultats avec la méthode courante (en trait plein) et les résultats de Toriyama *et al.*[78] (en pointillé). 125

5.3 Évolutions de la concentration de trous à l'équilibre thermodynamique (p) en fonction de la température (T) et du logarithme de la pression partielle de dioxygène pour le composé BiCuSeO dans les limites triphasées identifiées à $T = 973$ K et à $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. 128

5.4 Cartes de concentration de trous dans la limite triphasée la plus pauvre en cuivre et la plus riche en bismuth obtenues en ayant fait varier T et $P(O_2)$ figures (a), (c) et (e). La nature de cette limite change avec ces paramètres et un diagramme de stabilité pour un des couples (T, $P(O_2)$) (noté par une croix sur la carte) où cette limite existe est présenté figures (b), (d) et (f). 129

5.5 Évolutions de la concentration de trous en fonction de la pression partielle de dioxygène dans le composé BiCuSeO dans les limite Bi_2O_3-Bi_3Se_4 et CuSe-Cu_3Se_2 obtenues pour deux températures avec la méthode présentée dans cette section. 130

5.6 Évolutions de la concentration de trous en fonction de la température dans le composé BiCuSeO dans les limites Bi_2O_3-Bi_3Se_4 et CuSe-Cu_3Se_2 obtenues pour deux pressions partielles de dioxygène limites à $T = 973$ K, avec la méthode présentée dans cette section. 131

5.7 Évolutions de la concentration de trous en fonction de la température dans le composé BiCuSeO dans la limite la plus riche en cuivre et celle la plus pauvre en cuivre obtenue pour deux pressions partielles limites à $T = 973$ K, avec la méthode prenant en compte la dépendance de $\Delta\mu_0$ en T et $P(O_2)$ (en trait plein) et la méthode courante (en pointillé). 133

6.1 Propriétés de transport du composé parfait en fonction du niveau de Fermi relatif au VBM pour différentes températures. Les lignes pointillées verticales indiquent les bords de bandes. 139

6.2 Schéma de l'évolution des différents paramètres impliqués dans le calcul des grandeurs du transport en fonction du niveau de Fermi relatif au VBM. Cas d'une bande parabolique simple pour la bande de valence. 140

6.3 Schéma de l'évolution de l'expression dont l'intégrale est proportionnelle au coefficient Seebeck en fonction du niveau de Fermi relatif au VBM. Différents niveaux de Fermi thermodynamiques ($\varepsilon_{F,eq}$) sont considérés dans les schémas S1 et σ1, S2 et σ2 ainsi que S3 et σ3. Cas d'une bande parabolique simple pour la bande de valence. 141

6.4 (a) Densité d'états électroniques totale et projetée sur les orbitales ayant une composante selon la direction xx (Bi[6px], Cu[3dxy,3dxz,3d(x^2-y^2)], Se[4px], O[2s,1px]) (ou yy par symétrie) et selon la direction zz (Bi[6pz], Cu[3dyz,3dxz,3d(z^2)], Se[4pz], O[2s,1pz]) de BiCuSeO en fonction de l'énergie relative au VBM. (b) Diagramme de bandes du composé parfait BiCuSeO en maille simple. 142

6.5 Schéma de l'évolution des différents paramètres impliqués dans le calcul du coefficient Seebeck en fonction du niveau de Fermi relatif au VBM. Différents niveaux de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$) sont considérés pour représenter l'expression dont l'intégration est proportionnelle au coefficient Seebeck (schémas σS1, σS2 et σS3). Cas d'une DOS de forme parabolique dans la bande de valence dont le maximum est au potentiel chimique électronique Dmax. . . . 143

6.6 Facteur de puissance du composé parfait en fonction du niveau de Fermi relatif au VBM pour différentes températures. 146

6.7 Évolutions du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique rapportée au temps de relaxation constant et du facteur de puissance rapporté au temps de relaxation constant en fonction de la concentration de trous dans BiCuSeO parfait. Comparaison avec les résultats de la référence [181]. 147

6.8 (a) Évolutions de la concentration de porteurs en fonction du potentiel chimique électronique pour différentes températures. (b) Évolutions de la concentration de porteurs en fonction de la température, pour différents niveaux de Fermi relatifs. 148

6.9 Comparaison de deux méthodes de calcul pour la composante selon xx du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique rapportée au temps de relaxation constant en fonction de la température. La première avec un niveau de Fermi relatif constant, la seconde avec un niveau de Fermi relatif dépendant de la température. Le niveau de Fermi relatif à 300 K correspond à $p_{exp} = 10^{18}$ cm^{-3}. 149
6.10 Comparaisons de nos calculs avec les mesures expérimentales présentées dans la référence [86]. 150
6.11 Comparaisons de nos calculs avec les mesures expérimentales présentées dans la référence [105]. 153
6.12 Calculs de transport utilisant les résultats de l'étude thermodynamique du chapitre 5 avec la méthode "trempe" et la méthode à l'équilibre thermodynamique tenant compte de la dépendance en T et $P(O_2)$ du potentiel chimique relatif de l'oxygène ($\Delta\mu_O(T,P)$). (a) Le coefficient Seebeck selon la direction xx, (b) la conductivité électrique rapportée à τ selon la direction xx et (c) le niveau de Fermi relatif à l'équilibre en fonction de la température. 155
6.13 Calculs de facteur de puissance utilisant les résultats de l'étude thermodynamique du chapitre 5 avec la méthode trempe et la méthode à l'équilibre thermodynamique tenant compte de la dépendance en T et $P(O_2)$ du potentiel chimique relatif de l'oxygène ($\Delta\mu_O(T,P)$), pour la limite thermodynamique la plus riche riche en cuivre (a) et celle la plus pauvre en cuivre (b) à chaque température. 158

6.14 Énergies de formation des défauts intrinsèques sélectionnés dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres aux plus riches en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-8}$ atm avec la fonctionnelle PBE0 en supermaille 2×2×2. 189
6.15 Énergies de formation des défauts intrinsèques sélectionnés dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres aux plus riches en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-4}$ atm avec la fonctionnelle PBE0 en supermaille 2×2×2. 190
6.16 Énergies de formation des défauts intrinsèques sélectionnés dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres aux plus riches en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-8}$ atm avec la fonctionnelle PBE0 en supermaille 3×3×3. 191
6.17 Énergies de formation des défauts intrinsèques sélectionnés dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres aux plus riches en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-4}$ atm avec la fonctionnelle PBE0 en supermaille 3×3×3. 192
6.18 Énergies de formation des défauts intrinsèques sélectionnés dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres aux plus riches en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-4}$ atm avec la fonctionnelle HSE06 en supermaille 2×2×2. 194
6.19 Énergies de formation des défauts intrinsèques sélectionnés dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres aux plus riches en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-4}$ atm avec la fonctionnelle HSE06 en supermaille 3×3×3. 195
6.20 Comparaison pour deux limites triphasées des résultats avec et sans la correction des charge-images (CI). 198

6.21 Comparaison pour deux limites triphasées des résultats avec et sans la correction d'alignement du potentiel (AP). 199
6.22 Concentration de trous en variant T et $P(O_2)$ pour différentes limites triphasées accessibles thermodynamiquement pour certaines gammes de température et de pression partielle de dioxygène. 200
6.23 Comparaison des résultats de coefficient Seebeck selon la direction *xx* en fonction du niveau de Fermi relatif pour respectivement 25% (a) et 13% (b) d'échange exact dans la fonctionnelle HSE06. 201
6.24 Comparaison des résultats de conductivité électrique rapportée à τ_0 selon la direction *xx* en fonction du niveau de Fermi relatif pour respectivement 25% (a) et 13% (b) d'échange exact dans la fonctionnelle HSE06. 202
6.25 Diagrammes de bandes de BiCuSeO parfait et de BiCuSeO avec la lacune de cuivre. Les bandes sont ajustées de sorte que les VBM et les CBM des deux systèmes coïncident. Calculs avec la fonctionnelle HSE06 en supermaille 2×2×2. L'énergie est donnée relativement au niveau de Fermi (E_F), au sens du niveau d'énergie maximum occupé par les électrons. 202
6.26 Structure électronique de la substitution de Sr sur Bi dans BiCuSeO : diagramme de bandes (a) et densité d'états électroniques (b) obtenus avec la fonctionnelle HSE06. L'énergie est donnée relativement au niveau de Fermi (E_F) au sens du niveau d'énergie maximum occupé par les électrons. 204
6.27 Comparaison des diagrammes de bandes entre le système avec la substitution de Sr sur Bi pour la population de spin alpha (a) et pour la population de spin bêta (b) avec le système BiCuSeO parfait. 204
6.28 Structure électronique de la substitution de Fe sur Cu dans BiCuSeO : diagramme de bandes (a) et densité d'états électroniques (b) obtenus avec la fonctionnelle HSE06. L'énergie est donnée relativement au niveau de Fermi (E_F) au sens du niveau d'énergie maximum occupé par les électrons. 205
6.29 Comparaison des diagrammes de bandes entre le système avec la substitution de Fe sur Cu pour la population de spin alpha (a) et pour la population de spin bêta (b) avec le système BiCuSeO parfait. 206

Introduction

Un dérèglement climatique est en cours depuis la révolution industrielle et ses conséquences sur les équilibres écologiques et sur les populations sont de plus en plus violentes. Mêmes si de grandes remises en question sur nos sociétés semblent primordiales, le développement de technologies alternatives pour la production d'énergie est nécessaire à considérer. Les matériaux thermoélectriques permettent de convertir de l'énergie thermique en énergie électrique et réciproquement, ce qui constitue une piste pour réduire la consommation d'énergie et la place des énergies fossiles dans le mix énergétique. Dans ce contexte, l'un des défis de la thermoélectricité est de trouver des matériaux performants, avec des procédés de synthèse simples et composés d'éléments non toxiques et abondants dans la croûte terrestre. Dans l'équipe SP2M de l'ICMMO, le matériau BiCuSeO type p est un des sujets de recherche actifs. En 2008, son potentiel pour la thermoélectricité et ses caractéristiques compatibles avec les enjeux actuels y ont été révélés. La thèse soutenue par Céline Barreteau a ensuite contribué à mettre ce matériau sur le devant de la scène. Après cela, les meilleures performances thermoélectriques jamais obtenues pour des composés contenant de l'oxygène ont été mesurées avec ce composé par des membres de l'équipe et la conductivité électrique type n tant convoitée a été observée. Ainsi, cette thèse s'inscrit à la suite d'un historique de recherche locale sur ce composé. Les nombreux travaux expérimentaux de différentes équipes à travers le monde ont permis de formuler différentes hypothèses sur le rôle des défauts ponctuels intrinsèques dans BiCuSeO, appelant à réaliser une étude théorique systématique. L'équipe SP2M de l'ICMMO comprend justement une équipe de théoricien.nes avec une expérience des calculs *ab initio*. L'objectif de cette thèse était donc de contribuer à la recherche sur ce composé par une étude numérique de la thermodynamique des défauts ponctuels intrinsèques tout en développant ce nouveau savoir-faire au sein de l'équipe.

Dans le premier chapitre, nous présentons plus en détail le contexte de cette thèse dont

nous venons de donner un bref aperçu. Le domaine de la thermoélectricité est présenté dans ses traits principaux en renvoyant à des références plus détaillées pour satisfaire la curiosité des lecteurs. Quelques apports significatifs des études numériques *ab initio* sont ensuite présentés, en mettant en avant ceux qui ont inspiré les différentes voix empruntées dans cette thèse. Enfin, le composé BiCuSeO est présenté et un état de l'art est dressé, permettant de formuler une problématique.

Les méthodes utilisées dans cette thèse sont exposées dans un second chapitre. Il s'agit de présenter de manière concise les différentes théories impliquées : la thermodynamique des défauts, la théorie de la fonctionnelle de la densité et la théorie du transport électronique de Boltzmann, en précisant pour chacune la méthodologie employée.

Le troisième chapitre compare d'abord les résultats des calculs obtenus pour le système BiCuSeO parfait aux résultats expérimentaux et numériques disponibles dans la littérature. Ce chapitre permet de discuter certains de nos choix méthodologiques. Ensuite, l'étude de la stabilité thermodynamique de ce composé par rapport à ses phases potentiellement compétitives à la température de synthèse est présentée, sous la forme de diagrammes de stabilité en fonction des potentiels chimiques relatifs de ses éléments constitutifs.

Le quatrième chapitre présente les résultats de nos calculs d'énergie de formation de défauts, à la température de synthèse du composé. Les défauts dominants du système sont identifiés en fonction du niveau de Fermi relatif. Ensuite, les concentrations des porteurs de charge et des défauts intrinsèques sont calculés à l'équilibre thermodynamique à la température de synthèse. L'influence de la pression partielle de dioxygène sur ces résultats est également analysée.

Dans le cinquième chapitre, nous analysons l'effet de la température sur la concentration des porteurs de charge majoritaires en considérant deux modèles limites. Le premier décrit les conditions usuelles de mesures expérimentales hors équilibre thermodynamique (la synthèse est suivie d'un refroidissement en température trop rapide pour permettre d'atteindre l'équilibre thermodynamique). Les concentrations totales des défauts sont alors considérées comme gelées à celles de la température de synthèse, mais les charges peuvent relaxer. Le second décrit les applications de longues durées pour lesquelles l'équilibre thermodynamique est atteint.

Enfin, dans le sixième chapitre, les propriétés de transport électronique du système sont étudiées. L'évolution des grandeurs thermoélectriques est analysée en fonction du potentiel chimique électronique et en fonction de la température. Pour ce second point, différentes approches sont empruntées, la première utilisant des valeurs expérimentales pour déterminer le potentiel chimique électronique à considérer et la seconde se basant sur les résultats de notre étude du cinquième chapitre pour obtenir le potentiel chimique électronique à chaque température.

Première partie

Contexte et méthodes

Chapitre 1

Contexte

Dans ce chapitre nous présentons d'abord le domaine dans lequel s'inscrit cette thèse, la thermoélectricité. Puis, nous donnons quelques exemples significatifs des apports des calculs numériques dans ce domaine. Enfin, nous présentons plus en détails le composé BiCuSeO et mettons en avant les raisons qui ont motivé cette étude.

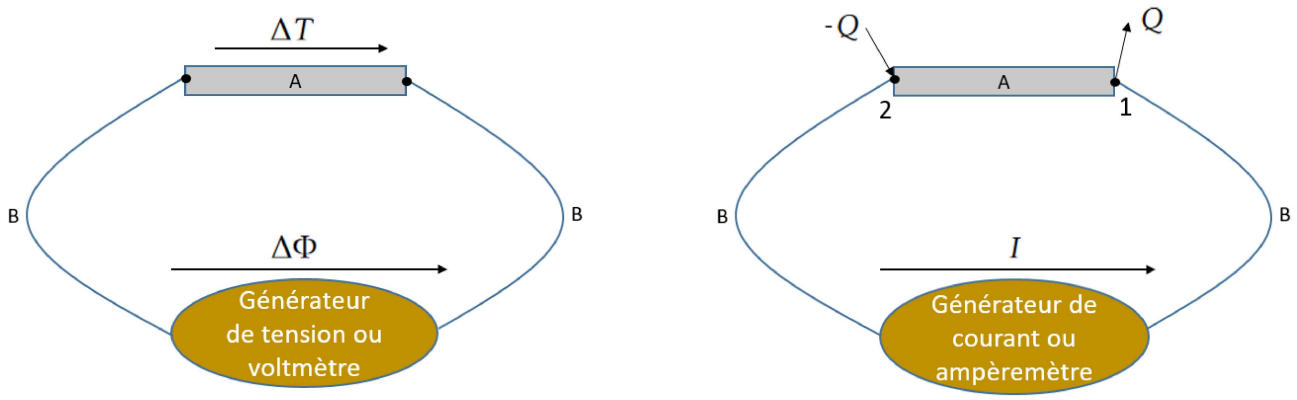
1.1 La thermoélectricité

1.1.1 Les origines

En 1822, Seebeck détecte un champ magnétique lorsque qu'il chauffe l'une des jonctions de deux fils métalliques connectés à leurs extrémités pour former une boucle fermée.[1] Cette découverte faisait suite aux travaux précurseurs d'Aepinus sur ces phénomènes et ceux de Volta et Galvani à la fin du XVIIIème siècle.[2] Seebeck nommera cet effet "thermo-magnétique" et tentera d'expliquer ainsi le champ magnétique terrestre comme provenant d'une différence de température entre les deux pôles.[3] Cependant, le phénomène qui porte son nom aujourd'hui est l'apparition d'une différence de potentiel électrique lorsqu'une jonction entre deux matériaux différents est chauffée. Cet effet de transport dû au couplage des conductions électrique et thermique a été ensuite rebaptisé "thermoélectrique" par Ørsted. Par ailleurs, en 1834, Peltier observe que la circulation d'un courant électrique à travers une jonction entre deux métaux chauffe ou refroidit cette jonction en fonction du sens de circulation du courant et découvre ainsi un second effet thermoélectrique.[4] Il faudra attendre les travaux de Thomson (qui deviendra ensuite Lord Kelvin) sur les thermocouples pour que soit

compris le lien entre ces deux phénomènes ainsi que la prédiction d'un troisième phénomène lié aux précédents, l'effet Thomson.[5]

1.1.2 Principes



(a) Effet Seebeck (b) Effet Peltier

FIGURE 1.1 – Schémas des dispositifs expérimentaux permettant d'observer les effets Seebeck (a) et Peltier (b).

Le dispositif permettant de mettre en évidence l'effet Seebeck est schématisé figure 1.1a. Considérons un barreau métallique constitué d'un matériau A relié à un générateur de tension ou un voltmètre par des fils constitués d'un matériau B (ce couple AB est nommé thermocouple). Si on applique une différence de température ΔT entre les deux jonctions reliant les matériaux A et B, une différence de potentiel électrique $\Delta\Phi$ sera détectée par le voltmètre. Si au contraire, on génère une tension entre les deux jonctions, une différence de température sera observée. Cet effet peut être quantifié par le coefficient Seebeck, S_{AB}, du couple de matériau AB par la formule :

$$S_{\mathrm{AB}} = \frac{\Delta\Phi}{\Delta T}. \tag{1.1}$$

La différence de potentiel électrique créée est ainsi d'autant plus élevée que la différence de température appliquée est grande et inversement, une différence de température plus large est observée pour une tension appliquée plus forte. Cet effet dépend des propriétés physiques intrinsèques des deux matériaux considérés. Historiquement, le coefficient Seebeck est défini positif (resp. négatif) lorsque le potentiel électrique de la jonction chaude (resp. froide) est supérieur à celui de la jonction froide (resp. chaude).[4] On peut montrer que le

coefficient Seebeck peut s'exprimer comme la différence des coefficients Seebeck de chacun des matériaux (S_A et S_B respectivement) : $S_{AB} = S_A - S_B$. S_A et S_B sont aussi appelés les pouvoirs thermoélectriques absolus des matériaux A et B.[4] Le signe du coefficient Seebeck d'un matériau donné détermine la nature des porteurs majoritaires dans le système : il s'agit des trous lorsqu'il est positif (le matériau est dit type p) et des électrons lorsqu'il est négatif (le matériau est dit type n).

On considère maintenant le dispositif figure 1.1b où le générateur de tension est remplacé par un générateur de courant/ampèremètre. Si un courant circule dans le circuit, l'une des jonctions va chauffer et l'autre refroidir. Réciproquement, chauffer ou refroidir l'une des jonctions créera un courant dans le circuit. Il s'agit de l'effet Peltier, qui se quantifie par le coefficient Peltier, Π_{AB}, en fonction de la puissance thermique échangée avec l'environnement dans la jonction considérée, Q, et du courant électrique, I, par la formule :

$$\Pi_{\mathrm{AB}} = \frac{Q}{I}. \tag{1.2}$$

Dans le schéma 1.1b, lorsque le courant I circule, Π_{AB} est positif si la jonction 1 se réchauffe et si la jonction 2 se refroidit.[6] Cet effet est relié à l'effet Seebeck par la formule de Lord Kelvin :

$$\Pi_{\mathrm{AB}} = T S_{\mathrm{AB}}. \tag{1.3}$$

L'effet Thomson ne nécessite pas de jonction pour être observé : un matériau A soumis à un gradient de température et traversé par un courant électrique échange de la chaleur avec son environnement. Comme chaque tronçon infinitésimal du matériau possède un coefficient Peltier différent à cause du gradient de température (équation (1.3)), ces tronçons se comportent comme autant de jonctions au niveau desquelles de la chaleur est échangée avec l'environnement. Le coefficient Thomson, τ_{A}, du matériau A, caractéristique de cet effet, se définit alors en fonction de la puissance thermique, Q, du courant, I, et de la différence de température, ΔT, aux bornes du matériau selon la relation :

$$\tau_{\mathrm{A}} = \frac{Q}{I \Delta T}. \tag{1.4}$$

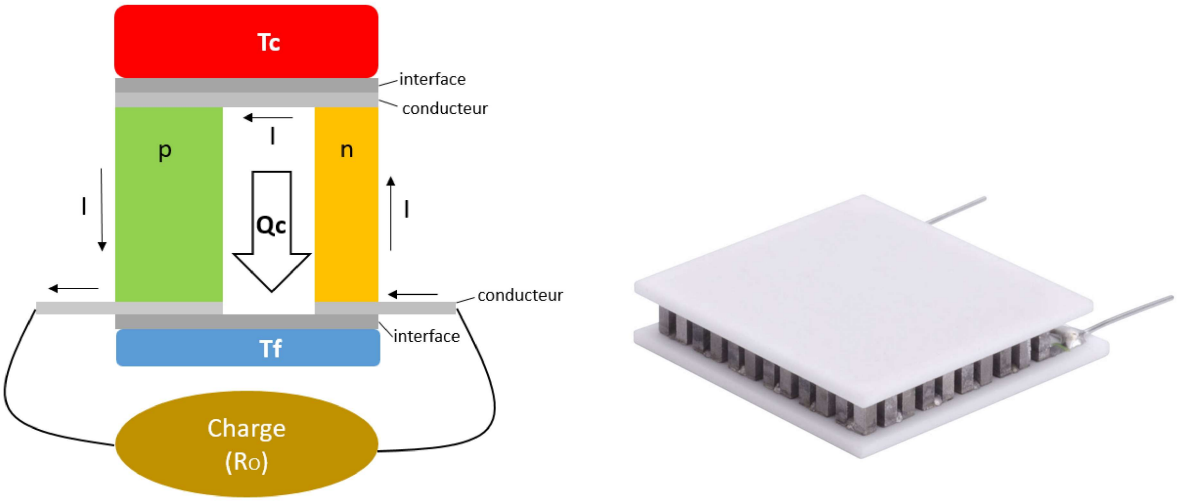
Lord Kelvin a également montré que cet effet est directement lié à la dépendance en température du coefficient Seebeck par la formule :

$$\frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{AB}}}{\mathrm{d}T} = \frac{\tau_{\mathrm{A}} - \tau_{\mathrm{B}}}{T}, \tag{1.5}$$

avec T la température de la jonction considérée.[7] Avec ces deux lois (équations (1.3) et (1.4)), Kelvin montre que ces trois effets coexistent dès qu'un matériau est soumis à un gradient de température et à un courant électrique. En pratique, en circuit fermé, une différence de température va générer un courant, de même que faire circuler un courant va créer une différence de température, si bien qu'il n'est pas nécessaire d'imposer un courant ET une différence de températures pour que les trois effets thermoélectriques coexistent. Comme il est plus simple de mesurer des températures et des tensions que des flux thermiques, les coefficients Peltier et Thomson sont déduits des mesures de coefficient Seebeck à l'aide des formules (1.3) et (1.5). Cependant, la mesure de coefficient Seebeck est toujours celle du coefficient Seebeck d'un couple AB, la connaissance du pouvoir thermoélectrique du matériau d'intérêt étant déduite de celle d'un matériau de référence, tel que le plomb.[8] Le coefficient Seebeck absolu de ces références a été déterminé en réalisant un thermocouple entre ce matériau et un supraconducteur. En effet, il a été montré théoriquement que le coefficient Seebeck des supraconducteurs est nul.[9] Comme ces mesures se font à basse température, la loi de Thomson (équation (1.5)) est ensuite utilisée pour déduire la valeur à température ambiante.[5]

1.1.3 Les convertisseurs thermoélectriques

Les convertisseurs thermoélectriques sont des applications directes des effets thermoélectriques à des fins de production d'électricité (alors appelés TEG pour "ThermoElectric Generator" en anglais), de chauffage ou de réfrigération. Nous en expliquerons ici le fonctionnement en mode générateur. L'entité de base de ces systèmes est l'unicouple dont le schéma de principe est donné figure 1.2a. Il est constitué d'un plot de type p et d'un plot de type n connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle au contact d'une source chaude (de température T_c) et d'une source froide (de température T_f). Un plot est un



(a) Schéma de principe d'un unicouple. (b) Module TE

FIGURE 1.2 – Schéma d'un module thermoélectrique (a) et photographie d'un TEG (b).[10]

matériau thermoélectrique auquel on a donné une certaine forme. Il s'agit généralement d'un barreau, mais il peut également prendre des formes plus originales.[11] Les extrémités des plots type p et type n sont reliées entre elles par un conducteur et séparées des sources par des interfaces multicouches comprenant entre autres des isolants électriques et des échangeurs thermiques. La stabilité de ce système demande notamment à ce que les matériaux type p et type n aient des coefficients de dilatation thermique similaires, les couches de l'interface devant compenser la différence qui existe toujours.[12] Dans le plot de type n, les électrons proches de la source chaude vont diffuser vers la source froide en créant un courant électrique dans le sens opposé. Dans le plot de type p, ce sont les trous qui vont diffuser de la source chaude vers la source froide, créant un courant électrique dans ce même sens. Cette installation en série permet de sommer les différences de potentiel électrique qui se créent aux extrémités des deux plots. Les modules sont souvent constitués de dizaines de couples p/n, toujours connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle (voir figure 1.2b), de façon à obtenir un courant et une puissance électrique suffisamment élevés pour les applications visées. En ordre de grandeur, pour une différence de température $T_c - T_f$ de 100 K, la tension qui se crée aux bornes d'un couple est d'environ 100 mV, ce qui nécessite plusieurs dizaines à plusieurs centaines de couples pour être utilisé en alimentation, en fonction des appareils électroniques.

L'efficacité d'un unicouple utilisé en générateur se définit comme le rapport de la puissance

électrique fournie, W_e, et du flux de chaleur, Q_c, en provenance de la source chaude :

$$\eta = \frac{W_e}{Q_c}. \tag{1.6}$$

Son expression peut être développée à partir des différents paramètres du système [5]. On note S_{pn} le coefficient Seebeck du couple p/n (on néglige le coefficient Seebeck du conducteur). Le plot p possède une longueur L_p, une coupe normale de surface A_p, une résistance électrique R_p, une résistivité électrique ρ_p, une conductance thermique K_p et une conductivité thermique λ_p. Les paramètres équivalents pour le plot n ont un indice n. Enfin, utilisé en mode générateur, l'unicouple est connecté à un circuit modélisé par une résistance de charge R_0. L'efficacité peut être optimisée avec R_0 dans le circuit. Elle est maximale lorsque cette résistance vérifie : $\frac{R_0}{R_p+R_n} = \sqrt{1+ZT}$ et s'écrit alors

$$\eta_{max} = \frac{\Delta T}{T_c} \cdot \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}+\frac{T_f}{T_c}}. \tag{1.7}$$

Dans cette expression apparaît une grandeur adimensionnelle qui regroupe les propriétés de transport des matériaux mis en jeu :

$$ZT = \frac{S_{pn}^2}{(K_p+K_n)(R_p+R_n)} T, \tag{1.8}$$

avec $T = (T_c + T_f)/2$ la température moyenne dans le système : il s'agit du facteur de mérite du couple de matériaux p/n considéré. L'efficacité du TEG est d'autant plus grande que ZT est élevé et s'approche d'autant plus de l'efficacité de Carnot $\Delta T/T_c$ qui est l'efficacité maximale théorique d'une machine thermique ditherme telle que le TEG (voir figure 1.3). La valeur de ZT peut être optimisée en choisissant des rapports pour les dimensions des modules thermoélectriques tels que $\frac{L_n A_P}{L_p A_n} = \left(\frac{\lambda_n \rho_p}{\lambda_p \rho_n}\right)^{1/2}$. Le facteur de mérite prend alors la forme :

$$ZT = \frac{S_{pn}^2}{(\sqrt{\lambda_p \rho_p} + \sqrt{\lambda_n \rho_n})^2} T. \tag{1.9}$$

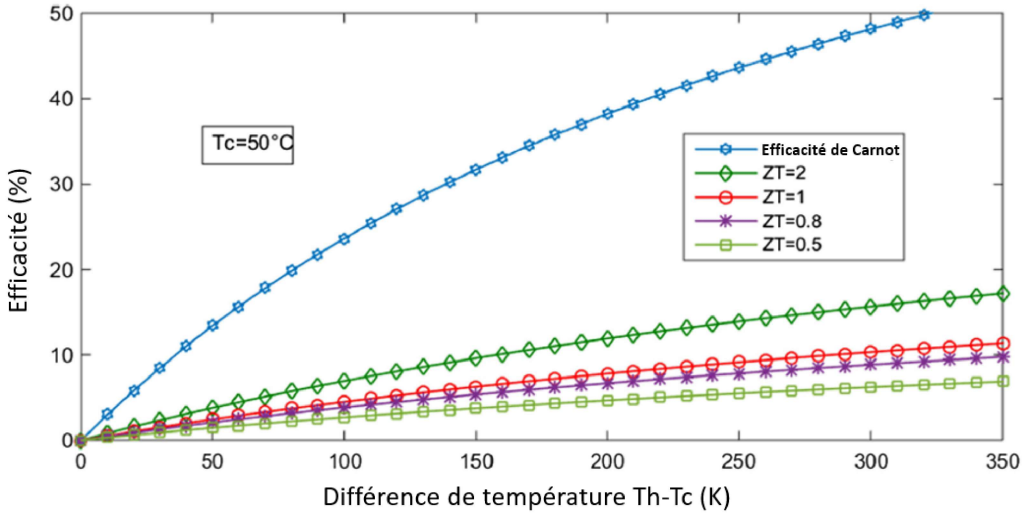


FIGURE 1.3 – Évolution de l'efficacité d'un TEG en fonction de la différence de température entre la source chaude (T_c) et la source froide (T_f) pour différentes valeurs de ZT.[13]

Par analogie, il est d'usage de considérer cette grandeur pour un matériau A, soit

$$Z_A T = \frac{S_A^2}{\lambda_A \rho_A} T, \tag{1.10}$$

le facteur de mérite pour le couple AB étant généralement compris entre celui du matériau A et celui du matériau B. Le terme S_A^2/ρ_A est nommé facteur de puissance (PF_A).

Il est difficile d'obtenir des valeurs de ZT élevées. En effet, il faut à la fois un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés tout en ayant une conductivité thermique faible alors que ces grandeurs ont des relations de dépendance qui s'y opposent. Le coefficient Seebeck diminue généralement quand la concentration de porteurs de charge [1] augmente alors que la conductivité électrique augmente.[14] Cette différence de comportement entre S et σ se retrouve également au niveau de la structure électronique du matériau. Premièrement, le coefficient Seebeck est sensible à l'asymétrie de la densité d'état de par et d'autre du niveau de Fermi, ce qui explique que les semi-conducteurs, grâce à leur bande interdite, sont plus à même d'avoir un bon coefficient Seebeck que les métaux, lorsque le niveau de Fermi relatif est positionné proche des bords de bandes. En revanche, les métaux auront une concentration de porteurs plus élevée. Deuxièmement, si une masse effective élevée (pour des bandes dites "lourdes") favorise le coefficient Seebeck, elle défavorise la conductivité électrique. Notons que généralement, le matériau est de type p pour des niveaux de Fermi proches ou dans

1. Par la suite, nous utiliserons l'expression "concentration de porteurs" pour désigner la concentration de porteurs de charge.

la bande de valence et de type n pour des niveaux de Fermi proches ou dans la bande de conduction. En pratique, les deux populations (trous et électrons) peuvent coexister dans le matériau et le coefficient Seebeck résultant prend la forme :

$$S = \frac{S_e\sigma_e + S_t\sigma_t}{\sigma_e + \sigma_t}, \tag{1.11}$$

avec les indices t et e correspondants respectivement aux trous et aux électrons. La structure de bandes des matériaux donne donc de nombreuses indications sur le potentiel en terme de propriétés thermoélectriques d'un matériau.

Une autre relation qui limite les valeurs du facteur de mérite est celle existant entre conductivité électrique et conductivité thermique. La conductivité thermique λ se décompose en une contribution électronique λ_e et une contribution du réseau atomique (via les phonons) λ_L. La contribution électronique est liée par la loi de Wiedmann-Franz à la conductivité électrique σ :

$$\lambda_e = \sigma L T, \tag{1.12}$$

avec L le facteur de Lorenz. Une conductivité électrique élevée va donc généralement de paire avec une conductivité thermique électronique élevée.[15] La conductivité thermique de réseau est réduite par les interfaces telles que les joints de grains ainsi que par les impuretés dans le système, qui diminuent le libre parcours moyen des phonons. Cependant, les électrons peuvent également être diffusés par certains de ces objets, qui ne sont donc pas toujours bénéfiques pour la thermoélectricité.[16] Les évolutions respectives de ces différentes grandeurs en fonction de la concentration de porteurs sont illustrées dans le cas général figure 1.4. En synthèse des évolutions respectives de S, σ et λ, le facteur de mérite ZT prend une forme en cloche avec une concentration de porteurs idéale qui dépend du matériau. Les variations en température des grandeurs du transport dépendent du comportement du matériau (isolant, semi-conducteur, métal). Ces variations dans le cas du composé Bi_2Te_{3-x} type n pour différents écarts à la stœchiométrie x sont présentées figure 1.6.[17] Ces valeurs de x correspondent à des concentrations de porteurs différentes à une température donnée. En outre, ces concentrations de porteurs dépendent elles-mêmes de la température comme illustré figure 1.5. On observe une conductivité décroissante caractéristique d'un métal ou

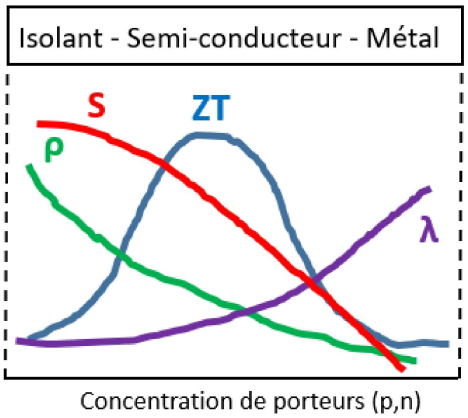


FIGURE 1.4 – Schéma représentant les évolutions des différentes grandeurs physiques caractérisant le transport en fonction de la concentration de porteurs.

d'un semi-conducteur fortement dopé comme c'est le cas ici. Le coefficient Seebeck augmente puis diminue en valeur absolue, atteignant un maximum pour une température d'environ 450 K. Le facteur de mérite possède ici aussi une forme en cloche avec un maximum autour de 450 K comme pour le coefficient Seebeck. Pour de nombreux matériaux, cette cloche n'est pas observée, par exemple parce que leur température de fusion est plus faible que celle pour laquelle la valeur de ZT est maximum. On voit donc bien que des facteurs de mérite élevés sont difficiles à obtenir. Des ordres de grandeur caractéristiques des différents paramètres du transport à température ambiante sont présentés dans le tableau 1.1.

Grandeur	Isolants	Semi-conducteurs	Métaux
S (μ V.K^{-1})	1000	100	1
σ (Ω^{-1}.m^{-1})	10^{-10}	10^{5}	10^{8}
PF (mW.m^{-1}.K^{-2})	10^{-13}	1	10^{-4}
λ (W.m^{-1}.K^{-1})	0,1-1	1-100	10-1000
ZT	10^{-11}-10^{-10}	10^{-2}-10^{0}	10^{-5}-10^{-3}

TABLEAU 1.1 – Ordres de grandeur des différents paramètres physiques caractéristiques du transport pour différents types de matériaux à température ambiante.[7]

Notons tout de même que la valeur maximale du facteur de mérite n'est pas la seule information à considérer. Comme on l'a vu, les différents paramètres du transport dépendent de la température. Or, la différence de température aux bornes du TEG induit un gradient de température dans les plots. Les performances sur toute la gamme de température entre celle de la source froide et celle de la source chaude comptent donc et pas uniquement celles à la température moyenne. Il est donc courant de considérer la grandeur $[ZT]_{eng}$ suivante pour quantifier les performances d'un plot soumis à une différence de température $T_c - T_f$:[18][19]

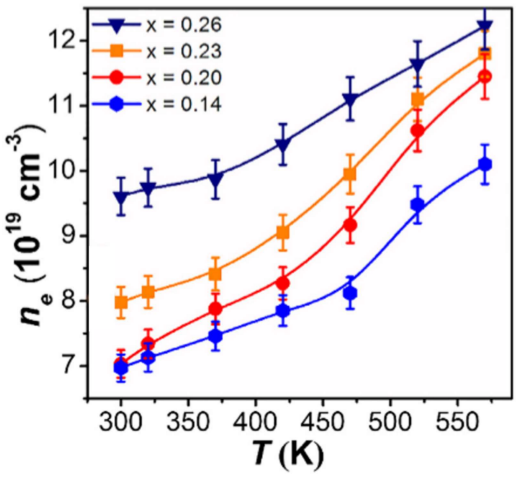


FIGURE 1.5 – Évolutions des concentrations de porteurs en fonction de la température pour différents écarts à la stœchiométrie x pour le composé Bi_2Te_{3-x}.[17]

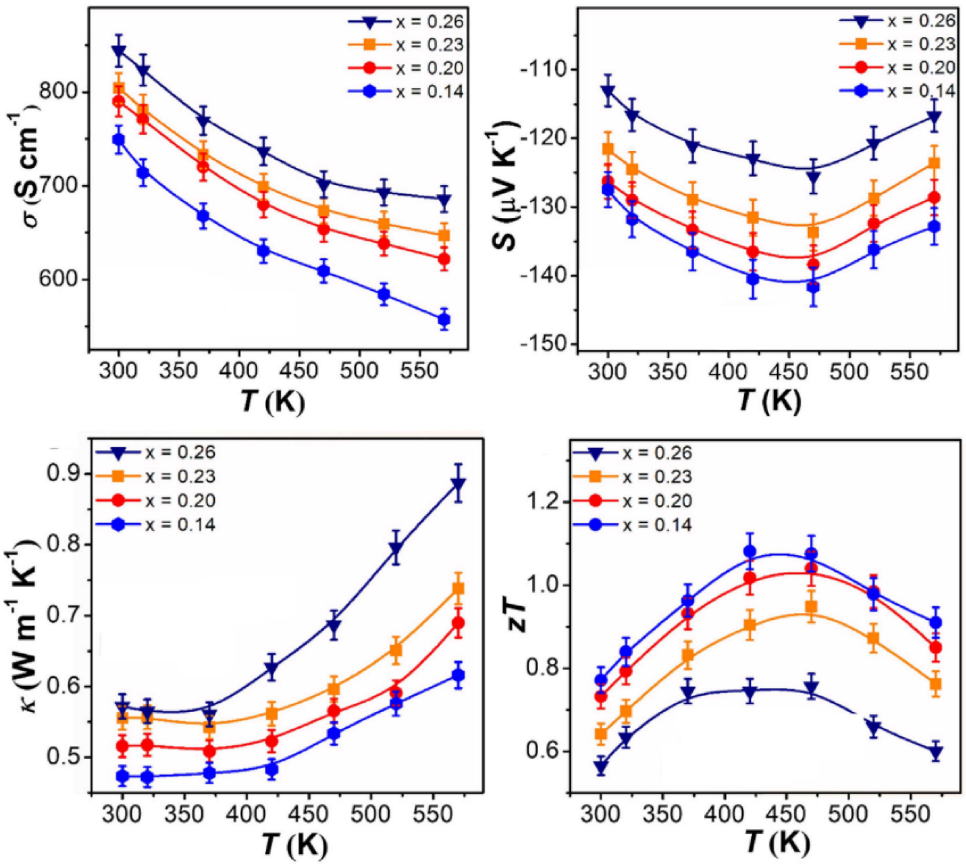


FIGURE 1.6 – Évolutions des différentes grandeurs physiques caractérisant le transport en fonction de la température pour différents écarts à la stœchiométrie x pour le composé Bi_2Te_{3-x}.[17]

$$[ZT]_{eng} = \frac{\int_{T_f}^{T_c} S(T)\mathrm{d}T}{\int_{T_f}^{T_c} \rho(T)\mathrm{d}T \int_{T_f}^{T_c} \kappa(T)\mathrm{d}T}(T_c - T_f). \tag{1.13}$$

Réfrigérateur ou pompe à chaleur : Nous avons choisi dans cette section de présenter le fonctionnement du dispositif en mode générateur. Cependant, en remplaçant la charge par une source de courant, un dispositif similaire peut servir de réfrigérateur ou de pompe à chaleur en fonction des utilisations. Cette fois-ci, l'effet principal sous-jacent est l'effet Peltier. Un coefficient de performance (COP) peut être défini pour cette machine thermique, sur le principe inverse de l'efficacité du TEG, en prenant le ratio de la puissance thermique libérée sur la puissance électrique dépensée. Notons que les expressions de ces grandeurs ne sont pas les mêmes que lorsque le dispositif fonctionne en mode générateur, mais le facteur de mérite ZT apparaît également dans l'expression du COP. Pour plus de détails, ces deux systèmes sont présentés dans la référence [5].

1.1.4 Les matériaux thermoélectriques

La recherche sur les matériaux thermoélectriques se divise en différentes périodes. Les travaux sur les semi-conducteurs dans les années 50 aboutissent à l'idée que de bonnes propriétés thermoélectriques peuvent être obtenues dans les semi-conducteurs fortement dopés, c'est-à-dire pour lesquels la concentration de porteurs dans le système a été optimisée.[14] Cela mène à la découverte du potentiel des solutions solides à base de tellurure de bismuth pour la thermoélectricité par Goldsmid :[5] un facteur de mérite de $0,48$ est obtenu pour le matériau Bi_2Te_3 au sein d'un dispositif réfrigérant à 285 K. La différence de température obtenue était de 26 K pour un courant imposé de $6,5$ A.[20] D'autres composés sont ensuite étudiés et améliorés tels que les alliages à base de PbTe, suivant le principe édicté par Ioffe de former des composés binaires à partir de métaux ou de métalloïdes de grande masse atomique,[21, 22] ou encore les alliages à base de SiGe. Ces matériaux sont généralement qualifiés de conventionnels. Un tournant s'opère alors au milieu des années 90. Les préoccupations environnementales et les questions énergétiques portées par le protocole de Kyoto suscitent un nouvel intérêt pour la thermoélectricité et les recherches dans le domaine explorent de nouvelles familles de matériaux et de nouveaux concepts. En particulier, les éléments traditionnellement utilisés posent un problème pour leur toxicité (en particulier celle du plomb) et leur rareté (en particulier celle du tellure), ce qui induit de nouveaux critères pour la sélection des éléments. Le tableau périodique de la figure 1.7 évalue les

éléments selon différents indicateurs (les données datent de 2011). L'abondance dans la croûte terrestre est donnée en parties par million (ppm) et on retrouve le tellure parmi les éléments les moins abondants avec une concentration inférieure à 10^{-3} ppm. L'échelle HHI est un outil économique utilisé pour quantifier à quel point le marché d'un produit est un monopole, ici employé pour jauger de la production et des réserves des différents éléments. Dans les éléments dont le marché est un monopole fort, on retrouve notamment les terres rares de la famille des Lanthanides. [23] En 1997, Slack introduit le concept de PGEC pour

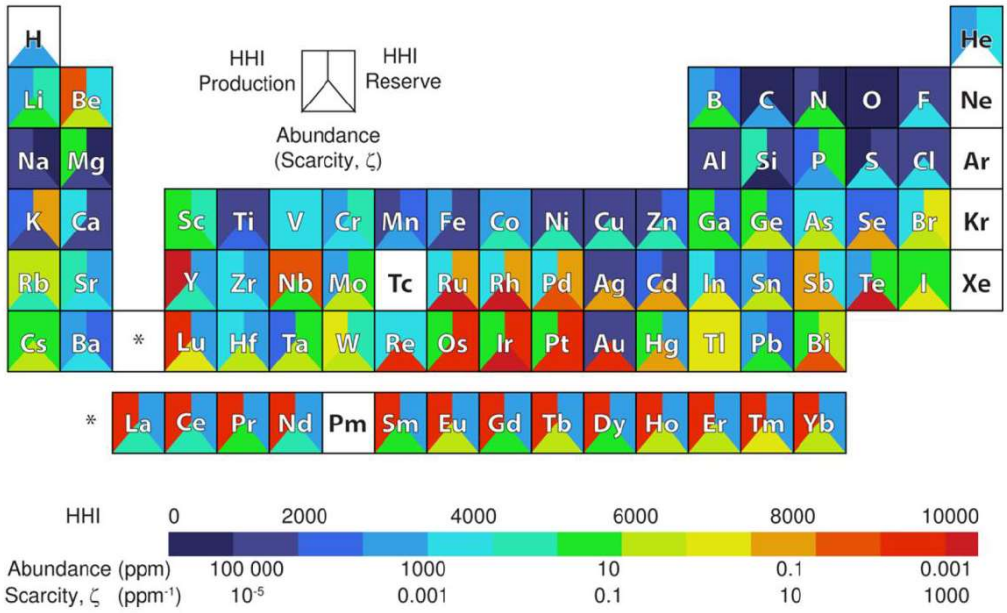


FIGURE 1.7 – Tableau périodique indiquant la disponibilité de chaque élément selon trois critères différents : l'indice HHI pour la production, l'indice HHI pour les réserves et l'abondance dans la croûte terrestre.[23]

"Phonon Glass Electron Crystal",[24] orientant les recherches vers de nouvelles familles de matériaux possédant des propriétés de conduction électrique proches de celles des cristaux et des conductivités thermiques proches des composés amorphes (idéal pour optimiser le ZT !). Les clathrates et les skutterudites en sont l'exemple type. Une présentation succincte des différentes familles de matériaux thermoélectriques est faite dans le prochain paragraphe. Des systèmes de plus basses dimensionnalités sont également étudiés (2D quantum wells, 1D quantum wires, 0D quantum dots) offrant des conductivités thermiques plus faibles par la multiplication des interfaces dans le système et des coefficients Seebeck plus élevés du fait des variations brutales de la densité d'états électroniques caractéristique de ces systèmes. En outre, ces systèmes possèdent des degrés de liberté supplémentaires par rapport aux

matériaux 3D (dit "bulk" en anglais) pour optimiser les propriétés (l'épaisseur du système dans les différentes directions).[25] La première preuve expérimentale des améliorations possibles du facteur de mérite pour des systèmes de plus basses dimensionnalités est la réalisation d'un "multiple-quantum-well" constitué de couches de PbTe séparées par des barrières de $Pb_{1-x}Eu_xTe$.[26] Le facteur de puissance est multiplié par cinq par rapport à sa valeur dans le matériau 3D pour la conduction électrique 2D dans les couches de PbTe, les couches de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ étant de conduction électrique négligeable. Ces concepts se sont ensuite traduits dans la nanostructuration des matériaux 3D. L'objectif est alors d'introduire un certain nombre d'interfaces au sein d'un matériau 3D de sorte que la conductivité thermique diminue plus que la conductivité électrique, c'est-à-dire que ces interfaces diffusent davantage les phonons que les électrons. Ces interfaces peuvent également permettre d'augmenter le coefficient Seebeck plus que la conductivité électrique ne diminue, un concept nommé filtrage en énergie des porteurs de charge.[14] D'autres techniques pour optimiser les performances des matériaux sont également développées. La structure de bandes peut être ajustée en modifiant la stœchiométrie du composé, comme pour la solution solide $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$-$Mg_2Ge_{1-y}Sn_y$.[27] Dans ces travaux, l'ajustement des paramètres x et y permet de supprimer la différence d'énergie qui sépare les deux bandes de conduction (l'une dite légère de masse effective plus faible que l'autre dite lourde) conduisant à augmenter le coefficient Seebeck tout en maintenant constante la mobilité électronique. Les alliages de différents composés permettent notamment d'augmenter la taille de la bande interdite. Cette méthode peut servir pour des utilisations à haute température, car les excitations à travers la bande interdite des porteurs minoritaires vont détériorer les performances du matériau. En effet, l'équation (1.11) montre que l'augmentation de la concentration de porteurs minoritaires, donc de la conductivité qui leur est associée, va augmenter le terme avec un coefficient Seebeck du signe opposé à celui des porteurs de charge majoritaires, diminuant le coefficient Seebeck total.[28] L'étude des défauts et leur utilisation pour modifier les propriétés des matériaux est également un axe de recherche important.[29] Le dopage par des éléments extrinsèques permet d'augmenter la concentration de porteurs en substituant des éléments de valences différentes (supérieures pour créer des électrons et inférieures pour créer des trous). Ces dopants influent également sur la conductivité thermique par un mécanisme de fluctuation

de masse : des éléments de même valence (donc conservant la concentration de porteurs de charge) mais de nombres de masse différents sont substitués, augmentant la diffusion des phonons (en diminuant le libre parcours moyen). La conductivité thermique est ainsi diminuée en conservant le facteur de puissance.[30] Ils peuvent aussi introduire des états résonnants, ce qui a pour effet d'augmenter le coefficient Seebeck à des concentrations de porteurs élevées, ce qui permet d'améliorer le facteur de puissance.[31]

Nous présentons maintenant les différentes familles de matériaux thermoélectriques, un récapitulatif avec les propriétés de certains matériaux représentatifs de chacune de ces familles étant présenté tableau 1.2 :

— La famille des chalcogénures de bismuth s'est développée sur le matériau historique Bi_2Te_3 qui est le plus utilisé dans les TEG commercialisés.[13] Plus exactement, il s'agit des alliages de Bi_2Te_3 avec Bi_2Se_3 (pour le type n) et Sb_2Te_3 (pour le type p) qui lui confèrent actuellement les ZT les plus élevés à température ambiante.[32] Comme vu précédemment, l'assemblage de plots de type n et de type p pour former un TEG demande à ce qu'ils aient des propriétés similaires, notamment en termes de dilatation thermique. Ceci motive la recherche de composés pour lesquels il est possible de trouver des méthodes pour synthétiser un matériau type n et un matériau type p (par exemple par dopage). Cependant, ce matériau possède des problèmes de toxicité à cause du bismuth, bien qu'il soit moins toxique que le plomb et des éléments peu abondants dans la croûte terrestre, en particulier le tellure. Ces points faibles ont motivé des travaux sur d'autres familles de composés, tels que les chalcogénures de cuivre. Le composé Cu_2(S,Se) offre de bonnes propriétés thermoélectriques du fait d'une très faible conductivité thermique (inférieure à 0,6 $W.m^{-1}.K^{-1}$) au point d'être surnommé "liquid like material".[33] Il souffre cependant d'une conductivité ionique élevée et présente de nombreuses transitions structurales, ce qui pose des problèmes de stabilité. D'autres structures plus complexes comme les tétrahédrites et les colusites ont été développées en parallèle. Elles conservent une conductivité thermique faible, mais la conduction ionique du cuivre est absente. Toujours avec des chalcogénures, les séléniures présentent également de très bons ZT mais ont cette fois des problèmes d'oxydation. Enfin, les oxychalcogénures possèdent également

une conductivité thermique faible, mais des composés type n avec des performances comparables aux types p sont encore à développer.[34]

— La famille des alliages de silicium-germanium se base sur le matériau conventionnel $Si_{80}Ge_{20}$. Il s'agit d'une solution solide avec une structure en diamant. Sa spécificité est sa stabilité thermique à haute température (jusqu'à 1300 K dans le vide). Les matériaux type p et n sont réalisables par dopage avec les éléments B et Ga pour le type p et P et Sb pour le type n. Sa conductivité thermique peut être abaissée à 2-5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ par des techniques de nanostructuration.[35] Le problème principal de cette famille est le prix élevé du germanium (environ 1000 $/kg [36]).

— Les skutterudites sont basées sur le composé type $CoSb_3$, qui possède un facteur de puissance de 30 $\mu W.cm^{-1}.K^{-1}$ pour le matériau type n.[37] Cette valeur relativement élevée s'explique par sa structure électronique multibande qui assure une concentration de porteurs importante pour la bande de conduction avec une masse effective plus faible que dans un système de même densité d'états électroniques, mais avec une bande unique.[38] Cependant, sa conductivité thermique assez élevée (environ 10 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 300 K) mène à des valeurs de ZT modérées.[39] Sa structure possède de larges espaces vacants permettant l'introduction de cations (terres rares, alcalino-terreux) avec des rayons allant jusqu'à 1,9 Å. Cette propriété a été exploitée pour former des "filled" skutterudites,[40] puis des "multi-filled" skutterudites,[41] introduisant des cations de différentes natures permettant d'augmenter les propriétés thermoélectriques de cette famille, notamment en abaissant sa conductivité thermique. Différents composés binaires de même structure que $CoSb_3$ ont fait l'objet de travaux similaires tels que CoP_3 et $CoAs_3$ (le premier composé de cette famille, découvert en 1845 en Norvège).[37]

— Les composés semi-Heusler sont des matériaux ternaires de composition TMX (stœchiométrie 111) avec T un élément electro-positif, M un métal de transition et X un métalloïde, de structure cubique F-43m. Les nombreuses combinaisons possibles

d'éléments font que cette famille est composée de plusieurs centaines de matériaux différents tels que : TiNiSn, ZrNiSn, ZrCoSb ou TaFeSb.[42] Ces composés sont des semi-conducteurs lorsqu'ils respectent la loi des 18 électrons de valence (en sommant ceux de chacun des trois éléments) et ce sont donc ceux qui sont susceptibles d'avoir les meilleures propriétés thermoélectriques. Cependant, des composés à 19 électrons de valence suscitent de l'intérêt ces dernières années pour leur stabilité inattendue et leurs bonnes propriétés.[43] La difficulté principale avec ces matériaux consiste en leur conductivité thermique élevée (environ 10 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 300 K). Le mécanisme de fluctuation des masses, déjà présenté précédemment, a notamment été employé pour chercher à la réduire.[30]

— Le concept de phases Zintl est un concept donnant lieu à des structures assez variées, mais toutes composées de cations électropositifs à leur plus haut degré d'oxydation et d'anions qui sont généralement des métalloïdes. Il s'agit généralement de polyanions liés entre eux par des liaisons covalentes, ce qui confère une bonne conduction électrique au système, tandis que les cations limitent la conduction thermique.[35] On retrouve ainsi le principe des PGEC de Slack. Certaines de ces phases Zintl s'écrivent avec la formule générale A_aBX_x avec A un métal électropositif (alcalin ou alcalino-terreux), B un métal de transition et X un métal électronégatif. Comme les alliages silicium-germanium, ces composés ont des stabilités thermiques assez élevées (jusqu'à 1200 K). Les clathrates sont des inclusions d'un atome ou d'une molécule neutre dans les cavités formées par le réseau d'un composé complexe. Il existe 7 classes de structures pour cette famille. Les clathrates ternaires de type I ont la formule générique $A_8M_xX_{46-x}$ avec comme exemples A = Sr, Ba, Eu, M = Al, Ga, In et X = Si, Ge, Sn. L'atome A occupe les espaces vides laissés par la structure formée par les atomes M et X. Leurs propriétés sont analysées dans les mêmes termes que les phases Zintl, bien que les propriétés de certains clathrates ne respectent pas celles attendues avec ce modèle.[44]

— Les siliciures, en particulier les siliciures de magnésium, constituent une famille inté-

ressante, car elle est constituée de composés qui possèdent des éléments abondants tout en offrant des facteurs de mérite élevés (supérieurs à 1 pour le type n). Les matériaux type p de cette famille ont des performances plus faibles que les types n, mais les HMS ("higher manganese silicides") de forme $MnSi_{1,70+\delta}$ à la conductivité type n possèdent des ZT proches de l'unité et constituent une alternative tout indiquée pour la constitution de TEG auprès d'un siliciure type p.[45]

— En dehors des matériaux inorganiques, les recherches sont également actives sur les polymères thermoélectriques qui possèdent des propriétés mécaniques (flexibilité, élasticité) que n'ont pas les matériaux inorganiques et qui sont attrayantes pour certaines applications, notamment sur des surfaces non planes. Ils possèdent de très basses conductivités thermiques (de l'ordre de $0,1$ W.m^{-1}.K^{-1}) mais sont généralement mauvais conducteurs, limitant leur facteur de puissance.[46]

1.1.5 Les applications

Les thermocouples ont d'abord été utilisés principalement pour la mesure de température. Puis, l'idée est venue que les thermocouples pourraient servir de générateur électrique en les chauffant au gaz : ce type de système a tout de même permis d'alimenter les laboratoires en électricité avant leur raccordement au réseau ![4] On mesure sans doute mal le rôle décisif qu'a pu avoir la thermoélectricité sur le développement de la science à cette époque...
Avec les progrès sur les matériaux présentés dans la section précédente, de nouvelles applications potentielles ont été considérées. Cependant, les modules thermoélectriques nécessitent de répondre à un grand nombre de contraintes pour être commercialement viables et à la hauteur des enjeux énergétiques actuels. Si l'efficacité doit être augmentée pour atteindre au moins les 10%, ce qui correspond à des ZT supérieurs à 2, le facteur de mérite n'est pas le seul paramètre physique à considérer. Les stabilités thermique et chimique sont nécessaires pour l'utilisation du matériau au sein d'un TEG, ce qui requiert une température d'oxydation du matériau au-dessus de ses températures d'utilisation.[15] Autrement, des couches protectrices peuvent être employées, mais elles ont une influence sur les propriétés du système. Par ailleurs, les faibles efficacités demandent à être compensées par des procédés

Famille	Composés	Type p/n	Gamme T (K)	ZT (T (K))	Avantages Inconvénients
Chalcogénures					λ_L très faible
de bismuth	$(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$	n	300	1 (300)[32]	TEG fonctionnels
		p		1 (300K)	Éléments toxiques, rares
de cuivre	$Cu_2(S,Se)$			2,5 (1000)[47]	Conductivité ionique
					Transitions structurales
(Tétrahédrites)	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	p	500-700	1 (723)[48]	Stabilité
(Colusite)	$Cu_{26}V_2M_6S_{32}$	p	500-700	0,9 (700)[49]	
Séléniures	SnSe	n	600-1000	2,8 (773)[50]	Oxydation
		p		2,6 (923)	Se volatile
Oxychalcogénures	BiCuSeO	p	600-900	1,5 (873)[34]	Oxyde
					Type n
Silicium-Germanium	$Si_{86,25}Ge_{13,75}P_{1,05}$	n	900+	1,3 (1173)[51]	Hautes températures
	$Si_{80}Ge_{20}B_5$	p	900+	0,95 (1073)[52]	Ge cher
Skutterudites	$Yb_{0,3}Ca_{0,1}Al_xGa_{0,1}$				Bon PF
($CoSb_3$)	$-In_{0,1}Co_{3,75}Fe_{0,25}Sb_{12}$	n	600-900	1,7 (823)[53]	λ élevé
	$Ce_{0,28}Fe_{1,5}Co_{2,5}Sb_{12}$	p		1,1 (750)[54]	Oxydation à l'air
Semi-Heusler	(Ti,Zr,Hf)Ni(Sn,Sb)	n	600-900	1 (800)[55]	Bon PF
	(Nb,Hf)FeSb	p		1,5 (1200)	λ_L élevé
Zintl Phase	$Yb_{14}MSb_{11}$				PGEC
	(M=Mn,Mg,Al,Zn)	p	900+	1,3 (1200)[56]	
Clathrates	$Ba_8Ga_{15,8}Cu_{0,03}Sn_{30,17}$	n	400-600	1,38 (550)[57]	λ_L très faible
	$Ba_{8,01}Ga_{15,79}Al_{2,95}Ge_{26,91}$	p	600-900	0,62 (750)	Fusion Ga, Ge cher
Siliciures	Mg_2Si-Mg_2Sn	n	500-800	1,5 (800)[27]	Stabilité
		p		0,7 (800)	Mauvais type p

Tableau 1.2 – Différentes familles de matériaux thermoélectriques cristallins avec des exemples précisant leur caractère type p ou type n, leur gamme de température d'application, leur facteur de mérite ainsi que les avantages et inconvénients pour leur utilisation en tant que convertisseurs thermoélectriques. Attention : les valeurs de ZT données dans ce tableau sont parmi les plus élevées obtenues pour le composé correspondant et peuvent souffrir de problèmes de reproductibilité.

de fabrication à bas coûts et en particulier par l'utilisation d'éléments peu chers.[12] Les éléments composant le matériau se doivent également d'être non toxiques, abondants dans la croûte terrestre et accessibles d'un point de vue géopolitique. De nombreuses recherches mettent désormais en avant ces différents aspects.[33, 50] Pour les applications embarquées, la question du poids du module, et donc de la densité énergétique, se pose aussi, le critère nécessaire pour être intégré dans l'aviation étant de $0,5$ kW.kg^{-1}.[13] Enfin, le recyclage des

modules thermoélectriques est également un axe de recherche à considérer, de même que la possibilité de produire des modules à partir de matériaux recyclés.[58]
Néanmoins, les TEG présentent un grand nombre d'avantages qui motivent leur développement. Il s'agit d'une conversion directe entre énergie thermique et électrique, à l'état solide et sans pièce mécanique mobile. Ceci assure donc une certaine longévité et une certaine fiabilité à ces systèmes. En outre, ils ne souffrent pas d'effets d'échelle et sont donc miniaturisables. Enfin, ils ont l'avantage de ne pas émettre de gaz à effet de serre ou de substances polluantes en fonctionnement, bien que ce soit souvent le cas des sources de chaleur utilisées (pots d'échappement, moteurs, incinérateurs...).[13]
Ces qualités ont ainsi motivé un certain nombre d'applications dans divers secteurs. Les TEG à partir de SiGe, entre autres, sont utilisés dans le secteur spatial depuis 1976 pour alimenter des satellites ou des sondes spatiales (pour ces applications de pointe sans production de masse, le prix du germanium n'est plus rédhibitoire). Dans ces systèmes, la source d'énergie est la désintégration radioactive du plutonium dans le composé PuO_2 : on parle de RTG pour "Radioisotope Thermoelectric Generator".[59] Plus généralement, les TEG ont été privilégiés pour des systèmes situés dans des régions difficiles d'accès du fait de leur fiabilité, en particulier des systèmes de télécommunications, des capteurs sur des pipelines ou des plateformes offshore.[13] Des entreprises telles que GPT (Global Power Technologies) proposent ainsi l'installation de TEG fonctionnant au gaz naturel dans des conditions extrêmes.[60]
Une autre catégorie d'applications est la récupération de chaleur perdue, particulièrement importante dans les secteurs de l'industrie (environ 50% de l'énergie primaire utilisée) et du transport (environ 80% de l'énergie primaire utilisée) d'après le diagramme du Lawrence Livermore National Laboratory figure 1.8.[61] Cette valorisation peut permettre d'optimiser l'efficacité d'un système ou bien de stocker cette énergie pour une utilisation ultérieure. Dans l'industrie, les TEG sont adaptés pour récupérer l'énergie perdue des chambres de combustion, des usines métallurgiques ou encore des cimenteries.[13] Cependant, de tels dispositifs ne sont encore qu'au stade expérimental. Des études se font en conditions réelles, comme dans la référence [62], dans laquelle un TEG est utilisé pour valoriser la chaleur des fumées produites par une usine de fabrication de laine de roche. Les tests réalisés aboutissent à une puissance électrique fournie de $4,6$ W, correspondant à une efficacité de $2,38\%$. Ce

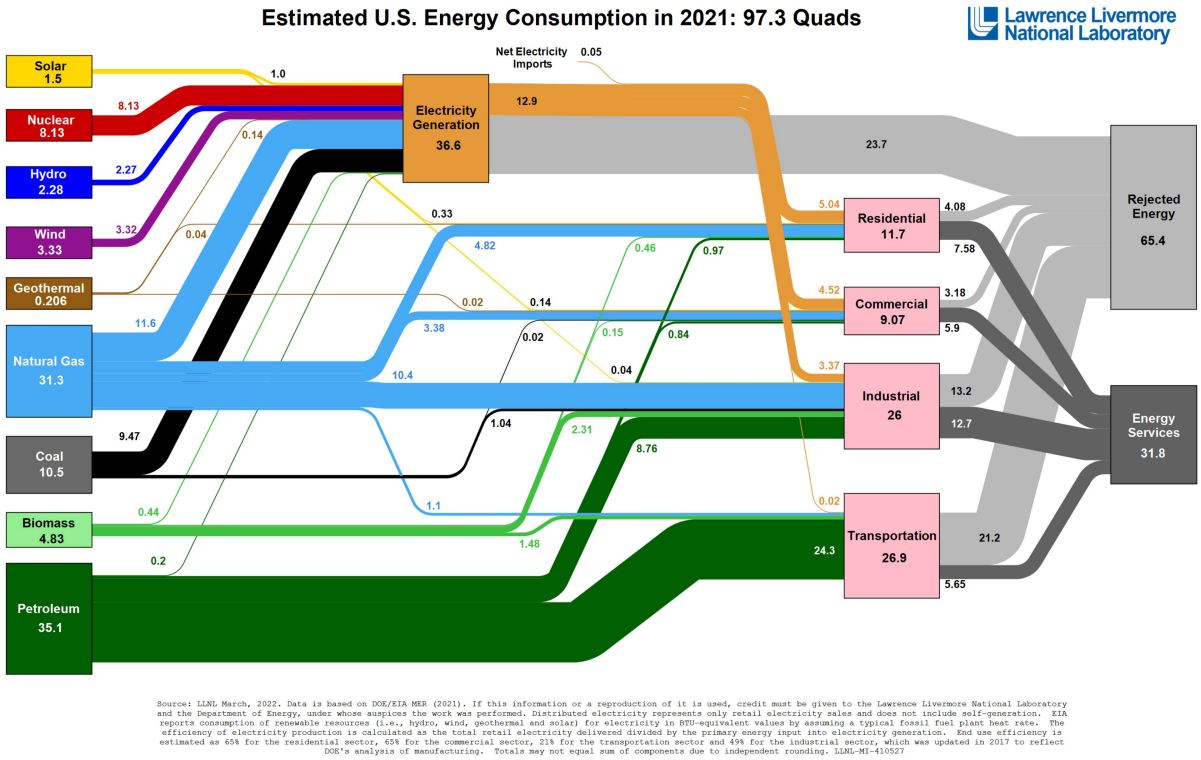


FIGURE 1.8 – Répartition de l'énergie primaire produite aux États-Unis et distinction entre énergie utile et énergie perdue.[61]

système utilise un caloduc ("heat pipe" en anglais) pour refroidir la face froide du TEG par changement de phase et diffusion d'un fluide dans une enceinte scellée. D'autres études se font en laboratoire, comme celle de la référence [63], où un HPTEG, encore une fois l'association d'un TEG avec un "heat pipe" (HP), montre une efficacité totale de 6,2% et une puissance électrique maximale de 183 W lorsque la source de chaleur atteint 900 K.

Les secteurs du transport tels que l'automobile s'intéressent à la thermoélectricité depuis les années 2000, poussée plus récemment par les incitations financières de la Commission Européenne.[64] Les positions pour les TEG généralement envisagées sur les véhicules sont les radiateurs et le pot d'échappement. Comme la gamme de température de la chaleur dissipée s'étend de 300 K à 1100 K environ, différents matériaux sont généralement employés pour fonctionner de façon optimale aux différentes tranches de température.[65] Différents systèmes existent pour les connecter entre eux thermiquement en série, soit en associant différents matériaux au sein des plots (on parle de TEG segmentés) soit en connectant des TEG constitués de matériaux différents en série (on parle de TEG en cascade).[66] Dans la référence [66], une puissance électrique de $2,5$ kW est générée avec un système en cascade incluant deux phases, l'une de Bi_2Te_3 pour les températures proches de 500 K et l'autre de

$Mg_2SiSn/MnSi$ pour les températures proches de 700 K.

Les TEG sont également envisagés pour optimiser l'efficacité des panneaux photovoltaïques en exploitant l'excès de chaleur des cellules photovoltaïques. Des prototypes ont montré que la contribution du TEG à la production électrique pouvait atteindre 20% dans ces systèmes.[67]

Enfin, les TEG peuvent servir de générateurs pour des systèmes domestiques hors réseau, notamment dans les régions qui n'y ont pas accès, ou encore dans un souci de développer une certaine autonomie énergétique, en alternative à la production de masse distribuée par le réseau. Des combinaisons entre des systèmes de chauffage, comme des poêles, et des TEG permettent par exemple de diminuer la consommation de combustible et de charger certains appareils électriques comme des lampes ou des téléphones.[13] Les modules thermoélectriques peuvent ainsi être considérés comme des systèmes "low-tech",[68] concept apparu avec les préoccupations sociétales et environnementales que suscite le développement technologique exponentiel,[69] autrement nommé "sciences frugales" comme dans un premier appel à projet dans ce domaine émis par le CNRS en 2021.[70]

1.2 Apport des calculs *ab initio* à la thermoélectricité

Les calculs numériques en thermoélectricité recouvrent des aspects qui vont des plus fondamentaux, comme les calculs *ab initio* de structures électroniques, aux plus macroscopiques, comme la modélisation de TEG en éléments finis.[71] Nous nous concentrerons ici sur les calculs *ab initio* en présentant quelques exemples de leur utilisation.

1.2.1 Structure électronique

Un des apports indéniables qu'ont pu présenter les calculs *ab initio* à la thermoélectricité est le calcul des structures électroniques de matériaux d'intérêt (diagrammes de bandes et densités d'états électroniques). Dans la référence [38], le diagramme de bandes de la skutterudite $CoSb_3$ est calculé en vue de mieux comprendre les propriétés thermoélectriques prometteuses de cette famille de composés. La bande de valence est ensuite modélisée avec succès par la théorie des perturbations $\vec{k}.\vec{p}$, incluant deux paramètres (la largeur de la bande interdite et la masse effective de la bande), ajustés pour reproduire fidèlement la bande

obtenue par le calcul. La masse effective obtenue correspond bien à celle mesurée expérimentalement. À partir de ce modèle, le coefficient Seebeck est calculé et montre également une bonne correspondance avec les valeurs expérimentalement mesurées à basse température. Cette bonne correspondance avec les mesures expérimentales légitime la prédiction de la masse effective d'autres bandes jamais mesurées expérimentalement, telle que celle de la bande de conduction, qui est cette fois parabolique, à partir de cette structure de bandes. Ce type de travaux permet de comprendre les origines et les potentiels en termes de conductivité type p (bande de valence) et type n (bande de conduction) par examen de la structure de bandes, comme expliqué précédemment. Dans la référence [32], les calculs de structure de bandes ont permis de montrer l'effet d'inversion de bandes qui s'opère au point Γ dans le composé Bi_2Te_3 par couplage spin-orbite. Si cet effet n'est pas inclus dans le calcul, le système possède une bande interdite directe pour laquelle le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point Γ. Si, en revanche, cet effet est inclus, la structure de bandes est alors multi-vallée, c'est-à-dire que les extrema de la bande (les "vallées") sont en des points de symétrie différents du point Γ. Ce phénomène rend la structure électronique de ce composé particulière et propice à de bonnes propriétés thermoélectriques du fait de la dégénérescence des vallées différente de l'unité à des points k autres que Γ, ce qui a pour effet d'augmenter la densité d'états électroniques.

1.2.2 Phonons et conductivité thermique

Les diagrammes de dispersion des phonons aident également à l'amélioration des performances en identifiant les modes en présence dans le système et en cherchant à les éliminer pour réduire la conductivité thermique. Dans la référence [72], une étude à la fois expérimentale et théorique permet ainsi d'expliquer la conductivité thermique particulièrement basse obtenue pour des colusites $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$. Les calculs *ab initio* de dispersion des phonons montrent les vibrations à basse fréquence des atomes de cuivre et la présence de modes de vibration déjà observés dans des composés possédant également une basse conductivité thermique. Ce type d'observations donne des pistes pour la compréhension des mécanismes de basse conductivité. Les calculs de dispersion des phonons permettent également la détermination de la conductivité thermique. Dans l'article [73], les calculs de phonons *ab initio*

pour le composé Mg_3Sb_2 sont effectués avec différentes méthodes : en incluant un terme de diffusion anharmonique du troisième ordre, en incluant de la diffusion liée aux éléments isotopes dans le système ou en prenant en compte la diffusion sur les frontières entre les grains dans les polycristaux (de type Casimir). La prise en compte de la distribution de taille de grains et de largeur du système dans ce dernier effet mène à une conductivité thermique théorique nettement plus basse que les autres et plus proche des valeurs observées expérimentalement. Ce raisonnement permet ainsi d'avancer que c'est cet effet dû aux joints de grains qui est essentiellement responsable de la faible conductivité thermique observée dans le composé Mg_3Sb_2 ($1,5$ W.m^{-1}.K^{-1} à 300 K). Ces analyses incitent finalement à réaliser des mesures sur le composé monocristallin pour confirmer ou infirmer cette conclusion et sont également des indications pour l'optimisation expérimentale de la conductivité thermique de réseau dans ce système.

1.2.3 "Phase boundary mapping"

Le développement des diagrammes d'état thermodynamique a permis de montrer comment un même matériau dans des situations thermodynamiques différentes peut posséder des propriétés très différentes. Ces diagrammes prennent généralement la forme de cartes en fonction de paramètres tels que les potentiels chimiques des éléments, l'écart à la stœchiométrie, la température ou la pression partielle des phases gazeuses en équilibre avec le composé d'étude. Cette méthode est également employée dans le cadre d'études expérimentales.[74] Un exemple caractéristique employant des calculs *ab initio* est celui du composé Zintl Mg_3Sb_2 de la référence.[75] Ce composé était toujours obtenu type p malgré les tentatives de le doper pour obtenir une conductivité type n et les prédictions théoriques de meilleures propriétés pour le composé type n que pour le type p. L'étude de la stabilité thermodynamique de $Mg_{3+x}Sb_2$ en fonction de l'écart à la stœchiométrie x du magnésium et de la température a permis d'identifier deux limites thermodynamiques : l'une riche en magnésium, l'autre riche en antimoine. L'étude des énergies de formation des défauts intrinsèques dans le système dans ces deux limites thermodynamiques a montré que le type p intrinsèque et la difficulté à doper n ce matériau viennent de la faible énergie de formation des lacunes de Mg de charge -2 dans le matériau riche en antimoine, qui est augmentée de plus de $0,8$ eV dans la limite

riche en magnésium. En considérant ensuite le dopage par le tellure sur le site de l'antimoine, défaut de charge +1, la conductivité type n peut être obtenue. Un diagramme de stabilité peut être tracé en fonction de l'écart à la stœchiométrie x et du taux de tellure substitué à l'antimoine. Les énergies de formation des défauts peuvent être calculées pour différents points au sein de la zone de stabilité obtenue, permettant finalement de délimiter les états thermodynamiques où le composé sera type p et ceux où il sera type n. Cette méthode permet ainsi de faire le lien entre l'état thermodynamique du système (caractérisé par le paramètre x et le taux de dopage du tellure) et les propriétés du système (ici le caractère type p ou type n). Cette méthode utilisant des diagrammes de stabilité thermodynamique se retrouve désormais dans beaucoup de travaux sur les défauts intrinsèques dans les semi-conducteurs et offre des indications pour la synthèse expérimentale des composés dans le but d'optimiser leurs propriétés.[32, 76, 77]

1.2.4 Calculs de défauts

Les études de thermodynamique des défauts ponctuels, c'est-à-dire les défauts qui concernent des sites atomiques (0D), se généralisent et en particulier celles qui traitent des défauts ponctuels intrinsèques, donc des défauts qui n'impliquent pas d'autres éléments que ceux présents dans le composé d'origine. La frontière entre les défauts intrinsèques et l'écart à la stœchiométrie choisie pour la composition nominale n'est pas nette, mais on emploiera préférentiellement le terme de défaut quand l'écart à la stœchiométrie est inférieur à environ 0,1.

Dans la référence [76], différents composés de la famille des semi-Heusler de formules $A_{IV}B_{X}C_{IV}$ et $A_{IV}B_{IX}C_{V}$ sont étudiés. Pour chacun de ces composés, le diagramme thermodynamique représentant son domaine de stabilité comparativement à d'autres composés (nommés phases compétitives) est tracé. Les phases compétitives qui sont susceptibles de coexister avec le composé d'intérêt donnent des indications sur les écarts à la stœchiométrie auxquels on peut s'attendre dans ce composé en fonction des conditions thermodynamiques, et donc sur les défauts dans le composé d'origine qui peuvent expliquer ces écarts. Enfin, les énergies de formation des défauts sont calculées (voir figure 1.9a et 1.9b) et les concentrations de porteurs à l'équilibre thermodynamique pour toute la zone de stabilité identifiée dans

le diagramme de stabilité du composé sont obtenues (figure 1.9c et 1.9d). Ces informations permettent de comprendre la nature type p ou type n des différents composés en fonction de leurs défauts majoritaires et des niveaux d'énergie d'ionisation de ces défauts, et ce, en fonction des limites thermodynamiques considérées (donc de la position dans le diagramme de stabilité). Dans l'exemple présenté figure 1.9, le composé ZrNiSn a comme défaut de plus basse énergie un défaut donneur (l'interstitiel de Ni chargé +1), tandis que le composé ZrPtSn a comme défaut de plus basse énergie un défaut accepteur (la substitution d'un atome de Zr par un atome de Sn), menant à des porteurs majoritaires de type électrons pour ZrNiSn et de type trous pour ZrPtSn.

Des calculs de composés avec des défauts extrinsèques sont également effectués pour prédire leurs effets sur les porteurs dans le système. Ainsi, certains travaux permettent de prédire le passage d'un type de porteurs majoritaires à un autre par un dopage approprié,[78] d'autres prédisent des éléments dopants pour optimiser la concentration des porteurs majoritaires.[79]

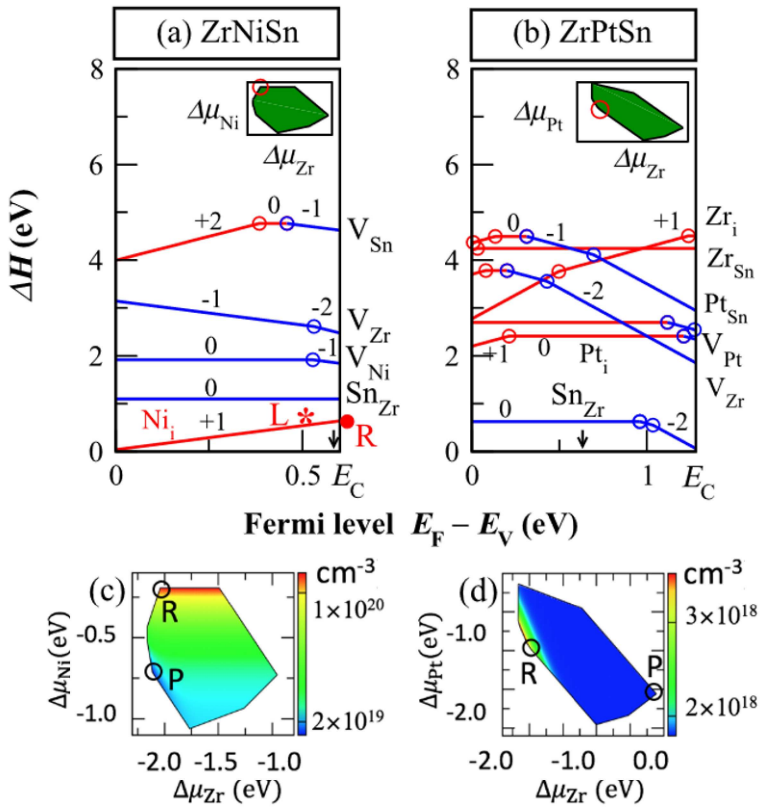


FIGURE 1.9 – Énergies de formation des défauts ponctuels intrinsèques dans ZrNiSn (a) et ZrPtSn (b) et respectivement les concentrations d'électrons (c) et de trous (d) à l'équilibre thermodynamique en chacun des points du diagramme de stabilité de ces deux composés à 1123 K.[76]

1.2.5 Screening

Un autre apport du numérique à la thermoélectricité est l'aide à la découverte de nouveaux matériaux. Comme expliqué précédemment, le besoin en matériaux thermoélectriques compatibles avec les considérations environnementales et propres à une production à grande échelle est une motivation à identifier de nouvelles familles de matériaux. Au sein de ces familles, un grand nombre de composés sont souvent imaginables par combinaison d'éléments qui respectent la structure et les règles de ces familles. De nouvelles perspectives sont apparues grâce aux progrès des capacités de calculs et au développement de méthodes telles que le "machine learning".[80, 81] Une des méthodes consiste à effectuer un "screening" de calculs *ab initio* d'un grand nombre de composés non étudiés expérimentalement, d'évaluer leur stabilité puis les propriétés recherchées. Dans la référence [36], cette méthode est employée pour découvrir de nouveaux composés thermoélectriques intermétalliques parmi toutes les combinaisons possibles de forme TMX avec T un métal de transition, M un élément de la première ligne des métaux de transition et X un élément de couches hybrides sp (Al, P, Si, Sn et Sb). Chaque combinaison est étudiée dans quatre structures-type différentes, avec parmi elles celles des semi-Heusler déjà présentée, ce qui mène au calcul de 2280 phases différentes. Parmi ces phases, 472 sont évaluées comme étant stables du fait de leurs enthalpies de formation négatives et parmi lesquelles 21 sont non métalliques. Une analyse des diagrammes ternaires de ces phases réduit encore le nombre de candidats car d'autres composés ternaires ou binaires se forment à leur place, ayant des enthalpies de formation plus faibles. Finalement, quatre composés sont proposés pour être, peut-être, des semi-conducteurs thermoélectriques performants. Cela reste encore à être mis en évidence expérimentalement au moment où ces lignes sont écrites.

1.3 BiCuSeO

Dans cette section, nous présentons le composé BiCuSeO : son origine, ses propriétés, l'état des recherches et les questionnements qui ont motivé cette thèse.

1.3.1 Un rapide historique

En 1974, ZrCuSiAs et HfCuSiAs sont synthétisés pour la première fois par Johnson et Jeitschko.[82] Ce sont des composés quaternaires de stœchiométrie 1111, numérotation qui est souvent utilisée pour nommer cette classe de matériaux. Il s'agit de composés de structure tétragonale, de groupe d'espace *P4/nmm* (numéro 129). En 2008, environ 150 composés de cette classe de structure seront décomptés et certainement beaucoup plus aujourd'hui.[83] Dès 1980, Palazzi *et al.* synthétisent LaAgSO, le premier composé de la famille des oxychalcogénures appartenant à cette classe 1111.[84] Il faudra toutefois attendre 1993 pour que BiCuSeO soit étudié pour la première fois par Popovkin *et al.*.[85] En effet, dans les années 1990, les composés de cette famille suscitent beaucoup d'intérêt dans la quête, toujours effective, de la supraconductivité à haute température, la raison étant leur structure en couche et la présence de cuivre dans leur composition, comme pour les cuprates, qui étaient la piste privilégiée sur ce sujet à cette période.[86] En 1997, les travaux de Ohtani *et al.* montrent la conductivité type p de cette famille, la possibilité d'améliorer la conductivité électrique par un dopage approprié sur le site du bismuth et font, déjà, l'hypothèse du rôle de la lacune de cuivre dans la formation des trous.[87] Bien que la supraconductivité n'ait pas été trouvée dans ces matériaux, leur intérêt trouve d'autres applications dans les années 2000. Ueda *et al.* montrent que les composés RCuChO (R : terre rare, Ch : chalcogène) sont des matériaux de type p avec une bande interdite assez large et entament ainsi des recherches sur leurs propriétés optoélectroniques.[88] C'est seulement après 2006, suite à l'obtention d'une température $T_C = 26$ K pour la supraconductivité dans LaFeAsO par Hosono *et al.*,[89] que Dragoe *et al.* participent à cet élan en étudiant l'oxypnictides SmFeAsO et font le constat de coefficients Seebeck prometteurs (de l'ordre de -100 μV.K^{-1}), motivant ainsi l'étude plus approfondie des propriétés thermoélectriques des oxychalcogénures.[90] Quelques mois plus tôt, Hiramatsu *et al.* avaient relevé des coefficients Seebeck particulièrement élevés pour BiCuChO et noté des bandes interdites plus faibles que pour les RCuChO.[91] Les performances vont rapidement progresser au fil de la décennie, jusqu'à la mesure en 2018 par Pan *et al.* d'un ZT de $1,5$ obtenu à 873 K, la plus haute valeur obtenue jusqu'à ce jour, avec un double dopage : la substitution de plomb sur le site du bismuth et de fer sur le site du cuivre.[92]

1.3.2 Présentation du composé

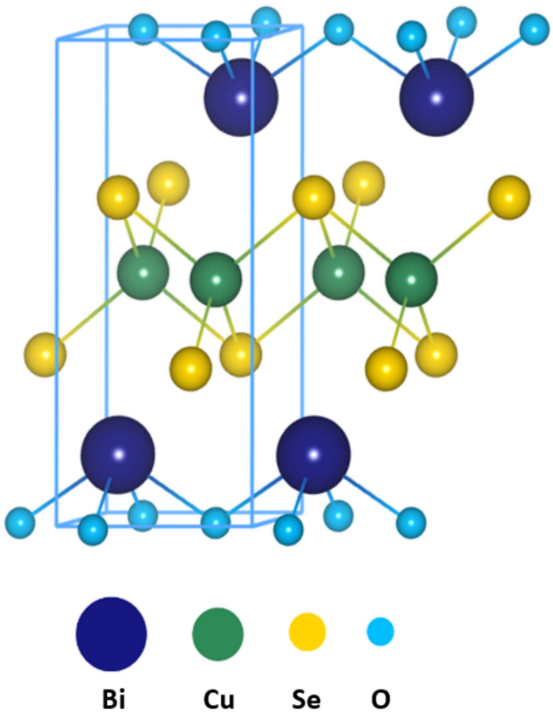


FIGURE 1.10 – Maille primitive de BiCuSeO.

Comme déjà dit précédemment, le composé BiCuSeO cristallise dans la structure de type ZrCuSiAs de groupe d'espace *P4/nmm* (n°129). Il possède une maille primitive tétragonale de paramètres $a = b = 3,928$ Å et $c = 8,933$ Å, donc de volume $137,929$ Å^3 à température ambiante et des coordonnées relatives variables de Wyckoff $z_{Bi} = 0,141$ pour le bismuth et $z_{Se} = 0,674$ pour le sélénium.[15] Cette maille comporte deux unités asymétriques. BiCuSeO présente une structure en couche dans les plans orthogonaux à l'axe c, comme les autres composés de sa famille, avec des couches [Bi_2O_2] en alternance avec des couches [Cu_2Se_2]. La couche [Bi_2O_2] est constituée de tétraèdres OBi_4 légèrement distordus avec des angles Bi-O-Bi de $106,95°$ et $114,65°$. Les types de liaison diffèrent entre les deux couches, [Bi_2O_2] présentant des liaisons plutôt ioniques et [Cu_2Se_2] plutôt covalentes, les liaisons entre les couches étant considérées comme modérément covalentes. Les couches [Bi_2O_2] sont isolantes et décrites comme servant de réservoir de charges pour les couches [Cu_2Se_2] qui sont conductrices.[86]

D'un point de vue électronique, BiCuSeO est un semi-conducteur à bande interdite indirecte de $0,8$ eV. La bande de valence est multibande avec des masses effectives respectives de $0,18m_e$ pour la bande "légère" et de $1,1m_e$ pour la bande "lourde", avec un maximum en

énergie entre les points M et Γ. Ces états sont principalement issus des atomes de cuivre et de sélénium. La bande de conduction trouve son minimum au point Γ. Elle est constituée d'états issus du bismuth, ce pourquoi la largeur de la bande interdite est relativement faible dans BiCuSeO comparativement aux composés type RCuChO pour lesquels la bande interdite est plus proche des 3 eV.[93]

Le composé non dopé présente de bonnes propriétés thermoélectriques. Le coefficient Seebeck est positif et varie entre 250 et 400 μV.K^{-1}. La conductivité électrique est de $1,12$ S.cm^{-1}, ce qui est plutôt faible comparativement aux autres matériaux thermoélectriques standard et la conductivité thermique se situe entre $0,5$ et $1,1$ W.m^{-1}.K^{-1}, ce qui est particulièrement faible (voir tableau 1.1), avec une part de la conductivité thermique électronique estimée en dessous de 5%.[93]

Du point de vue de la synthèse, BiCuSeO s'obtient généralement par réaction en phase solide : les réactifs sont mélangés et soumis à pression avant d'être recuits pendant maximum 30 heures sous vide dans une ampoule scellée. D'autres méthodes sont également utilisées, telles que le broyage à billes et le frittage. Différents recuits sont ensuite effectués, le dernier à la température de 973 K soit environ 50 K en dessous de la température de fusion.[15] La méthode utilisée a un effet considérable sur les propriétés de ce composé avec des figures de mérite pouvant varier de $0,2$ à $0,7$ d'une méthode à l'autre.[93]

Des études de stabilité ont montré que ce composé s'oxyde à l'air pour des températures supérieures à 673 K. Sous atmosphère inerte, en revanche, les problèmes de stabilité ne surviennent qu'au dessus de 923 K, avec la volatilisation du sélénium et BiCuSeO se décompose à 1023 K.

Les applications de BiCuSeO en thermoélectricité consisteraient principalement en la valorisation de la chaleur perdue dans les véhicules motorisés, mais aussi en panneaux à énergie solaire thermique, avec une gamme de température d'application moyenne comprise entre 600 K et 900 K.[13]

1.3.3 État de la recherche

Une des propriétés de BiCuSeO qui fait sa spécificité est sa très basse conductivité thermique. Diverses explications ont été présentées telles que l'hybridation de phonons acous-

tiques et optiques à basses fréquences, des vibrations dues aux faibles liaisons de l'atome Cu à basses fréquences, la contribution à haute fréquence des phonons optiques dues aux vibrations de l'atome d'oxygène.[94] Il n'est pas encore clairement établi lequel de l'atome de bismuth ou de cuivre est majoritairement responsable de cette basse conductivité.[95] Une étude comparative entre BiCuSeO et le composé de même structure LaCuSeO montre une conductivité thermique plus faible dans BiCuSeO associée à un paramètre de Grüneisen plus élevé, paramètre qui quantifie l'anharmonicité dans un composé.[96] D'autres travaux en revanche pointent les modes de vibration du cuivre à faible énergie comme explication principale.[97] Dans le composé dopé, d'autres facteurs sont susceptibles de contribuer, tels que la formation de phases secondaires ou la diffusion des phonons sur les dopants.[98]

La concentration de porteurs dans les échantillons non intentionnellement dopés varie beaucoup d'une étude à l'autre (entre 10^{17} cm^{-3} et 10^{20} cm^{-3}), en fonction des conditions de synthèse.[99, 100, 101, 102] Cette forte influence de la méthode de synthèse est susceptible de provenir de la formation plus ou moins importante de défauts dans le système.[93] En particulier, l'introduction de lacunes de cuivre montre une amélioration du facteur de mérite de 62% à 923 K, ce qui pousse à supposer leur formation comme spontanée dans le système.[99] Les lacunes de Bi sont également suspectées de participer aux propriétés de ce système du fait de l'observation d'un déficit en bismuth dans certaines synthèses.[86] En outre, d'autres défauts récurrents dans les oxyséléniures sont susceptibles de jouer un rôle dans BiCuSeO, telles que les lacunes d'oxygène.[93]

La faible conductivité électrique de BiCuSeO a motivé le dopage de ce composé par de nombreux éléments, en particulier par substitution sur le site du bismuth, dans le but d'augmenter la concentration de porteurs dans le système. Dans la figure 1.11, l'utilisation de ces dopants est représentée en fonction du temps de 2008 à 2018. Le dopage par le plomb sur le site du bismuth est celui qui a mené aux valeurs de ZT les plus élevées. Le co-dopage a été testé dans le but d'augmenter la conductivité tout en créant des distorsions importantes au sein du réseau, permettant de diminuer davantage la conductivité thermique.[93] La valeur la plus élevée observée est de 1,5 à 873 K pour le composé co-dopé

$Bi_{0,88}Ca_{0,06}Pb_{0,06}CuSeO$.[103] Le plomb semble être le dopant le plus efficace dans le système, les tentatives plus récentes de co-dopage avec Ca et Ba n'ayant pas permis d'atteindre les propriétés obtenues avec Pb.[104] Notons que l'évolution des valeurs de PF en fonction de la concentration de porteurs aux températures d'application invite à augmenter encore la concentration de porteurs pour maximiser les performances du type p. Les procédés permettant d'augmenter la concentration de porteurs sont ainsi à privilégier.[92, 105]

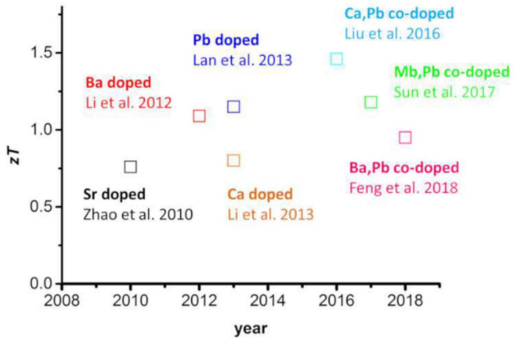


FIGURE 1.11 – Historique des dopants utilisés pour améliorer les propriétés thermoélectriques de BiCuSeO.[35]

D'autres méthodes jouant sur la microstructure du composé ont également permis d'améliorer considérablement les propriétés thermoélectriques de BiCuSeO. On notera en particulier l'orientation des grains par texturation. En effet, BiCuSeO est généralement réalisé sous la forme d'un polycristal, donc composé de grains d'orientations aléatoires. La méthode de pression à chaud ("hot-forging") employée par Sui *et al.* [106] permet une orientation préférentielle de ces grains de sorte que le plan (a,b) soit perpendiculaire à la direction de pression. Grâce à cela, la mobilité est doublée et un facteur de mérite de 1,4 est obtenu à 923 K. La technique de modulation par dopage ("modulation doping") a également été employée avec succès dans BiCuSeO. Dans la référence [107], un composite biphasé avec 50% de BiCuSeO non dopé et 50% de BiCuSeO fortement dopé avec 12,5% de baryum sur le site du bismuth est réalisée. Cette méthode garantit à la fois une haute concentration de porteurs du fait des phases fortement dopées ($1{,}2\times10^{21}$ cm^{-3} dans $Bi_{0,875}Ba_{0,125}CuSeO$) et une mobilité des porteurs relativement élevée (22 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ dans le composé non dopé). La mobilité est en effet réduite par la diffusion sur les défauts ionisés [16] dans les composés dopés. Cette méthode permet d'augmenter significativement le facteur de puissance tout en maintenant une conductivité thermique relativement basse, menant à nouveau à une valeur de ZT de 1,4 à 923 K. Cependant, le système serait alors très instable aux températures

d'application à cause de la diffusion provoquée par les différences de potentiels chimiques entre les phases dopées et les phases non-dopées.

BiCuSeO type p, on l'a vu, possède des propriétés fort prometteuses pour des utilisations au sein d'un TEG. Cependant, comme c'est le cas dans d'autres composés,[108] le matériau type n est difficile à obtenir et manque pour envisager la fabrication d'un TEG. Certaines analyses prédisent d'ailleurs de meilleures propriétés pour le composé type n que pour le composé type p dans ce composé.[109] Deux articles ont reporté son observation. Le premier article [110] utilise l'emploi simultané de deux techniques, d'abord l'introduction en excès de cuivre et de bismuth pour compenser la formation de lacunes suspectée pour chacun de ces deux éléments, puis le dopage par des éléments halogènes, le brome ou l'iode sur le site du sélénium. Des coefficients Seebeck négatifs assez élevés sont alors observés : $-543\ \mu\text{V.K}^{-1}$ à 450 K pour un dopage de 1% de brome et -465 à 450 K pour un dopage de 1% d'iode. Cependant, dans ces composés dopés, le coefficient Seebeck n'est négatif que pour une gamme de température allant de 350 à 750 K pour le dopage au brome et de 400 à 600 K pour le dopage à l'iode. Pour améliorer les performances du matériau type n et l'observer sur une gamme de température plus large, une troisième technique est employée. Une inclusion de 15% de particules métalliques d'argent est réalisée dans le composé dopé au brome, permettant l'obtention d'un coefficient Seebeck négatif de 300 K à 900 K, soit sur toute la gamme de températures d'intérêt pour ce système. Le coefficient Seebeck reste cependant supérieur à $-125\ \mu\text{V.K}^{-1}$, menant à un maximum pour la valeur de ZT de $0,05$. Dans le second article [92], un coefficient Seebeck négatif est observé en dessous de 500 K pour BiCuSeO dopé avec du fer sur le site du cuivre pour des dopages de 3% et 4%. Le coefficient Seebeck reste supérieur à $-50\ \mu\text{V.K}^{-1}$ sur la gamme de 300 à 500 K. Les causes exactes de ce changement de signe du coefficient Seebeck avec la température ne sont pas encore connues à ce jour.

1.3.4 Questionnements et problématique

La large variabilité de concentration de porteurs relevée d'une synthèse à une autre, de même que la difficulté à obtenir un matériau type n, sont des indices que les défauts ponctuels intrinsèques jouent un rôle dans ce composé. De nombreuses études expérimentales

se sont intéressées à cette question, désignant les lacunes de bismuth et celles de cuivre comme les défauts les plus vraisemblablement responsables des propriétés de conductivité de BiCuSeO. Ainsi, déterminer de manière *ab initio* les concentrations des différents défauts intrinsèques dans le système pourrait permettre de trancher entre ces différentes hypothèses, d'expliquer la difficulté à obtenir le matériau type n et de donner des directions pour la synthèse afin d'optimiser les propriétés du matériau type p ou d'offrir des perspectives pour tenter d'obtenir BiCuSeO type n, suivant les méthodes présentées précédemment de "phase boundary mapping". Sur ce dernier point, les études numériques déjà accomplies sur le sujet n'employaient pas cette méthode, se contentant de cas limites sans prendre en compte de potentielles phases compétitives.[98] Ce manquement ainsi que l'absence de prise en considération d'une large gamme de défauts justifient une étude plus systématique. Pendant les travaux dont est issue cette thèse, un autre groupe de recherche a publié un article sur le même sujet, mais en utilisant une méthodologie différente.[78] Nous discuterons donc des similarités et des différences entre nos conclusions respectives tout au long de cette thèse.

Chapitre 2

Méthodes

Dans cette partie, les différentes théories et méthodologies employées dans cette thèse sont présentées. Pour les premières, il s'agit de synthèses de formalismes déjà largement reconnus et utilisés dans la littérature. Pour les secondes, il s'agit de la description détaillée des choix réalisés pour obtenir les résultats présentés dans la seconde partie. Ainsi, nous introduirons successivement la thermodynamique des défauts ponctuels intrinsèques, les calculs numériques avec la DFT et le transport électronique dans les semi-conducteurs.

2.1 Thermodynamique des défauts intrinsèques

Cette partie est consacrée à la présentation de la thermodynamique des défauts ponctuels intrinsèques dans les semi-conducteurs. Sa construction logique part de la grandeur que l'on cherche à déterminer *in fine* et à comparer aux valeurs expérimentales - la concentration de porteurs - pour remonter jusqu'aux conditions thermodynamiques de la synthèse du composé et à l'identification des différents types de défauts ponctuels intrinsèques présents.

Dans les semi-conducteurs de bande interdite E_g, les concentrations de porteurs intrinsèques dépendent de la densité d'états électroniques (DOS, pour "Density of States" en anglais), $\rho(E)$. La concentration des électrons libres intrinsèques, n_0, est définie par :

$$n_0 = \int_{E_{CBM}}^{\infty} f(E)\rho(E)\,dE \tag{2.1}$$

et celle des trous libres intrinsèques, p_0, par :

$$p_0 = \int_{-\infty}^{E_{VBM}} (1 - f(E))\rho(E)\, dE, \tag{2.2}$$

avec la distribution de Fermi-Dirac donnée par :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp(-\frac{E-\varepsilon_F}{k_B T})}. \tag{2.3}$$

E_{VBM} et E_{CBM} sont les énergies du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction respectivement, k_B la constante de Boltzmann, T la température et ε_F le niveau de Fermi. Pour un semi-conducteur parfait (comprendre sans défaut) les concentrations de porteurs de charge négative (n_0) et de porteurs de charge positive (p_0) sont égales pour assurer l'électroneutralité dans le système : $n_0 = p_0$. C'est cette égalité qui fixe la valeur de ε_F. Si l'on considère maintenant la présence de défauts accepteurs (A^{-q_A}) dans l'état de charge $-q_A$ et de défauts donneurs (D^{+q_D}) dans l'état de charge $+q_D$ dans le système considéré, la condition d'électroneutralité des charges prend la nouvelle forme :[111]

$$n + \sum_{A,\, q_A} q_A c_{eq}[A^{-q_A}] = p + \sum_{D,\, q_D} q_D c_{eq}[D^{+q_D}]. \tag{2.4}$$

c_{eq}, n et p sont respectivement les concentrations des défauts susmentionnés, la concentration d'électrons libres et la concentration de trous libres dans le semi-conducteur à l'équilibre thermodynamique. La difficulté dans la résolution de l'équation 2.4 vient du fait que les concentrations de porteurs dépendent de la densité d'états électroniques convoluée à la fonction de Fermi-Dirac dans laquelle intervient le paramètre ε_F. Sa résolution doit donc se faire par cycles auto-cohérents par modifications successives du paramètre ε_F.
La concentration d'un défaut ponctuel intrinsèque D de charge q suit la loi d'Arrhenius :[4]

$$c_{eq}[D^q] = c_0 g \exp\left(-\frac{H^f[D^q] - TS^f[D^q]}{k_B T}\right), \tag{2.5}$$

avec c_0 la concentration de sites où le défaut peut se créer, g la dégénérescence de spin de l'état de charge considéré, $H^f[D^q]$ l'enthalpie de formation du défaut et $S^f[D^q]$ l'entropie de formation du défaut. Ce terme comprend les contributions électronique, vibrationnelle et

magnétique à l'entropie [111] mais pas l'entropie de configuration dont découlent c_0 et la dégénérescence de spin g (voir encadré ci-dessous).

> c_0 a pour origine le terme d'entropie de configuration du défaut :
> $c = \frac{1}{V} g \exp\left(-\frac{E^f - TS_{config}}{k_B T}\right)$ avec $S_{config} = k_B \ln N_0$,
> où N_0 est le nombre de sites possibles pour la création du défaut dans la maille de volume V. Ainsi, $c = c_0 g \exp\left(-\frac{E^f}{k_B T}\right)$ avec $c_0 = N_0/V$. Un raisonnement similaire peut être appliqué au paramètre g.

L'expression de la concentration des défauts (équation 2.5) est maintenant simplifiée : les termes d'entropie de formation autres que celui de configuration et de dégénérescence de spin ne sont pas pris en compte, de même que l'effet de la formation des défauts sur le volume et la pression du système. Sur ce point, nous traduirons directement un extrait de la revue de Freysoldt :[111] "Même si les développements méthodologiques des dernières années permettent maintenant de réaliser des calculs de défaut en incluant des contributions anharmoniques d'énergie libre, ce type de calcul reste très coûteux numériquement. En conséquence, la majorité des calculs de défaut aujourd'hui, et dans un futur proche, le sera à $T = 0$ K, en incluant des effets de température seulement via l'entropie de configuration ou au niveau quasi-harmonique. Les déviations typiques avec les observations expérimentales ne sont que de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt pour les énergies libres de formation". Pour les mêmes raisons, la ZPE pour "zero point energy" en anglais n'est pas considérée non plus dans cette étude. La quantité qu'il convient de déterminer est donc l'énergie de formation des défauts $E^f[D^q]$, qui remplace leur enthalpie libre de formation :

$$c_{eq}[D^q] = c_0 g \exp\left(\frac{-E^f[D^q]}{k_B T}\right). \tag{2.6}$$

Le problème est traité dans l'ensemble thermodynamique grand canonique, donc avec un nombre de particules qui varie et des potentiels chimiques fixes pour les réservoirs des éléments constitutifs. Ce choix se justifie par la méthode expérimentale dans laquelle les

potentiels chimiques sont fixés par les taux relatifs des précurseurs introduits. La formule suivante donne l'énergie de formation du défaut D dans l'état de charge q :[111, 112]

$$E^f[D^q] = E_{D^q} - E_{parfait} - \sum_i n_i \mu_i + q(\varepsilon_F + E_{VBM}) + E_{corr}. \tag{2.7}$$

E_{D^q} est l'énergie totale du système avec défaut et $E_{parfait}$ celle du système parfait, obtenues par calcul *ab initio*. n_i est le nombre d'éléments intrinsèques i ajoutés ($n_i > 0$) ou retirés ($n_i < 0$) au système et échangés avec le réservoir de l'élément i de potentiel chimique μ_i. Le terme $q(\varepsilon_F + E_{VBM})$ intervient dans le cas des défauts chargés pour lesquels un ou plusieurs électrons sont échangés avec la mer de Fermi, le réservoir électronique. ε_F est l'énergie de Fermi relative au maximum de la bande de valence E_{VBM}. Enfin E_{corr} correspond à différents termes correctifs décrits dans la méthode numérique. [1]

Notons que toutes les charges q associées aux défauts dans cette étude sont des charges au sens de Kröger-Vink,[111] c'est-à-dire la différence entre la charge effective du site sur lequel le défaut se forme et celle sur le même site avant sa formation. Cependant, cette notation est plus adaptée aux solides ioniques qu'aux solides iono-covalents car les charges des ions ou des défauts dans ces systèmes sont souvent éloignées du modèle ionique. Dans les calculs, la charge localisée sur les ions n'est généralement pas entière. La charge est donc partiellement délocalisée mais la différence de charge entre le système défectueux et le système parfait est bien q qui intervient dans l'équation 2.7.

Les potentiels chimiques sont constitués de deux termes :

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + \Delta\mu_i, \tag{2.8}$$

μ_i^{ref} étant le potentiel chimique de la phase de référence de l'élément i, qui est la phase stable à la température et à la pression considérées, et $\Delta\mu_i$ son potentiel chimique relatif, qui

1. Cette formule doit vérifier une conservation des éléments et des charges entre le système défectueux, le système parfait et les réservoirs.

dépend de la situation thermodynamique.

La stabilité thermodynamique d'un composé à l'équilibre implique la condition suivante pour son enthalpie de formation ($\Delta_f H_{comp}$) :

$$\Delta_f H_{comp} = \sum_{i \in comp} x_i \Delta\mu_i \text{ avec } \Delta\mu_i \leq 0, \tag{2.9}$$

où x_i est la stœchiométrie de l'élément i dans le composé considéré, avec par définition :

$$\Delta_f H_{comp} = E_{comp} - \sum_{i \in comp} \mu_i^{ref}, \tag{2.10}$$

E_{comp} étant l'énergie totale du composé. Le potentiel chimique relatif de chacun des éléments intrinsèques doit être négatif, autrement l'élément précipiterait dans sa phase de référence au lieu de former le composé d'étude.
En outre, des phases compétitives (PC) avec les mêmes éléments chimiques intrinsèques peuvent apparaître lors de la synthèse, ajoutant de nouvelles contraintes aux potentiels chimiques de référence suivant la formule générale :

$$\Delta_f H_{PC} \geq \sum_{i \in PC} x_i \Delta\mu_i, \tag{2.11}$$

avec $\Delta_f H_{PC}$ l'enthalpie de formation de la PC et x_i la stœmétrie de l'élément i dans la PC. Ce système d'équations permet de définir un domaine de stabilité pour le composé dans l'espace des potentiels chimiques relatifs, autrement dit, de construire un diagramme de stabilité en fonction des $\Delta\mu_i$.[77, 113, 114] Sa dimension va dépendre du nombre d'éléments dans le système, en 3D pour les quaternaires ou en 2D pour les ternaires (voir encadré page suivante). Les frontières du domaine de stabilité sont obtenues avec la condition d'égalité de l'équation (2.11). Elles correspondent à la coexistence du composé étudié avec une de ses phases compétitives. Un exemple schématique est donné figure 2.1 dans le cas d'un ternaire ABC. Notons qu'une frontière entre le composé d'étude et la phase de référence de l'un des éléments est possible, avec comme équation $\Delta\mu_i = 0$. Ceci est illustré ici avec la phase de référence de l'élément C dont le potentiel chimique relatif est variable dépendante des deux autres. En chacun des points du domaine de stabilité, tous les potentiels chimiques sont fixés

et l'énergie de formation des défauts peut donc être calculée.

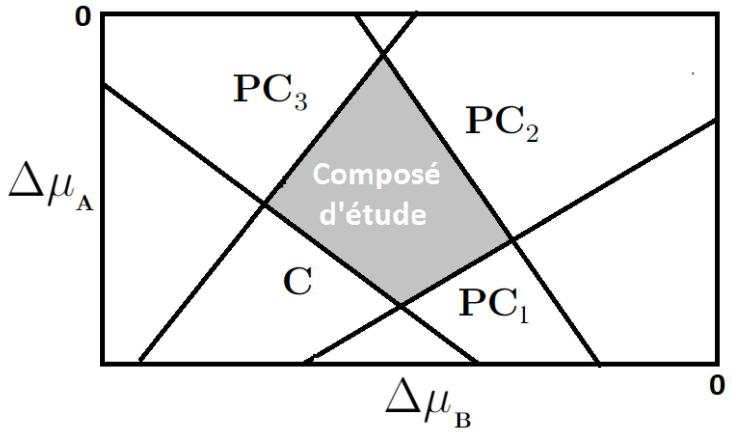


FIGURE 2.1 – Schéma d'un diagramme de stabilité d'un composé ABC avec trois phases compétitives en fonction des potentiels chimiques relatifs des éléments A et B. La zone de stabilité du composé est grisée sur la figure.

Note sur la variance du problème : un matériau composé de n éléments constitue un problème de stabilité thermodynamique à n variables reliées par l'équation (2.9). La variance, définie comme la différence entre le nombre d'inconnues et le nombre d'équations indépendantes les reliants entre elles, est donc égale à $n-1$ et il est alors possible de tracer des domaines de stabilité de dimension $n-1$ également. Si on fixe un des potentiels chimiques relatifs, la variance passe alors à $n-2$ et la dimension de l'espace pour représenter le domaine de stabilité est réduite d'autant. Pour une dimension fixée de l'espace de représentation, si on ajoute d'autres conditions comme la coexistence d'une PC avec le composé d'étude, la variance tombe encore de 1 (c'est le cas sur les frontières) ou bien de 2 si on considère la coexistence de deux PC (comme c'est le cas aux sommets du domaine de stabilité figure 2.1).

Il existe différents types de défauts ponctuels intrinsèques dans les solides. Certains impliquent un seul site du réseau, d'autres deux et d'autres encore sont des combinaisons de défauts des deux catégories précédentes nommés des "complexes" (par exemple les défauts de Frenkel ou de Schottky).[4] Ces défauts se définissent par rapport à la disposition des atomes dans le système parfait et ne font intervenir que des éléments intrinsèques, donc originellement présents dans le composé. Ainsi, dans la première catégorie on trouve les

lacunes, qui correspondent à l'absence d'un atome sur un site où il se trouve dans la maille parfaite. On trouve aussi les interstitiels, pour lesquels un atome se trouve sur un site qui ne contient aucun atome, ou encore les substitutions non stœmétriques pour lesquelles un atome se trouve sur un site où se situe un atome d'une autre nature chimique. Dans la catégorie des défauts faisant intervenir deux sites se retrouvent notamment les antisites, pour lesquels deux atomes de natures différentes échangent leur position respective sur des sites non nécessairement plus proches voisins.[4]

2.2 Méthodologie thermodynamique

Cette partie applique le formalisme décrit précédemment au composé quaternaire BiCuSeO, sujet de notre étude. Les concentrations de porteurs et de défauts intrinsèques à l'équilibre thermodynamique ont été déterminées à l'aide du code SC-FERMI [115] (voir encadré page suivante). La température d'équilibre choisie est T_{synth} = 973 K (la plus haute température atteinte lors de la synthèse) et correspond à la température du second traitement thermique, un recuit d'une semaine, lors duquel on peut considérer que le système atteint l'équilibre thermodynamique.[15] Notons que le critère de Slack, qui prédit un facteur de puissance optimal lorsque la température d'utilisation, T_{util}, vérifie : $10k_BT_{util} = E_g$, mène à une température idéale de fonctionnement de 930 K pour BiCuSeO.[15] La température choisie pour l'étude est donc proche de la température idéale d'utilisation selon ce critère. La DOS utilisée dans SC-FERMI est celle obtenue par le calcul sans défaut mais en choisissant le VBM pour origine et en plaçant le CBM de façon à retrouver la valeur expérimentale de la bande interdite (0,8 eV). BiCuSeO possède deux formules unités dans sa maille, ce qui double le nombre de sites possibles pour la formation de défauts, soit $c_0 = 2$ dans l'équation (2.6). Pour ce qui est de la dégénérescence de spin, la faible localisation des charges observées sur les cartes d'isodensités (voir chapitre sur le composé BiCuSeO) invite à ne pas considérer cette dégénérescence dans le calcul des concentrations en posant $g = 1$ dans l'équation (2.6).

Le code SC-FERMI :[115]

But : Calculer le niveau de Fermi relatif et les concentrations des défauts à l'équilibre thermodynamique à une température T.

Entrées : La température de calcul, la bande interdite en énergie, la densité d'états électroniques, le nombre d'électrons considérés pour le calcul de la DOS, les paramètres de maille, les défauts à considérer et le nombre de sites possibles par maille, les états de charge de chaque défaut avec leur dégénérescence de spin et leur énergie de formation au VBM.

Principe : Le programme trace les énergies de formation en fonction du niveau de Fermi relatif. Il fixe le niveau de Fermi à 0 au départ, puis évalue la différence entre deux termes de l'équation (2.4). Si cette différence est nulle alors le programme s'arrête, sinon le niveau de Fermi est modifié. La nouvelle différence est calculée. Si elle est supérieure à l'ancienne, le niveau de Fermi est alors changé dans l'autre sens mais avec un pas moindre. Ces étapes sont répétées jusqu'à ce que la variation du niveau de Fermi d'un pas à l'autre soit plus basse que le critère d'arrêt défini par défaut (10^{-12} eV).

Sorties : Le niveau de Fermi thermodynamique obtenu au dernier pas, les concentrations des différents défauts correspondants, ainsi que celles de leurs différents états de charge avec leur part relative dans la concentration totale du défaut et les concentrations des porteurs de charge.

Le calcul des énergies de formation nécessite de fixer les potentiels chimiques relatifs des éléments, autrement dit de choisir une situation thermodynamique pour le système BiCuSeO. Il s'agit donc de déterminer les phases de référence pour ses éléments intrinsèques et d'identifier de potentielles phases compétitives pour choisir un jeu de potentiels chimiques relatifs garantissant la stabilité thermodynamique de BiCuSeO. [2]

2. Les potentiels chimiques sont les énergies des réservoirs pour l'échange de particules dans le modèle grand canonique. Pour les physiciens qui ne seraient pas familiers avec le concept, ils peuvent être appréhendés comme les énergies potentielles, couramment rencontrées en physique ou en chimie. C'est-à-dire qu'en fonction

Pour les éléments Bi et Cu, les phases de référence choisies sont leur phase solide métallique respectives (les structures choisies sont données tableau 2.1). Notons qu'à $T = 973$ K, la phase de référence du bismuth devrait être la phase liquide[116] mais la phase solide a été choisie ici pour des raisons de calcul [3]. Pour les éléments Se et O, ce sont les phases gaz de disélénium et de dioxygène dans leur état triplet qui ont été choisies, car ce sont les plus stables à $T = 973$ K.[117] Leurs potentiels chimiques de référence sont donc la moitié des énergies totales des calculs DFT des molécules Se_2 et O_2 ($\mu_{Se}^{ref} = \frac{1}{2}E_{Se_2,g}$, $\mu_O^{ref} = \frac{1}{2}E_{O_2,g}$). L'enthalpie de formation de BiCuSeO a donc été calculée de la manière suivante :

$$\Delta_f H_{BiCuSeO} = E_{BiCuSeO}^{tot} - E_{Bi,s}^{tot} - E_{Cu,s}^{tot} - \frac{1}{2}E_{Se_2,g}^{tot} - \frac{1}{2}E_{O_2,g}^{tot}, \tag{2.12}$$

avec E_i^{tot} signifiant ici l'énergie totale du calcul DFT du composé i.

Il reste maintenant à déterminer les potentiels chimiques relatifs de chacun des éléments. $\Delta\mu_O$ peut être déduit des conditions expérimentales, la pression partielle de dioxygène ($P_{synth}(O_2)$) et la température de synthèse (T_{synth}), suivant l'équation :

$$\Delta\mu_O = \frac{1}{2}\left[(H_0 + C_p(T_{synth} - T_0)) - T_{synth}\left(S_0 + C_p \ln\left(\frac{T_{synth}}{T_0}\right)\right)\right] + \frac{1}{2}k_B T_{synth} \ln\left(\frac{P_{synth}(O_2)}{P_0}\right), \tag{2.13}$$

avec $H_0 = 9 \times 10^{-2}$ eV, $S_0 = 2 \times 10^{-3}$ eV.K^{-1} et $C_p = 3,01 \times 10^{-4}$ eV.K^{-1} respectivement l'enthalpie de formation, l'entropie de formation et la capacité thermique dans les conditions ambiantes de température ($T_0 = 298,15$ K) et de pression ($P_0 = 1$ atm).[118, 119] La pression partielle de dioxygène peut être estimée entre 10^{-8}atm et 10^{-4}atm dans les conditions de synthèse [Communication privée]. Dans cette étude, ces deux cas limites seront considérés avec comme potentiels chimiques relatifs correspondants $\Delta\mu_O = -1,83$ eV pour les basses pressions partielles et $\Delta\mu_O = -1,45$ eV pour les hautes pressions partielles à la température T_{synth}.

Les autres $\Delta\mu_i$ doivent être choisis parmi les valeurs autorisées par les contraintes de stabilité

de la valeur de cette énergie, la particule va pouvoir réagir ou non avec d'autres en fonction de l'énergie nécessaire à cette réaction (ici, les enthalpies de formation).

3. Le logiciel de calcul présenté dans la section suivante ne permet pas les calculs de phases liquides.

thermodynamique, c'est-à-dire suivant l'équation :

$$\Delta_f H_{BiCuSeO} = \Delta\mu_{Bi} + \Delta\mu_{Cu} + \Delta\mu_{Se} + \Delta\mu_O, \tag{2.14}$$

ainsi que les inégalités (2.11) liées à la compétition entre BiCuSeO et ses phases compétitives. Une sélection de phases potentiellement compétitives à BiCuSeO lors de sa synthèse a été réalisée. Au total, onze phases ont été sélectionnées parmi les composés binaires et ternaires imaginables par combinaison des éléments intrinsèques de ce composé : Bi_2O_3(s), Bi_2Se_3(s), Bi_3Se_4(s), Cu_2O(s), CuO(s), Cu_3Se_2(s), Cu_2Se(s), CuSe(s), SeO_2(g), Bi_2O_2Se(s) et Bi_2CuO_4(s). Les structures retenues pour chacune des phases solides sont données tableau 2.1. La sélection s'est faite principalement sur le niveau de connaissance disponible de la stabilité du composé, la plupart de ceux choisis étant des composés déjà connus et bien étudiés. La remarque faite pour la phase de référence de Bi s'applique également pour les phases Bi_3Se_4 et CuSe qui ne devraient pas non plus être dans leur phase solide dans les conditions expérimentales considérées. Elles restent cependant pertinentes à prendre en compte, en particulier Bi_3Se_4 qui est observée comme phase secondaire lors de certaines synthèses de BiCuSeO après retour à température ambiante.[92] Le domaine de stabilité de BiCuSeO est ainsi réduit par les

Composé	Groupe d'espace	Référence
Bi	166	[117]
Cu	225	[117]
Bi_2O_3	14	[120]
Bi_2Se_3	166	[121]
Bi_3Se_4	166	[122]
Cu_2O	224	[123]
CuO	15	[124]
Cu_3Se_2	113	[125]
Cu_2Se	225	[126]
CuSe	194	[127]
Bi_2O_2Se	139	[128]
Bi_2CuO_4	130	[129]

Tableau 2.1 – Groupe d'espace des phases de référence solides identifiées comme possiblement compétitives à BiCuSeO pendant la synthèse.

conditions de stabilité de ces différentes phases dans l'espace des potentiels chimiques relatifs. Par exemple, Bi_2O_3 pourrait se former à la place de BiCuSeO. La relation thermodynamique

suivante est garante de la stabilité de BiCuSeO plutôt que de Bi_2O_3 :

$$\Delta_f H_{Bi_2O_3} \geq 2\Delta\mu_{Bi} + 3\Delta\mu_O. \tag{2.15}$$

Avec l'équation (2.14), on obtient l'inégalité suivante

$$\Delta_f H_{Bi_2O_3} \equiv E^{bulk}_{Bi_2O_3} - 2E_{Bi,s} - \frac{3}{2}E_{O_2,g} \geq 2\Delta\mu_{Bi} + 3\Delta\mu_O. \tag{2.16}$$

Le cas d'égalité de l'équation (2.16) correspond à la coexistence de BiCuSeO et de Bi_2O_3. Ce cas délimite une frontière de stabilité dans l'espace des potentiels chimiques relatifs avec d'un côté la zone de stabilité de BiCuSeO et de l'autre celle de Bi_2O_3.

Comme expliqué précédemment, il est possible de visualiser ces zones de stabilité en construisant un diagramme de stabilité. Comme les potentiels chimiques relatifs de BiCuSeO sont liés par l'équation (2.14), choisir les valeurs de trois de ces $\Delta\mu_i$ fixe la valeur du dernier. Ici, nous choisissons $\Delta\mu_{Se}$ comme variable dépendante. Le diagramme de stabilité est donc en trois dimensions. Comme dans cette étude le choix a été fait de s'intéresser à des potentiels chimiques relatifs fixés pour l'oxygène, la zone de stabilité associée correspond à une coupe de la zone de stabilité en 3D à la valeur de $\Delta\mu_O$ considérée. Le diagramme de stabilité est alors en 2D en fonction de $\Delta\mu_{Bi}$ (choisi en abscisse) et de $\Delta\mu_{Cu}$ (choisi en ordonnée). Un exemple est montré figure 2.2. Les sommets de la zone de stabilité marquent la coexistence de

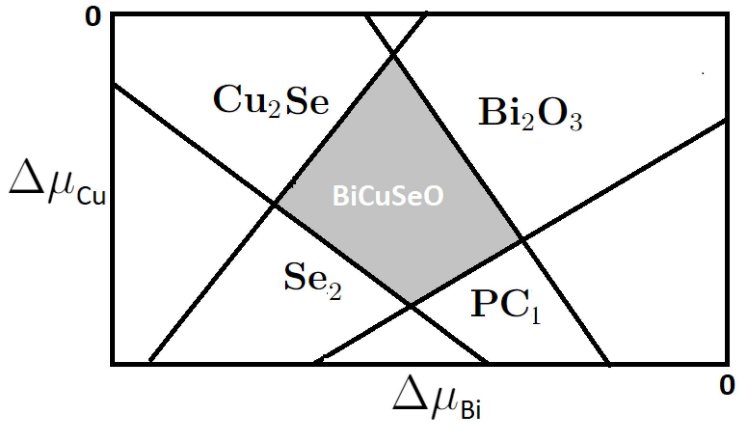


Figure 2.2 – Schéma d'un diagramme de stabilité de BiCuSeO avec quatre phases compétitives (PC) en fonction des potentiels chimiques relatifs de Cu et Bi. Une frontière peut apparaître comme sur la figure entre BiCuSeO et la phase de référence de Se dont le potentiel chimique relatif est la variable dépendante. La zone de stabilité de BiCuSeO est grisée sur la figure.

BiCuSeO avec deux de ses phases compétitives. Ces points sont particulièrement intéressants,

Défaut	Notation	États de charge
Lacune de Bi	V_{Bi}	-3,-2,-1,0
Lacune de Cu	V_{Cu}	-2,-1,0
Lacune de Se	V_{Se}	0,1,2
Lacune d'O	V_O	0,1,2
Interstitiel Cu	Cu_i	1
Substitution de Bi sur un site Cu	Bi_{Cu}	0,1,2,3
Substitution de Cu sur un site Bi	Cu_{Bi}	-3,-2,-1,0
Substitution de Cu sur un site Se	Cu_{Se}	0,1,2,3
Substitution de Se sur un site Cu	Se_{Cu}	-3,-2,-1,0
Substitution de Se sur un site O	Se_O	-1,0,1
Substitution de O sur un site Se	O_{Se}	-1,0,1

Tableau 2.2 – Liste des défauts ponctuels intrinsèques étudiés dans BiCuSeO avec leur notation et leurs états de charge considérés.

car facilement identifiables (deux phases coexistent avec BiCuSeO) et même contrôlables expérimentalement (en ajoutant en léger excès les phases compétitives d'intérêt). Il a donc été fait le choix de calculer les énergies de formation des défauts considérés pour les valeurs de potentiels chimiques relatifs de chaque sommet du domaine de stabilité, points appelés limites triphasées par la suite. Les diagrammes de stabilité ont été déterminés à l'aide du code CPLAP (voir encadré page suivante).

Enfin, les différents défauts étudiés sont listés dans le tableau 2.2. Les substitutions non stœmétriques Cu_{Se} et Se_{Cu} ont également été calculées, en plus des cationiques (Bi_{Cu} et Cu_{Bi}) et anioniques (Se_O et O_{Se}), car le caractère iono-covalent des liaisons dans les couches [Cu_2Se_2] permet d'envisager la substitution d'un cation sur un site anionique et réciproquement. Notons que les défauts de type interstitiel n'avaient pas été considérés au premier abord dans cette étude car ils ne semblaient pas réalistes au regard de la structure cristalline de BiCuSeO, qui ne possède pas de sites interstitiels cristallographiques. Cependant, la publication par Toriyama *et al.*, sortie pendant les travaux dont est issue cette thèse, fait mention de résultats présentant un interstitiel de cuivre parmi les défauts dominants, motivant ainsi la considération *a posteriori* de ce défaut.[78] Dans l'article de Toriyama *et al.*, le site d'accueil a été identifié avec la méthode de tessellation de Voronoi telle qu'elle est implémentée dans le code Pylada.[130] Uniquement l'état de charge +1 a été calculé ici, car c'est celui qui prédomine dans les résultats présentés dans l'article de Toriyama *et al.*. Le site en question est situé dans l'octaèdre formé par un atome de bismuth, quatre atomes de cuivre et un atome de sélénium comme illustré figure 2.3.

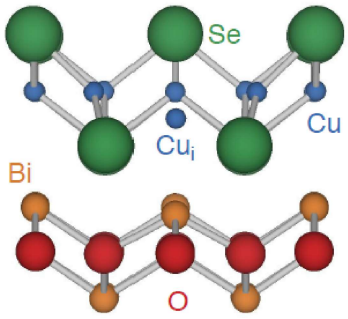


FIGURE 2.3 – Position de l'interstitiel de cuivre dans BiCuSeO calculé dans l'article de Toriyama *et al.* dont la figure a été extraite.[78]

Le code CPLAP[131] :

BUT : Déterminer les conditions de stabilité thermodynamique d'un composé chimique en fonction des potentiels chimiques relatifs des phases de référence des différents éléments le constituant.

ENTRÉES : Composé d'étude et son enthalpie de formation, variable dépendante, nombre de phases compétitives, phases compétitives et leur enthalpie de formation.

PRINCIPE (cas d'un quaternaire) : Le programme résout le système d'équations (2.9)-(2.11) pour obtenir les conditions de co-stabilité du composé d'étude et de chacune de ses phases compétitives. Ces plans délimitent une zone de stabilité en 3D pour le composé d'étude. Si cette zone n'existe pas, le programme indique alors que le composé n'est pas stable thermodynamiquement. Il est ensuite possible de relancer le programme en fixant le potentiel chimique relatif d'un des éléments pour obtenir une représentation en 2D, correspondant à une coupe de la figure en 3D au potentiel chimique relatif choisi selon l'axe de l'élément en question.

SORTIES : Représentation 3D de la zone de stabilité du composé d'étude avec les noms des phases compétitives, représentation en 2D d'une coupe à un potentiel chimique donné et équations des droites (les frontières de la zone de stabilité) et les coordonnées des points d'intersections (les sommets de la zone de stabilité).

La partie suivante présente la méthode numérique employée pour déterminer les énergies totales du système BiCuSeO parfait et avec défauts ainsi que celle des différents composés qui sont nécessaires pour résoudre le problème qui vient d'être présenté et formalisé.

2.3 Méthode numérique

2.3.1 Les méthodes *ab initio*

Cette étude par calculs numériques suit une approche *ab initio* qui, par son nom, prétend décrire un système uniquement à partir des lois physiques vérifiées par ses unités fondamentales, sans variable d'ajustement. Dans le cas des composés solides, ces unités fondamentales sont les électrons dont la description nécessite l'usage de la physique quantique. Cependant, en pratique, les différentes théories existantes pour traiter ce type de problème nécessitent un certain nombre d'approximations pour être mises en œuvre, ainsi que des choix de paramètres.[132]
La méthode employée par la suite est la théorie de la fonctionnelle de la densité, plus connue sous l'acronyme DFT (pour Density Functional Theory en anglais).[133] Historiquement comme mathématiquement, elle s'est construite sur les limites de la méthode en fonction d'onde Hartree-Fock (HF), qui ne tient pas compte des corrélations électroniques,[132] comme nous le verrons dans la section suivante. Des méthodes post-HF ou "quantum chemistry methods" se sont également développées pour prendre en compte ces corrélations. L'approche Quantum Monte Carlo est la méthode considérée comme la plus exacte actuellement disponible.[111, 134] Elle reste cependant très coûteuse numériquement et la DFT reste la méthode privilégiée pour l'étude des semi-conducteurs et de leurs défauts ponctuels intrinsèques.[135]

2.3.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Le problème traité ici est de déterminer l'énergie d'un système à N corps en interaction. Comme point de départ, on trouve les équations physiques fondamentales régissant les lois des corps en question, dans notre cas les atomes et leurs électrons. Dans le cadre de la physique quantique, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien du

système considéré :[132, 133]

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i}^{N_e} -\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2}_{T_e} + \underbrace{\sum_{I}^{N_A} -\frac{1}{2m_I}\nabla_{R_I}^2}_{T_n} + \underbrace{\sum_{j<i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{V_e} + \underbrace{\sum_{J<I}^{N_A} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}}_{V_n} + \underbrace{\sum_{i}^{N_e}\sum_{J}^{N_A} -\frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|}}_{V_{ne}}. \tag{2.17}$$

Le premier terme, T_e, est la contribution cinétique des N_e électrons (l'électron i est positionné en $\vec{r}_i$), le deuxième terme, T_n, est la contribution cinétique des N_A noyaux (le noyau I constitué de Z_I protons et de masse m_I est positionné en $\vec{R}_I$) et les trois derniers termes sont respectivement les termes d'interactions de Coulomb V_e entre les électrons, V_n entre les noyaux et V_{ne} entre électrons et noyaux.

Cette équation [4] est cependant impossible à résoudre en l'état et nécessite donc de réaliser un certain nombre d'approximations. La première est l'approximation de Born-Oppenheimer : elle permet de découpler les fonctions d'ondes nucléaires Ψ_n et électroniques Ψ_e car il y a trois ordres de grandeur de différence entre les masses des noyaux et la masse de l'électron. Elle se nomme aussi approximation adiabatique, car elle correspond à négliger l'échange d'énergie entre les électrons et les noyaux lorsque les électrons s'équilibrent dans la configuration des noyaux. En s'intéressant à la situation proche de l'équilibre, et donc en négligeant certains termes de couplage électrons-noyaux, cette première approximation permet de traiter le problème par étapes successives en résolvant l'équation du Hamiltonien électronique H_e aux valeurs propres E_e suivante :

$$H_e\Psi_e = [T_e + V_e]\Psi_e = E_e\Psi_e, \tag{2.18}$$

dans une configuration initiale des noyaux. Puis la nouvelle configuration nucléaire correspondante peut être obtenue avec l'équation du Hamiltonien nucléaire H_n aux valeurs propres E :

$$H_n\Psi_n = [T_n + (E_e + V_n)]\Psi_n = E\Psi_n \tag{2.19}$$

et ce jusqu'au niveau de convergence souhaité sur l'énergie. Il reste à trouver comment résoudre l'équation polyélectronique (2.18).

4. Dans cette partie plus théorique, par souci d'aération des formules, les équations sont données en unité Hartree atomique soit : $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$.

Une première méthode pour résoudre cette équation est la méthode Hartree-Fock (HF). La première étape consiste à décomposer la fonction d'onde électronique en un produit de fonctions d'onde mono-électroniques, $\phi_i(\vec{r_k})$, et à la rendre antisymétrique pour tenir compte de la nature fermionique des électrons. La fonction d'onde électronique totale, $\Psi_e(\{\vec{r}\})$, prend alors la forme d'un déterminant de Slater comme suit :[132, 133]

$$\Psi_e(\{\vec{r}\}) = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r_1}) & \cdots & \phi_{N_e}(\vec{r_1}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r_{N_e}}) & \cdots & \phi_{N_e}(\vec{r_{N_e}}) \end{vmatrix}. \tag{2.20}$$

Notons qu'il s'agit de la partie spatiale de la fonction d'onde, qui a aussi une composante de spin qui n'est pas incluse ici pour simplifier. Ces fonctions d'onde spatiales peuvent ensuite être décomposées dans une base de fonctions d'onde connues χ_j (voir la section "Type de bases pour les orbitales" plus bas) par combinaison linéaire, avec les coefficients c_{ij} :[136]

$$\phi_i = \sum_j c_{ij}\chi_j. \tag{2.21}$$

En appliquant le principe variationnel par rapport aux coefficients c_{ij}, on peut obtenir l'énergie de l'état fondamental $E_0 = \text{Min}_{\{c_{ij}\}} \left\langle \Psi_e(\vec{r})|H_e|\Psi_e(\vec{r}) \right\rangle$. La méthode des multiplicateurs de Lagrange permet alors d'obtenir les équations mono-électroniques suivantes :[137]

$$f(\vec{r_k})\phi_i(\vec{r_k}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r_k}), \tag{2.22}$$

où $f(\vec{r_k})$ est l'opérateur de Fock défini par :

$$f(\vec{r_k}) = -\frac{1}{2}\nabla^2_{\vec{r_k}} - \sum_J^{N_A} \frac{Z_J}{|\vec{r_k} - \vec{R_J}|} + v^{HF}(\vec{r_k}), \tag{2.23}$$

avec $v^{HF}(\vec{r_k})$ le champ moyen Hartree-Fock comprenant l'opérateur de Coulomb et l'opérateur d'échange. On est ainsi passé d'un problème à une fonction d'onde polyélectronique et une équation à un problème de N_e équations à une fonction d'onde mono-électronique. Sous

forme matricielle, ce problème s'exprime par l'équation de Roothan :

$$FC = SCE, \tag{2.24}$$

où F est la représentation matricielle de l'opérateur de Fock, C est la matrice des coefficients c_{ij}, S est la matrice de recouvrement des fonctions de base χ_j et E est la matrice diagonale avec les énergies mono-électroniques ϵ_i. Comme F dépend elle-même des fonctions mono-électroniques, cette équation doit se résoudre de façon auto-cohérente par cycles SCF (pour Self-Consistent Field en anglais) successifs jusqu'à atteindre une convergence jugée suffisante pour l'étude menée. Le problème principal de cette méthode est qu'en découplant les fonctions d'ondes mono-électroniques, on néglige les effets de corrélations. Différentes techniques ont été développées pour pallier ce manque en conservant l'approche HF mais leur usage reste généralement limité aux petits systèmes tant leur coût numérique est important. [132]

Une autre approche est celle de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Elle part de l'intuition que la densité électronique contient toute l'information dont découlent les propriétés physiques du système et qui, contrairement à la fonction d'onde, a l'avantage d'être une grandeur observable.[138]
L'objectif est donc de trouver un Hamiltonien qui s'exprime en fonction de cette densité, autrement dit de trouver une fonctionnelle de la densité pour décrire le système. Les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn (1964) posent les bases de cette théorie.[133]

<u>1er théorème</u> :

$$\rho(\vec{r}) \Longleftrightarrow V_{ext}(\vec{R}_J)$$

Il pose que fixer la densité électronique $\rho(\vec{r})$ pour un système revient à fixer le potentiel externe s'appliquant aux électrons, à savoir l'interaction entre les électrons et les noyaux atomiques (ici $V_{ext}(\vec{R}_J) = -\sum_J^{N_A} \frac{Z_J}{|\vec{r}_k - \vec{R}_J|}$). La réciproque étant facilement démontrable, il conclut d'une relation univoque entre les deux entités.

<u>2nd théorème</u> :

$\exists!\ F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ telle que $E[\rho(\vec{r})] = \left\langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \right\rangle = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$ et pour laquelle

$$E_0 = \mathrm{Min}_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})].$$

Il existe donc une fonctionnelle universelle de la densité électronique incluse dans l'énergie électronique au côté de la contribution du potentiel externe qui permettrait d'obtenir l'état fondamental par application du principe variationnel à l'énergie électronique par rapport à la densité électronique, celle menant à cet état fondamental étant alors la densité électronique de l'état fondamental.

La DFT est ensuite rendue opérationnelle avec les équations de Kohn-Sham (KS). Leur hypothèse consiste à considérer que pour tout système réel (donc comprenant des corrélations électroniques) de densité $\rho(\vec{r})$, il existe un système d'électrons indépendants (tels que définis dans l'approche HF) avec la même densité électronique. On peut définir pour ce système fictif une fonction d'onde électronique Ψ_e^{KS} comme un déterminant de Slater de fonction d'ondes mono-électroniques $\phi_i^{KS}(\vec{r}_k)$, elles-mêmes décomposables en combinaison linéaire dans une base connue d'orbitales, comme dans la méthode HF. La fonctionnelle à minimiser prend alors la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = -\sum_i^{N_e} \frac{\left\langle \phi_i^{KS}(\vec{r}_k) | -\nabla^2_{\vec{r}_k} | \phi_i^{KS}(\vec{r}_k) \right\rangle}{2} + \iint \frac{\rho(\vec{r}_k)\rho(\vec{r}_{k'})}{|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|} d\vec{r}_k d\vec{r}_{k'} + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \tag{2.25}$$

Le premier terme est l'énergie cinétique des électrons non couplés, le deuxième est leur énergie coulombienne d'interaction, le troisième représente l'interaction des électrons avec la configuration des noyaux et le dernier est le terme d'échange-corrélation. Sa forme exacte est inconnue à ce jour mais différentes approximations existent [139] (voir la partie suivante). Il est composé d'un terme de potentiel d'échange et de corrélation ainsi que d'un terme représentant la différence d'énergie cinétique entre le système réel et le système fictif sans corrélation électronique.

Comme pour la méthode HF, il est alors possible d'obtenir des équations mono-électroniques pour ce problème, traduisibles en une équation matricielle de type Roothan avec cette fois-ci l'opérateur de KS F^{KS} :

$$F^{KS}C = SCE. \tag{2.26}$$

Cette équation doit également être résolue en cycles SCF successifs puisque l'opérateur KS dépend lui-même des fonctions d'onde mono-électroniques.[133, 138]
La DFT compte parmi les théories les plus importantes de la seconde moitié du XXème siècle, tant par le nombre de résultats apportés que par la diversité des domaines où elle a mené à des avancées significatives.[140]

2.3.3 Types de bases pour les orbitales

Même si le choix du type de bases d'orbitales pour exprimer les fonctions d'ondes mono-électroniques ne doit pas, en théorie, changer les résultats du calcul DFT, les méthodes en ondes planes (OP) et celles en orbitales localisées - souvent de type Gaussienne (GTO pour Gaussian-type orbital en anglais) - ont leurs spécificités. Deux disciplines, deux communautés, deux cultures : historiquement les physiciens utilisent des OP et les chimistes des GTO, même si la frontière se fait de moins en moins nette aujourd'hui. Les OP permettent un calcul plus facile des forces et les GTO une détermination plus simple des configurations électroniques. Les calculs en OP sont plus rapides du fait de leur expression mathématique, même si ce gain est en partie annulé par le grand nombre de bases nécessaires. En outre, les calculs avec la méthode HF sont plus longs qu'avec les GTO. Les bases en OP sont aussi exemptées d'erreur BSSE (pour "Basis Set Superposition Error", voir partie Correction des énergies de formation). Les GTO sont des bases locales et ne demandent pas nécessairement de rendre le système périodique, ce qui facilite le calcul des systèmes finis comme les molécules. En revanche, les systèmes métalliques sont plus difficiles à décrire avec ce type de bases localisées.[141, 132] En pratique cependant, ce choix dépend des objectifs de l'étude, de la disponibilité des logiciels et du savoir-faire de l'équipe dans laquelle est mené le projet.

2.3.4 Les fonctionnelles

La DFT est une théorie censée donner un résultat exact, mais en pratique, la fonctionnelle d'échange-corrélation (XC) résulte toujours de diverses approximations. Le développement de fonctionnelles XC est l'objet de nombreuses recherches dans le but d'offrir une description aussi précise que possible de certaines espèces chimiques particulières, mais également d'être adaptée à l'étude de systèmes physico-chimiques différents.[139] En effet, les énergies ne peuvent être comparées que si elles sont obtenues avec la même fonctionnelle XC. Ces fonctionnelles se distinguent par leur caractère local, semi-local ou non-local et par leur caractère empirique ou non empirique avec les avantages et inconvénients associés. Le caractère local ne permet pas la prise en compte des interactions de longues portées, mais sont rapides en temps de calcul. Les fonctionnelles avec différents paramètres empiriques vont souvent permettre une bonne description d'un système particulier, mais mener à de larges erreurs pour d'autres systèmes. Les fonctionnelles s'inscrivent dans l'échelle de Jacob, qui ordonne les fonctionnelles en fonction de leur complexité et en conséquence du temps de calcul nécessaire à leur utilisation. Nous en donnons ici un aperçu synthétique. La fonctionnelle la plus simple est la LDA (pour "Local Density Approximation") qui se place dans l'approximation du gaz parfait et considère qu'en chaque point la densité est celle d'un gaz uniforme d'électrons avec la densité à ce point. Les limites de cette description ont poussé au développement de fonctionnelles semi-locales prenant en compte des gradients de densité : les fonctionnelles GGA (pour "Generalized Gradient Approximation"). Les plus connues sont la fonctionnelle développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)[142] et celle développée par Becke, Lee, Yang et Parr (BLYP)[143, 144]. Ensuite, des fonctionnelles hybrides ont été mises au point, partant des GGA et incluant un certain pourcentage d'échange exact Hartree-Fock (c'est le cas de la fonctionnelle PBE0[145]) et de LDA (comme pour la fonctionnelle B3LYP). Cet ajout permet de corriger en partie l'erreur d'auto-interaction ("self-interaction error" en anglais) qui est systématique dans les calculs GGA. Puis, les fonctionnelles hybrides à portées différenciées ont vu le jour, telles que celle de Heyd, Scuseria, Ernzerhof (HSE06) basée sur la PBE0.[146] Elles incluent également un taux d'échange exact mais uniquement pour les plus courtes distances entre électrons suivant une méthode utilisant la fonction erreur. Enfin, des fonctionnelles totalement non locales ont fait leur apparition.[139]

Le choix de la fonctionnelle dépend donc de l'objectif de l'étude et des propriétés visées.

2.3.5 Optimisation géométrique

L'optimisation géométrique consiste en la minimisation de l'énergie totale du système par déplacement de ses positions atomiques. Différentes méthodes existent, mais les étapes restent les mêmes : un point initial dans la carte de potentiel (à N dimensions pour un système à N degrés de liberté), une direction (ou ligne) de minimisation, puis différents pas dans différentes directions.[132] Il existe différentes méthodes de minimisation dans une direction donnée et également différentes méthodes pour choisir la nouvelle direction au pas d'après. Pour ce second point, la méthode la plus simple consiste à calculer les gradients au point initial et à minimiser l'énergie totale dans cette direction, puis à répéter ces deux étapes à chaque pas. Cette méthode n'est cependant pas la plus optimale, car elle ne prend pas en compte les étapes de minimisation précédentes. La méthode dite des "gradients conjugués" améliore ce principe en modulant la nouvelle direction de recherche par la direction de l'étape précédente en fonction du rapport des gradients à cette étape et à la précédente. Il existe également des méthodes dites quasi-Newton qui utilisent une approximation de l'inverse du Hessien, réévaluée à chaque étape. Si le Hessien n'était pas aussi coûteux à calculer, alors il permettrait d'atteindre plus directement le minimum.[132] Il faut noter que lors d'une telle minimisation, rien ne permet de garantir que le minimum global a été atteint et non un minimum local. Il est donc nécessaire de vérifier la structure obtenue avec les données expérimentales disponibles quelle que soit la méthode de minimisation employée et éventuellement de tester différents points de départ.

2.3.6 Calcul des défauts

Les calculs des défauts et leur étude thermodynamique nécessitent un traitement particulier. Dans le cadre de l'étude des défauts intrinsèques, il est d'usage de chercher à étudier ces défauts dans la limite diluée car leurs concentrations sont généralement faibles. Pour des systèmes dont la maille primitive contient peu d'atomes, introduire un défaut correspondrait en réalité à étudier un autre composé. En effet, la méthode de calcul des cristaux de la DFT

reproduit périodiquement à l'infini la maille de départ dans les trois directions de l'espace pour simuler un système infini sans bord. En introduisant un défaut dans la maille initiale, on ne crée donc pas un défaut isolé dans un système parfait par ailleurs, mais un solide infini au sein duquel les défauts forment un réseau ordonné. Le défaut introduit va donc interagir avec ses images périodiquement répétées, ces interactions pouvant influer sur l'énergie de formation. Une façon de remédier à cet artefact est de réaliser les calculs avec des super-mailles $n \times m \times p$ comme mailles initiales, c'est-à-dire que la maille primitive/conventionnelle est répétée n fois selon l'axe x, m fois selon l'axe y et p fois selon l'axe z. D'autres méthodes existent telles que l'utilisation de "clusters" pour les calculs ou l'approche avec des fonctions de Green.[111]

Ensuite, l'obtention des énergies de formation des défauts demande des calculs supplémentaires en post-traitement des calculs d'énergie totale. En premier lieu, le maximum de la bande de valence (VBM pour Valence Band Maximum en anglais) doit être évalué comme origine du niveau de Fermi. Comme introduire un défaut se traduit par un changement de référence pour le potentiel du calcul, une correction doit être appliquée à la valeur du VBM. Ensuite, comme nous l'avons vu, l'interaction entre un défaut et ses images doit être corrigée. Nous n'avons pris en compte ici que l'interaction électrostatique entre ces charge-images, qui ne vaut donc que pour les défauts chargés. La correction de l'interaction élastique, plus complexe à calculer, n'a pas été implémentée ici.[147] De même, la correction du remplissage de bandes artificiellement dispersives à cause du réseau de défauts obtenu n'a pas été déterminée, ajoutant une incertitude sur les résultats de l'ordre de $0,1$ eV.[148] Enfin, une correction due à l'utilisation de bases finies pour les calculs a été incluse.

Maximum de la bande de valence

Le maximum de la bande de valence peut être déduit d'une mesure expérimentale du potentiel d'ionisation.[148, 149] Côté calcul, la détermination de cette valeur est intrinsèquement liée à la question de la largeur de la bande interdite.[111] Une des méthodes les plus précises aujourd'hui pour déterminer simultanément ces deux grandeurs est le calcul GW d'énergie de quasiparticules.[150] Avec les fonctionnelles hybrides, la technique généralement employée est de changer le taux d'échange exact pour retrouver la valeur expérimentale

de la bande interdite et de réaliser l'étude complète avec le taux ainsi obtenu.[137]

Alignement du potentiel

A chaque fois que le système calculé est modifié, que ce soit par l'introduction d'un défaut ou d'une charge partielle, le potentiel de référence du calcul est changé, ce qui nécessite une correction sur l'énergie d'excès, ou sur le VBM de manière équivalente. Ce décalage du potentiel de référence peut se mesurer avec la différence de potentiel électrostatique moyen entre les deux systèmes. La correction dans l'énergie de formation du défaut D de charge q au sens de Kröger-Vink prend alors la forme :[151]

$$\Delta E_{AP}(D,q) = q(\overline{V(D,q)} - \overline{V(bulk)}) = q\Delta V(D,q). \tag{2.27}$$

Cependant, le potentiel électrostatique moyen peut être défini de différentes manières et doit être calculé en prenant certaines précautions : comme le défaut modifie lui-même le potentiel électrostatique, la mesure de cette quantité doit se faire "loin" du défaut. Pour éviter cette difficulté, Yao et Fu ont proposé une autre méthode qui utilise un niveau électronique de cœur censé être insensible par écrantage à la présence d'un défaut ou d'une charge partielle supplémentaire.[152] Le décalage de ce niveau entre le système parfait et le système avec défaut doit donc correspondre au changement de potentiel de référence pour le calcul.

La correction charge-images

Plusieurs méthodes existent pour corriger les énergies de formation de défaut de l'interaction électrostatique entre un défaut et ses images.[153] Certaines la corrigent conjointement à la correction de l'alignement du potentiel, le terme décrit dans le paragraphe précédent n'étant alors plus nécessaire. La méthode peut-être la plus intuitive est celle de Makov-Payne qui part de l'énergie de Madelung et qui quantifie l'interaction entre charges distribuées sur un réseau. Lany et Zunger [151] ont montré comment simplifier l'expression de ce terme avec un facteur de forme et la constante diélectrique relative. D'autres méthodes, comme celle de Kumagai et Oba [154], qui présente une extension de la méthode de Freysoldt, Neugebaueret et Van de Walle,[155] sont basées sur le calcul du tenseur diélectrique et du potentiel électrostatique moyen.

Erreur de superposition des jeux de bases d'orbitales

L'erreur liée aux bases d'orbitales se divise en deux aspects, le premier provoquant le second. Le premier vient du fait que des bases incomplètes entraînent nécessairement des erreurs car l'absence de toutes les orbitales va limiter la précision de la structure de bande. Le second concerne les enthalpies de formation. Si on considère un élément A et un élément B formant un composé AB, les électrons de l'élément A peuvent occuper des orbitales de l'élément B pour minimiser l'énergie et réciproquement. La finitude des bases fait que l'énergie de l'atome A isolé dans les bases des orbitales vides du complexe AB et son énergie dans les orbitales vides de sa phase de référence P^A sont différentes. Des bases complètes infinies (tout comme le temps de calcul !) résoudraient ce problème. En revanche, corriger ce problème précis ne suffirait pas à résoudre totalement l'imprécision due aux bases d'orbitales finies. C'est pourquoi inclure cette correction ne rapproche pas nécessairement les enthalpies de formation de leurs valeurs expérimentales. Cette seconde erreur, appelée BSSE en anglais (Basis Set Superposition Error), est dérivée de la "counterpoise theory", dont le but est d'évaluer précisément les énergies d'interaction dans les complexes moléculaires ou cristallins.[156] Ce problème est dû à la localisation des bases d'orbitales localisées et ne concerne donc pas les bases d'ondes planes.[141]

2.4 Méthodologie des calculs

Dans cette partie, les choix réalisés pour l'étude de BiCuSeO sont exposés. Des explications et discussions supplémentaires sont proposées dans les chapitres de résultats. Les calculs ont été réalisés avec le logiciel CRYSTAL17 [157] et en utilisant la DFT. Ce code exprime les orbitales cristallines par combinaisons linéaires d'orbitales localisées de types Gaussiennes pour résoudre les équations de Kohn-Sham à 0 K. Pour l'optimisation géométrique des systèmes, nous avons choisi une méthode quasi-Newton utilisant l'algorithme BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno),[158, 159, 160, 161, 162] telle qu'implémentée dans CRYSTAL17.

2.4.1 Choix de la fonctionnelle

Comme expliqué dans la partie précédente, le choix de la fonctionnelle dépend des composés chimiques considérés et de la visée de l'étude. Le choix a été fait ici de considérer des fonctionnelles semi-empiriques permettant une large gamme d'applications pour décrire au mieux les différents composés impliqués dans ce type d'étude. La famille de fonctionnelles basée sur la PBE a été considérée. Des études ont montré que les fonctionnelles hybrides présentent généralement une meilleure description des systèmes semi-conducteurs thermoélectriques en termes de structures géométrique et électronique, en termes d'enthalpies de formation [163] et plus généralement en termes énergétiques.[133] Ces fonctionnelles hybrides ont également montré leur efficacité en termes de calcul de propriétés de transport.[164] Les fonctionnelles hybrides PBE0 et HSE06 ont donc été choisies pour mener cette étude, permettant une comparaison entre ces deux niveaux de description. Le système BiCuSeO parfait (comprendre sans défaut) a été calculé en PBE0 et en HSE06 avec pour unique contrainte son groupe d'espace. Par la suite, les différents calculs avec défauts ont été réalisés en PBE0 en fixant les paramètres de mailles à ceux optimisés pour le système parfait, donc en maintenant un volume constant. La convergence géométrique ne concerne alors que les coordonnées variables des positions atomiques. Une fois les structures électronique et géométrique avec défauts obtenues en PBE0, les positions atomiques ont été converties aux paramètres de maille optimisés en HSE06 et cette nouvelle géométrie a été utilisée en point de départ pour le calcul des défauts en HSE06. De la même façon, le volume a été maintenu constant, mais pas les positions atomiques. Cette méthode permet d'avoir, en plus des calculs en PBE0, ceux en HSE06 à un coût réduit comparé au calcul direct avec cette fonctionnelle depuis les paramètres expérimentaux. Pour les agréments de la lecture, les résultats obtenus avec la fonctionnelle HSE06 sont mis en avant dans la suite du texte et comparés ensuite à ceux obtenus en PBE0 lorsque des différences significatives apparaissent. Les résultats similaires en PBE0 sont disponibles en annexe. Ces calculs ont été réalisés sans terme correctif de dispersion (interactions de type Van der Waals) et sans couplage spin-orbite (SOC en anglais pour Spin-Orbit Coupling), choix discutés au chapitre 3.

2.4.2 Le choix des bases d'orbitales

Le jeu de bases d'orbitales utilisé pour les calculs comprend des bases avec des pseudo-potentiels pour décrire les électrons de cœurs des éléments Bi et Se et des bases complètes dites "tout-électron" pour les éléments Cu et O. Les bases utilisées sont les suivantes : ECP60MFD*s4411p411d411* pour le bismuth,[165] *86-4111d41* pour le cuivre [166] et *8-411d1* pour l'oxygène.[167] Pour le sélénium, une base d'orbitales atomiques double *zeta* (soit deux fonctions de base par orbitales atomiques [136]) a été développée depuis la base originale HAYWLCs3p3 :[168]

234 4

HAYWLC

0 0 3 2.0 1.0

1.033 -0.9057420

0.6521 0.981512

0.1660 0.792275

0 0 1 0.0 1.0

1.3291 1.0

0 2 3 4.0 1.0

2.366 -0.0655770

0.3833 0.576067

0.1186 0.538292

0 2 1 0.0 1.0

0.3884 1.0

Les coefficients des orbitales externes s et p ont été optimisés avec les jeux de bases d'orbitales des autres atomes pour le système BiCuSeO parfait avec la fonctionnelle d'échange-corrélation HSE06. (Cette même base d'orbitales a été également optimisée avec la PBE0 et utilisée pour les calculs avec cette fonctionnelle). Enfin, ces bases d'orbitales ont été remplies de façon à avoir tous les sites neutres comme point de départ du calcul.

2.4.3 Les paramètres de calcul

Les paramètres de calcul suivants ont été choisis après une étude de convergence menée avec la fonctionnelle PBE0, visant un compromis entre précision et temps de calcul. La précision est estimée lorsque la convergence des paramètres physiques, structurels ou électroniques, est atteinte en regard d'un des paramètres de calcul. Ceci est illustré figure 2.4 où la largeur de la bande interdite, le paramètre de maille c, la position variable de l'atome Bi selon l'axe z et le temps de calcul correspondant sont tracés en fonction des critères de troncature des intégrales de recouvrement. On voit le temps de calcul augmenter fortement, ce qui restreint l'augmentation de ces paramètres. Une convergence de l'énergie totale en fonction de chacun des paramètres d'au moins $0,01$ eV est toutefois garantie. Les critères de troncature des intégrales coulombiennes ont été fixés à 10^{-10} et ceux des intégrales d'échange à 10^{-12} et 10^{-24}, ce qui signifie que les différents recouvrements lors de ces calculs doivent être supérieurs à ces valeurs minimales pour être pris en compte. Le pavage de l'espace réciproque s'effectue sur une grille de type Monkhorst-Pack.[169] La densité de points se choisit en donnant un nombre de points k de l'espace réciproque à calculer dans chaque direction dans la zone irréductible de Brillouin. Les calculs en maille simple pour le système parfait ont été menés avec un pavage de $12\times12\times12$, qui assure la convergence des paramètres physiques. Pour les calculs en supermaille $n\times n\times n$, le pavage a été réduit à $(12/n)\times(12/n)\times(12/n)$ car l'augmentation du volume de la maille dans l'espace réel entraîne à l'inverse une réduction du volume de la maille correspondante dans l'espace réciproque. Pour le calcul du niveau de Fermi, une grille dite de Gilat reliée à la grille Monkhorst-Pack est utilisée.[170] Pour le pavage de cette grille, le nombre de points choisi était le même que celui pour la grille Monkhorst-Pack ($12\times12\times12$) dans le cas du système parfait mais le double de points dans chacune des directions ($(24/n)\times(24/n)\times(24/n)$) dans les cas des systèmes avec défauts, dans lesquels de possibles comportements métalliques nécessitent un pavage plus fin proche du niveau de Fermi.

Enfin, les critères de convergence choisis pour l'optimisation géométrique sont des forces inférieures à $0,00045$ Ha.Bohr^{-1} avec une moyenne quadratique (RMS) inférieure à $0,0003$ Ha.Bohr^{-1} ainsi que des déplacements inférieurs à $0,0018$ Bohr avec une moyenne quadratique inférieure à $0,0012$ Bohr.

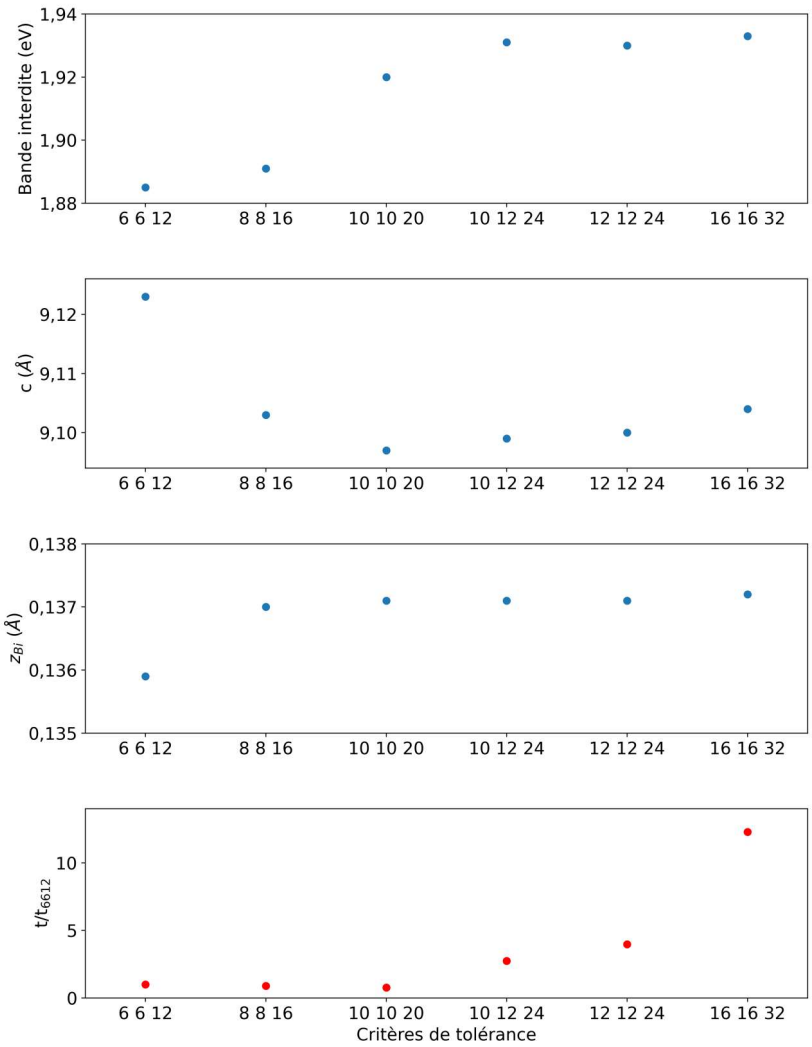


FIGURE 2.4 – Convergence de différentes propriétés physiques avec les critères de précision sur le calcul des intégrales (mot clé TOLINTEG dans CRYSTAL17) et temps de calcul associé rapporté à celui du calcul de plus basse précision. Les trois chiffres p q r correspondent respectivement aux critères de troncature des intégrales Coulombiennes (10^{-p}) et à ceux des intégrales d'échange (10^{-q} et 10^{-r}).

2.4.4 Calculs avec polarisation en spin

Pour les systèmes avec défauts, les calculs ont été réalisés avec et sans la polarisation en spin. Les calculs sans le degré de liberté de spin sont équivalents à imposer le spin de chaque atome et le spin total à zéro. Pour des calculs à 0 K, la configuration de spin doit être imposée initialement, une brisure de symétrie partant d'un spin total nul ne pouvant avoir lieu. Avec CRYSTAL, il s'agit plus exactement de fixer la différence entre le nombre de

spins de type α et le nombre de spins de type β. Les configurations de spin testées dépendent de la parité du nombre d'électrons dans le système ce qui dépend donc du type de défaut considéré et de sa charge. Si le nombre d'électrons est pair (respectivement impair), le spin total doit être pair (respectivement impair). Pour les systèmes au nombre d'électrons pair, les calculs ont été refaits avec une différence de types de spin fixée à 2 et pour les systèmes au nombre d'électrons impair, avec une différence de types de spin fixée à 1. Seuls les cas avec trois charges ajoutées (pour les états chargés de degré trois) et une parité impaire d'électrons ont également été calculés avec un spin total de 3. Par exemple, si l'on considère la lacune d'oxygène à l'état neutre, le nombre total d'électrons dans le système est pair. Nous avons comparé les énergies totales du système avec un spin total fixé à 2 et le système sans le degré de liberté du spin (ce qui correspond à un spin total fixé à 0). La configuration la plus stable retenue pour le calcul d'énergie de formation du défaut est celle dont le calcul conduit à l'énergie totale la plus basse. Pour la lacune d'oxygène avec l'état de charge +1, le nombre total d'électrons est impair et nous avons donc conservé le système avec un spin total de 1.

2.4.5 Calculs des défauts en supermaille

Pour des systèmes comme BiCuSeO dont la maille primitive contient deux motifs, soit huit atomes, la formation d'un défaut sur un site correspond à une concentration de 50%. La méthode choisie pour étudier la limite diluée est celle des supermailles. Nous avons d'abord réalisé une étude avec des supermailles $2 \times 2 \times 2$, ce qui correspond à doubler la maille initiale dans les trois directions de l'espace. La supermaille initiale compte alors 64 atomes (16 atomes par éléments), ce qui correspond à une concentration de $6,25\%$ lorsqu'un défaut est introduit. Puis, pour les défauts identifiés comme dominants, soit avec des énergies de formation bien plus basses que celles des autres défauts, les calculs ont été refaits avec une supermaille $3 \times 3 \times 3$, qui correspond à 216 atomes et à une concentration de défauts de $1,85\%$. Des études ont montré la difficulté à faire converger les énergies de formation de défaut en augmentant la taille des supermailles.[153] En outre, les temps de calculs augmentent fortement avec le nombre d'atomes dans la maille de travail, ceci posant d'autant plus problème pour des calculs avec des fonctionnelles hybrides qui sont déjà coûteuses numériquement (des informations sur les temps de calculs sont disponibles en annexe tableau 6.2). Des

corrections supplémentaires pour tenir compte de l'interaction entre un défaut et ses images sont donc nécessaires et sont présentées ci-dessous.
Les lacunes sont modélisées en retirant l'atome sur le site visé, à savoir son noyau et ses orbitales. De même, pour les substitutions d'un atome B par un atome A (A_B), le noyau et les orbitales de l'atome B sont remplacées par ceux de l'atome A.

2.4.6 Corrections pour les énergies de formation de défaut

Maximum de la bande de valence

La détermination du VBM est liée à celle de la bande interdite et requiert donc une détermination précise de cette dernière. Comme nous l'avons déjà noté, la méthode communément utilisée avec les fonctionnelles hybrides est de changer le taux d'échange exact jusqu'à retrouver la valeur expérimentale de la bande interdite et utiliser ce taux pour l'étude des défauts. Cependant, le taux HF originel de 25% des fonctionnelles choisies revêt un caractère universel [171] et il a donc été décidé de garder ce taux pour cette étude. Comme il est communément reconnu que l'imprécision sur le VBM peut mener à des erreurs non seulement quantitatives, mais également qualitatives,[150] la méthode choisie ici est intermédiaire : le VBM retenu pour l'étude thermodynamique est celui calculé avec la fonctionnelle HSE06 (respectivement PBE0) avec un taux d'échange exact diminué à 13% (respectivement 9%), pour lequel la largeur de la bande interdite est celle mesurée expérimentalement, bien que le reste de l'étude soit en HSE06 (respectivement PBE0) avec le taux d'origine de 25%. Cette optimisation du taux est faite à structure géométrique constante avec les paramètres obtenus avec les calculs des fonctionnelles d'origine. La technique employée pour obtenir le VBM dans les conditions de calcul qui viennent d'être décrites est présentée ci-dessous.
Le maximum de la bande de valence (ϵ_{VBM}) doit se déterminer indépendamment de toute référence d'énergie. Pour cela, Lany et Zunger [151] partent du théorème de Janak :

$$\epsilon_{VBM} = \frac{\mathrm{d}E(n_{VBM})}{\mathrm{d}n_{VBM}}, \tag{2.28}$$

avec n_{VBM} le facteur d'occupation de la bande occupée de plus haute énergie et ϵ_{VBM} sa valeur propre. Par définition de la dérivation, cela peut être ré-écrit avec N le nombre total d'électrons dans le système comme :

$$\epsilon_{VBM} = \lim_{N\to\infty} [E_{tot}(N) - E_{tot}(N-1)], \tag{2.29}$$

car avec $N-1$ électrons, n_{VBM} passe de 1 à 0. Cette formule invite à augmenter la taille du système, donc à augmenter la taille des supermailles, et à faire la différence en énergie du système neutre et du système avec un trou introduit, jusqu'à convergence de ϵ_{VBM}. Cependant, cette méthode est coûteuse en temps de calcul et Lany et Zunger proposent d'utiliser une autre forme de l'équation (2.29) :

$$\epsilon_{VBM} = \lim_{q\to 0} \frac{E_{tot}(0) - E_{tot}(q)}{q}, \tag{2.30}$$

avec q une charge partielle positive introduite dans le système. Dans les deux cas, il s'agit de comparer l'énergie d'une charge de plus en plus diluée dans le système avec l'énergie du système parfait. Cette seconde méthode est moins coûteuse en temps de calculs, mais pose une autre difficulté : l'introduction de charges partielles dans le système nécessite d'augmenter les paramètres du calcul des intégrales pour plus de précision sur le calcul des charges. En pratique, il n'a pas été possible de réduire la charge partielle positive plus bas que $0,001$. C'est donc avec cette valeur qu'a été déterminée l'énergie du VBM. Elle est de 12,17 eV en PBE0 et de 11,82 eV en HSE06. L'incertitude sur ces valeurs est inférieure à $0,01$ eV comme illustrée avec les calculs en HSE06 avec un taux d'échange exact de 13% figure 2.5. Notons que cette méthode est également utilisable pour déterminer le minimum de la bande de conduction (CBM pour "Conduction Band Minimum" en anglais), cette fois-ci en ajoutant une charge partielle négative.

Alignement du potentiel

Pour cette étude, la méthode de Yao et Fu a été retenue. La bande d'énergie issue du niveau 1s de l'atome de cuivre a été choisie pour déterminer cette correction, car il s'agit du niveau le plus profond en énergie (noté ϵ_1) et qu'il n'est pas hybridé (ce qui le rendrait

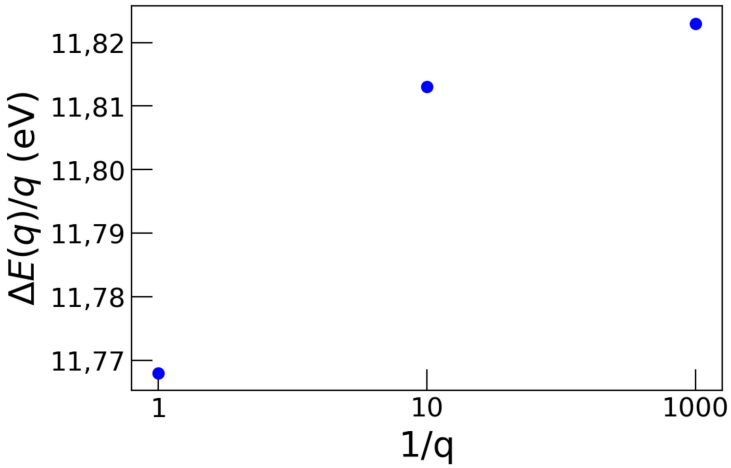


FIGURE 2.5 – Convergence du taux de variation de l'énergie totale avec la charge partielle introduite positive q par rapport au système neutre ($\Delta E(q)/q$) dans le système parfait BiCuSeO calculé avec la fonctionnelle HSE06 pour évaluer l'énergie du VBM à partir du théorème de Janak.

dispersif). Plus précisément, la valeur choisie est la moyenne des valeurs propres issues des orbitales 1s de chacun des atomes de cuivre du système (sauf celui supplémentaire dans le cas des substitutions Cu_{Bi} et Cu_{Se} et de l'interstitiel Cu_i) à l'origine de l'espace réciproque. Pour le système parfait, toutes les orbitales 1s ont la même valeur propre dans une direction donnée. Pour le système avec défaut comme pour le système parfait, la différence entre les valeurs propres d'une direction à une autre pour un atome de cuivre donné est toujours inférieure à la précision visée dans notre étude de $0,01$ eV (voir plus haut). La correction s'évalue alors par la formule :

$$\Delta E_{AP}(D,q) = q(\epsilon_1(D,q) - \epsilon_1(bulk)) = q\Delta V(D,q), \tag{2.31}$$

avec q l'état de charge du défaut.

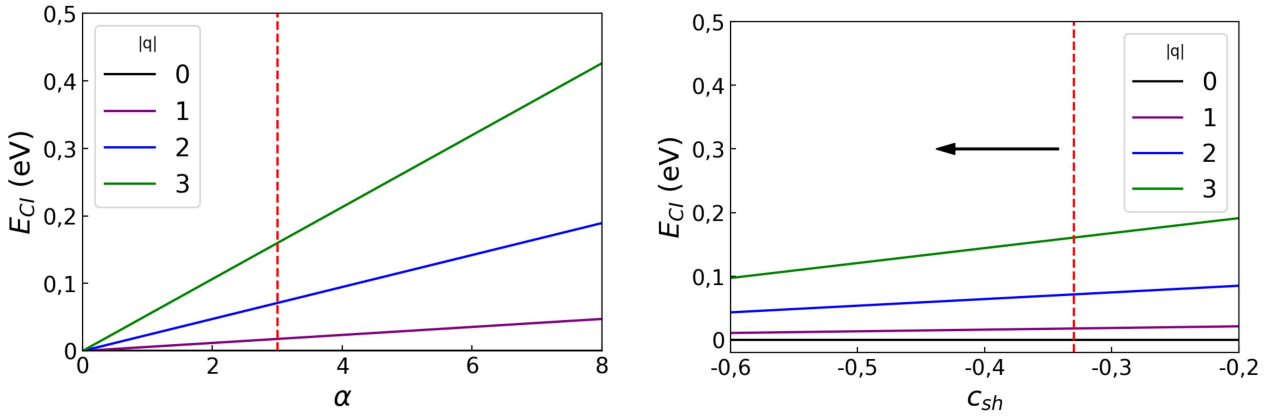
L'ordre de grandeur obtenu pour cette correction pour les calculs avec supermaille $3 \times 3 \times 3$ varie entre $0,01$ eV et $0,1$ eV en fonction du défaut étudié et de son état de charge.

La correction charge-images

La méthode choisie ici est celle de Lany et Zunger :[151]

$$\Delta E_{CI} = [1 + c_{sh}(1 - \epsilon_r^{-1})]\frac{q^2 \alpha_M}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r L}. \tag{2.32}$$

Dans cette expression, c_{sh} est un facteur de forme, ϵ_r est la constante diélectrique relative à ϵ_0 la constante diélectrique statique du vide, α_M est la constante de Madelung et $L = \Omega^{1/3}$ est une linéarisation du volume Ω de la supermaille de calcul. c_{sh} vaut approximativement $-1/3$ et n'a pas été calculé plus précisément ici.[172] ϵ_r vaut $78,4$ pour le composé BiCuSeO.[173] La constante de Madelung a été estimée à 3 à l'aide du code EUGEN.[174] En prenant le volume de la maille mesuré expérimentalement, soit 135,98 Å^3, ces différentes valeurs numériques mènent à une correction de formules : $E_{CI} = 0,02q^2$ eV en supermaille 2×2×2 et $E_{CI} = 0,01q^2$ eV en supermaille 3×3×3. La figure 2.6 donne une idée de l'incertitude sur cette correction en fonction des paramètres qui n'ont pas pu être déterminés avec précision. Comme ce terme est proportionnel au carré de la charge du défaut, l'incertitude est d'autant plus grande que l'état de charge augmente en valeur absolue. Le facteur de forme devrait être plus faible que la valeur standard retenue du fait de l'anisotropie de la maille de BiCuSeO, ce qui tend à diminuer encore la valeur de cette correction. La constante de Madelung apparaît plus critique que le facteur de forme. En effet, une erreur de 50% sur sa valeur mènerait à une erreur sur la correction de 50% (soit environ $0,08$ eV de différence) pour seulement 25% (soit environ $0,04$ eV de différence) dans le cas d'une erreur du même taux sur le facteur de forme.



(a) α_M (b) c_{sh}

Figure 2.6 – Variation de la correction des interactions charge-images en fonction des paramètres α_M et c_{sh} qui n'ont pas pu être déterminés avec précision. La valeur retenue est marquée par la ligne verticale rouge. L'anisotropie de BiCuSeO devrait mener à des valeurs de c_{sh} plus négatives que sa valeur pour les systèmes cubiques.

Erreur de superposition des jeux de bases d'orbitales

Dans notre étude, cette erreur doit être corrigée dans le calcul des énergies de formation des défauts et pour les calculs d'enthalpies de formation des différents composés. Cette correction s'applique pour chaque atome A de phase de référence P^A du composé M formé (que ce soit le composé d'étude, le composé d'étude avec un défaut ou une phase compétitive) et prend la forme totale pour le composé M :

$$E_{BSSE}(M) = \sum_{A \in M} (E^M(A) - E^{P^A}(A)). \tag{2.33}$$

$E^M(A)$ est l'énergie résultant de la stabilisation des électrons de l'atome A dans les orbitales de cet atome et les orbitales vides des autres atomes du composé M et $E^{P^A}(A)$ est l'énergie résultant de la stabilisation des électrons de l'atome A dans les orbitales de cet atome et les orbitales vides des autres atomes (ou "atomes-images" du fait la périodicité) de sa phase de référence P^A.

Pour évaluer ces termes, le mot-clé ATOMBSSE du code CRYSTAL17 a été utilisé. Il permet de calculer l'énergie d'un atome avec les orbitales vides de ses N plus proches voisins dans une sphère de rayon R centrée sur cet atome. Ces deux paramètres doivent être augmentés jusqu'à ce que la différence d'énergie totale obtenue soit inférieure à la précision choisie pour l'étude, ici de $0,01$ eV, tout comme ceux de la session 2.4.3. De plus, les charges des atomes voisins fantômes (uniquement présents via les orbitales des atomes en question) les plus éloignés de l'atome central doivent s'annuler. Ces calculs sont sensibles au point de départ et demandent donc de fixer la configuration de spin des électrons de l'atome considéré avec le mot-clé SPINLOCK. Une méthode encore plus précise aurait été de calculer cette correction à chaque pas de l'optimisation géométrique, mais cette méthode est coûteuse en temps de calculs et n'est disponible que pour certains types de bases d'orbitales dans CRYSTAL17.[175] L'ordre de grandeur de la correction obtenue pour les phases sans défaut intervenant dans cette étude est de $0,1$ eV. Pour les calculs de défauts avec supermaille $3 \times 3 \times 3$, la moyenne de ces corrections est de $0,8$ eV. Ceci mène à une correction moyenne sur l'énergie de formation des défauts de $0,3$ eV.

Regard sur la partie Méthodologie des calculs : Malgré le haut degré de description généralement imputé à la fonctionnelle HSE06, la correction des différents artefacts de calcul et les grandeurs déterminées en post-traitement pour l'étude thermodynamique contiennent différentes incertitudes qui n'ont pas pu toutes être levées. Les résultats présentés dans cette étude sont donc à considérer comme semi-quantitatifs.

2.5 Théorie du transport électronique de Boltzmann

Le transport électronique dans les semi-conducteurs peut être décrit avec l'équation de transport de Boltzmann (BTE en anglais pour "Boltzmann Transport Equation").[16] Elle décrit les évolutions de la fonction de distribution électronique $f(\vec{r},\vec{p},t)$ donnant la probabilité d'occupation à l'instant t et à la position $\vec{r}$ d'un état de moment $\vec{p}$. Cette méthode semi-classique considère les électrons comme des particules dont les trajectoires sont décrites par la loi de Newton et dont les collisions nécessitent une description quantique. À l'équilibre, la fonction de distribution est la fonction de Fermi-Dirac :

$$f_0(\vec{r},\vec{p}) = \frac{1}{1+\exp\left(-\frac{E(\vec{p})-\varepsilon_{F,eq}}{k_B T}\right)}, \tag{2.34}$$

avec $E(\vec{p})$ l'énergie de l'état de moment $\vec{p}$, $\varepsilon_{F,eq}$ le niveau de Fermi (thermodynamique), k_B la constante de Boltzmann et T la température. Les variations de cette probabilité en fonction du temps dépendent de la vitesse $\vec{v}$ des électrons, des forces $\vec{F}$ qui s'exercent éventuellement sur eux (tels que des champs électriques ou magnétiques), des collisions qui peuvent avoir lieu entre eux, avec des défauts ou avec des phonons du réseau ($\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collisions}$) et enfin des générations de porteurs de charge ou de leur recombinaison sur un défaut par exemple ($s(\vec{r},\vec{p},t)$). La BTE se comprend alors comme une équation de conservation (ou de continuité) pour la fonction de distribution $f(\vec{r},\vec{p},t)$ et s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}.\nabla_{\vec{r}} f + \vec{F}.\nabla_{\vec{p}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collisions} + s(\vec{r},\vec{p},t). \tag{2.35}$$

Cette équation a certaines conditions de validité concernant le système étudié : il doit contenir un très grand nombre de particules pour justifier du traitement statistique, une faible densité

volumique de particules pour permettre de négliger les corrélations entre elles, une variation spatiale douce des potentiels devant la longueur d'onde de De Broglie des particules et un libre parcours moyen élevé devant cette longueur d'onde.[16]
Le terme de collision est le plus compliqué à exprimer et dépend lui-même de la fonction de distribution :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collisions} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{entrant} - \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{sortant} = \sum_{\vec{p'}} f(\vec{p'})[1-f(\vec{p})]S(\vec{p'},\vec{p}) - \sum_{\vec{p'}} f(\vec{p})[1-f(\vec{p'})]S(\vec{p},\vec{p'}), \tag{2.36}$$

avec $S(\vec{p},\vec{p'})$ le taux de transition de l'état $\vec{p}$ à l'état $\vec{p'}$. Ce taux de transition s'obtient lui-même avec la règle d'or de Fermi en considérant un potentiel de diffusion pour décrire les phénomènes de diffusion à l'œuvre dans le système considéré. L'approximation généralement utilisée pour traiter ce terme est celle du temps de relaxation (RTA pour Relaxation Time Approximation en anglais). La première hypothèse est que la fonction de distribution peut s'écrire comme la somme de deux termes, l'un symétrique (f_S) et l'autre antisymétrique (f_A) faible devant le premier :

$$f(\vec{r},\vec{p},t) = f_S(\vec{r},\vec{p},t) + f_A(\vec{r},\vec{p},t) \text{ avec } f_S >> f_A. \tag{2.37}$$

À l'équilibre $f_S = f_0$ et $f_A = 0$. Hors équilibre avec des champs faibles, il peut être considéré que f_S conserve la même forme que l'équation (2.34) mais avec le niveau de Fermi remplacé par le potentiel chimique électronique $\mu_e(\vec{r},t)$ et avec une température $T(\vec{r},t)$ qui dépend également de la position et du temps :

$$f(\vec{r},\vec{p},t) = \frac{1}{1+\exp\left(-\frac{E(\vec{p})-\mu_e(\vec{r},t)}{k_B T(\vec{r},t)}\right)}. \tag{2.38}$$

Cette hypothèse de champs faible permet également de conserver $\left(\frac{\partial f_S}{\partial t}\right)_{collisions} = 0$ hors équilibre. On peut alors supposer la forme suivante pour la partie antisymétrique :

$$\left(\frac{\partial f_A}{\partial t}\right)_{collisions} = -\frac{f_A(\vec{r},\vec{p},t)}{\tau_f(\vec{r},\vec{p},t)}, \tag{2.39}$$

en introduisant τ_f le temps de relaxation de la fonction de distribution.[5] On obtient finalement que dans l'équation (2.35) :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collisions} = -\frac{f_A}{\tau_f}. \tag{2.40}$$

Cette approximation n'est valide que pour les champs faibles pour lesquels la température électronique est considérée comme étant la même que celle du réseau atomique. En outre, elle se limite aux mécanismes de diffusion isotropes ou élastiques. Dans le cas isotrope, on peut montrer que le temps de relaxation est alors égal au temps caractéristique de diffusion électronique, dont l'inverse est le taux de diffusion :

$$\frac{1}{\tau(\vec{p})} = \sum_{\vec{p'}} S(\vec{p},\vec{p'})[1 - f(\vec{p'})]. \tag{2.41}$$

En injectant l'équation (2.40) de la RTA dans la BTE (équation (2.35)) puis en définissant les courants électriques par

$$J_e = \frac{-q}{\Omega} \sum_{\vec{p}} \vec{v} f_A(\vec{p}) \tag{2.42}$$

et le flux de chaleur par

$$J_Q = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{p}} (E(\vec{p}) - \mu_e)\vec{v} f_A(\vec{p}), \tag{2.43}$$

avec Ω un volume d'intégration, il est possible de retrouver les relations phénoménologiques observées par Onsager entre les courants électronique et thermique et les forces motrices agissant sur le système :[16]

$$\begin{pmatrix} J_e \\ J_Q \end{pmatrix} = L \begin{pmatrix} \nabla_r \mu_e / q \\ \nabla_r (1/T) \end{pmatrix}, \tag{2.44}$$

avec L la matrice des coefficients du transport. Ces coefficients peuvent ensuite être obtenus en appliquant les définitions suivantes : la conductivité électrique est le ratio du courant électrique (issu du gradient du potentiel chimique électronique dans (2.44)) avec le champ électrique lorsque le gradient thermique s'annule, la conductivité thermique est le ratio du flux de chaleur avec le gradient thermique lorsque le courant électrique s'annule et le coefficient Seebeck est le ratio du champ électrique et du gradient thermique lorsque le courant électrique s'annule. [5]

Pour exprimer ces coefficients, on introduit la TDF (pour Transport Distribution Function en anglais) Ξ sous la forme tensorielle suivante :[157]

$$\Xi_{ab}(E) = \sum_{\vec{k}} \frac{1}{N_{\vec{k}}} \frac{1}{V} \sum_{i,j} \tau_f(E,i,j,\vec{k}) v^a_{i,\vec{k}} . v^b_{j,\vec{k}} \delta(E - E_{i,\vec{k}}), \tag{2.45}$$

avec Ξ_{ab} la composante ab ($a = x,y,z$; $b = x,y,z$) de la TDF, $\tau_f(E,i,j,\vec{k})$ le temps de relaxation, $N_{\vec{k}}$ le nombre de vecteurs $\vec{k}$ dans la zone irréductible de Brillouin et $v^{a/b}_{i,\vec{k}}$ la composante selon l'axe a/b de la vitesse de la bande i au vecteur $\vec{k}$. Il est alors possible de donner en fonction de la TDF l'expression tensorielle de la conductivité électrique :

$$\sigma_{ab} = e^2 \int dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \Xi_{ab}(E), \tag{2.46}$$

celle du produit de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck :

$$(\sigma S)_{ab} = \frac{e}{T} \int dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) (E - \mu_e) \Xi_{ab}(E) \tag{2.47}$$

et celle de la conductivité thermique électronique :

$$\kappa^e_{ab} = \frac{1}{T} \int dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) (E - \mu_e)^2 \Xi_{ab}(E), \tag{2.48}$$

avec e la charge élémentaire de l'électron, T la température, μ_e le potentiel chimique électronique et f_0 la fonction de Fermi-Dirac.[157]

2.6 Méthodologie transport

L'étude du transport dans BiCuSeO a été réalisée dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation *constant* (CRTA pour l'acronyme anglais) avec l'outil BOLTZTRA de CRYSTAL17. Cet outil permet d'obtenir les paramètres du transport électronique en fonction du niveau de Fermi et de la température avec l'approximation RBA (pour Rigid Band Approximation en anglais) : la structure de bandes reste inchangée lorsqu'on varie la température ou le niveau de Fermi par dopage. Des informations supplémentaires sont nécessaires en

entrée. La finesse du pavage de la première zone irréductible de Brillouin (le nombre de vecteurs de l'espace réciproque utilisés pour le calcul de propriété) et la gamme d'énergie à considérer pour le calcul de la TDF doivent être choisis pour garantir une précision suffisante des résultats, tandis que la gamme de température à explorer (dans la RBA) et avec quel pas et la gamme de potentiel chimique électronique à parcourir (en RBA également) et avec quel pas dépendent des objectifs de l'étude.

Pour la précision de l'étude d'abord, le pavage de l'espace réciproque a été augmenté jusqu'à stabilisation des résultats et disparition d'oscillations artificielles de certaines propriétés pour les températures les plus faibles de la gamme d'applications. Pour la gamme d'énergie dans le calcul de la TDF, il a été nécessaire de l'étendre au-delà de la gamme de potentiel chimique électronique d'intérêt jusqu'à ce que les résultats n'en dépendent plus.

La gamme de température d'intérêt pour BiCuSeO est [600-1000]K du point de vue de ses applications potentielles, mais nous avons également considéré ses propriétés à 300 K. Pour le potentiel chimique électronique, la gamme à considérer dépend du niveau de Fermi déterminé dans le calcul SCF et de la taille de la bande interdite qui sont dépendants du système considéré et changent donc si un défaut est introduit dans le système. La gamme d'intérêt s'étale d'1 eV en dessous du VBM jusqu'à 1 eV au-dessus du CBM au vu des concentrations de porteurs mesurées dans la littérature.

Pour cette étude, nous avons utilisé la structure électronique obtenue avec la fonctionnelle HSE06 avec un taux d'échange exact de 13% permettant de retrouver la valeur du gap expérimental. La différence entre la structure de bandes obtenue avec cette fonctionnelle et celle obtenue avec la fonctionnelle HSE06 originale avec un taux d'échange exact de 25% est faible proche des bords de bandes et plus marquée loin des bords de bandes, en particulier dans la bande de valence (voir figure 2.7 dans laquelle les bandes sont ajustées de sorte que les VBM et les CBM des deux calculs coïncident). Cependant, les résultats sont qualitativement similaires et les différences obtenues sont considérées comme provenant davantage de la réduction de la bande interdite (de $1,27$ eV à 25% jusqu'à $0,8$ eV à 13%) que de ces différences de dispersion (comme discuté plus en détail dans les annexes section 6.2.2), ce qui justifie ce choix.

Pour le calcul de transport, les paramètres finalement retenus sont un pavage de 48×48×48,

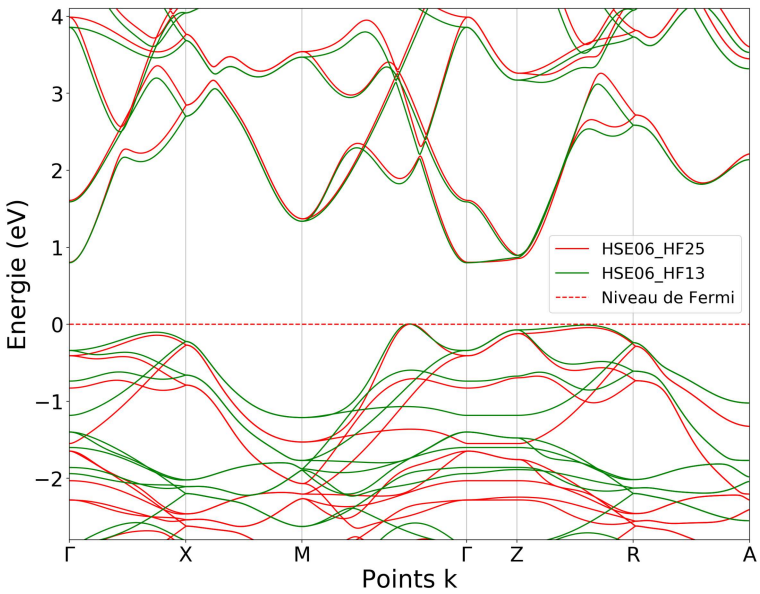


FIGURE 2.7 – Différence entre les structures de bandes de BiCuSeO avec respectivement 25% (HSE06_HF25) et 13% (HSE06_HF13) d'échange exact dans la fonctionnelle HSE06. Les bandes sont ajustées de sorte à ce que les VBM et les CBM des deux calculs coïncident.

un intervalle de niveau de Fermi de $[-4,08\,;-0,75]$ eV pour un niveau de Fermi donné par le calcul CRYSTAL de $-3,08$ eV et une largeur de gap de $0,80$ eV, un intervalle de potentiel chimique électronique de [-7 ; 2] eV pour le calcul de la TDF, une gamme de température de [300 ; 1000] K et un temps de relaxation constant τ_0 de 10 fs, qui est une valeur usuelle. Cependant, pour les grandeurs caractéristiques du transport qui dépendent de l'amplitude de τ, les valeurs exposées sont rapportées à τ_0, soit σ/τ_0, $\rho.\tau_0$ et κ/τ_0.

Deuxième partie

Résultats

Chapitre 3

Le composé parfait

Dans un premier temps, les différentes propriétés obtenues pour le système parfait (comprendre sans défaut) BiCuSeO sont présentées. Les résultats sont comparés avec ceux disponibles dans la littérature, issus de travaux numériques ou expérimentaux. Dans un second temps, les conditions de stabilité thermodynamique de BiCuSeO sont établies en suivant la méthode décrite dans le chapitre 2.

3.1 Propriétés structurelles et électroniques

	$a = b$ (Å)	% er.	c (Å)	% er.	z_{Bi} (Å)	% er.	z_{Se} (Å)	% er.	Gap* (eV)	% er.
Exp (4 K)	3,909		8,899		0,141		0,323		0,8	
PBE0	3,948	+1,0	9,097	+2,2	0,137	-2,8	0,322	-0,2	1,89	+137
HSE06	3,952	+1,1	9,107	+2,3	0,137	-2,8	0,323	-0,2	1,27	+59

Tableau 3.1 – Paramètres de maille, positions atomiques relatives selon l'axe z des atomes Bi et Se et bande interdite mesurés expérimentalement à 4 K [173] (* excepté le gap qui l'est à température ambiante [15]) et calculés avec les fonctionnelles PBE0 et HSE06, avec le pourcentage d'erreur des valeurs calculées par rapport aux mesures expérimentales (% er.).

Les paramètres de la maille tétragonale, les positions atomiques relatives libres du groupe d'espace *P4/nmm* et les valeurs de bande interdite obtenus avec les fonctionnelles PBE0[145] et HSE06[146] sont donnés dans le tableau 3.1. Les deux fonctionnelles mènent à des résultats similaires pour les paramètres géométriques, avec 0,1% d'écart sur les paramètres a et c et 0,3% sur z_{Bi} et z_{Se} entre les deux. On peut noter que la correspondance de la position relative du sélénium z_{Se} calculée avec celle obtenue expérimentalement est excellente, elle l'est moins pour la position relative du bismuth et les paramètres de mailles. Si les écarts ne sont pas

très grands pour ces derniers, ils peuvent cependant avoir des conséquences sur la relaxation des défauts et introduisent donc une incertitude sur leur énergie de formation. La bande interdite électronique est surestimée par les calculs, ce qui est une erreur systématique des fonctionnelles hybrides pour les composés à largeur de gap faible ou modérée pour laquelle différentes méthodes ont été développées pour y pallier,[111] une d'entre-elles consistant à diminuer le taux d'échange exact Hartree-Fock des fonctionnelles hybrides.[137] Cependant, le taux de 25% intégré par défaut n'est pas simplement une paramétrisation empirique [139, 171] et il semble alors justifié de garder ce taux pour décrire aux mieux l'ensemble des composés qui interviennent dans l'étude thermodynamique que nous avons menée d'une part, et permettre la comparaison avec d'autres études utilisant les fonctionnelles PBE0 ou HSE06 d'autre part. Pour les calculs de défaut dans les composés à gap moyen comme BiCuSeO, la bande interdite doit être suffisamment large pour que la formation éventuelle de niveaux électroniques suite à l'ajout de défauts ne vienne pas artificiellement fermer cette bande interdite, ce qui est garanti ici. En revanche, pour l'étude thermodynamique des défauts, déterminer précisément la valeur de la bande interdite est nécessaire afin d'obtenir la valeur correcte de E_{VBM}, qui intervient dans le calcul de l'énergie de formation des défauts (équation 2.7). Ainsi, comme présenté section 2.4.6, cette quantité a été évaluée avec un taux d'échange exact de 9% et de 13%, respectivement en PBE0 et en HSE06, conduisant à des valeurs de E_{VBM} de $12,17$ eV et $11,82$ eV au lieu de $12,40$ eV et $11,68$ eV avec un taux de 25%.

Les charges de Mulliken obtenues dans le système parfait sont présentées tableau 3.2 avec

Élément	Charge	Modèle ionique
Bi	+1,45	+3
Cu	+0,26	+1
Se	-0,58	-2
O	-1,13	-2

Tableau 3.2 – Charges des différents ions dans le composé sans défaut BiCuSeO calculées avec la fonctionnelle HSE06.

celles du modèle ionique. Les différences importantes montrent que ce modèle s'applique mal à BiCuSeO, particulièrement pour les éléments cuivre et sélénium. Ceci traduit le caractère plutôt iono-covalent des couches $[Cu_2Se_2]$ ainsi que le caractère plutôt ionique des couches $[Bi_2O_2]$, laissant apparaître des charges réduites de moitié par rapport au modèle

ionique. Cela montre également un transfert de charge des couches cationiques [Bi_2O_2] vers les couches anioniques [Cu_2Se_2].

Les remarques énoncées à partir de l'étude des charges de Mulliken sont confirmées par

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Recouvrement Mulliken
Bi	O	2,34	-0,060
	Se	3,27	0,057
Cu	Se	2,55	0,116
	Cu	2,79	0,045

Tableau 3.3 – Recouvrements des populations électroniques des différents atomes suivant une analyse de Mulliken dans le composé parfait BiCuSeO calculés avec la fonctionnelle HSE06.

l'étude du recouvrement des nuages électroniques des atomes premiers-voisins. Cette étude est présentée dans le tableau 3.3 et suit la méthode de Mulliken telle qu'elle est disponible dans CRYSTAL17.[157] On obtient bien un recouvrement plus important entre les atomes Cu et Se qu'entre les atomes Bi et O. On observe également un recouvrement non négligeable entre les atomes Bi et Se, ce qui confirme le caractère également iono-covalent des liaisons entre les couches [Bi_2O_2] et [Cu_2Se_2]. Les résultats présentés pour les charges et les recouvrements sont cohérents avec ceux déjà présentés dans la référence [176] obtenus avec la fonctionnelle B3LYP, excepté pour le recouvrement entre les atomes de Bi et O pour lequel une valeur de $0,002$ est obtenue au lieu de $-0,06$ obtenue dans notre étude. Cette différence est due à un effet des bases d'orbitales utilisées, différentes entre les deux études. En effet, un calcul effectué avec les bases d'orbitales de ces travaux et avec la fonctionnelle B3LYP mène à une valeur de $-0,042$. Le signe négatif indique un caractère anti-liant pour la liaison entre les atomes Bi et O. Ces analyses permettent également de conclure que l'interaction entre les couches ne peut pas être considérée comme majoritairement de type Van der Waals car le recouvrement entre les atomes Bi et Se est non négligeable d'une part, et les couches ne sont pas neutres d'autre part (on obtient $[Bi_2O_2]^{+0,64}$ et $[Cu_2Se_2]^{-0,64}$). BiCuSeO se distingue ici du composé thermoélectrique en couche de référence Bi_2Te_3.[32] En effet, ce composé possède des couches de séquence interne [Te-Bi-Te-Bi-Te]. Ces couches sont neutres et les liaisons atomiques sont décrites comme étant de type iono-covalentes au sein des couches et de type Van der Waals entre les couches.[177] Ainsi, l'ajout d'une correction de dispersion D3 telle que disponible dans CRYSTAL17[157, 178] n'a pas été considérée ici, car elle représente

un coût supplémentaire en terme de temps de calcul.[179]

Dernier niveau de description de la répartition des charges dans le système que l'on considère, les cartes de différence d'isodensités électroniques entre le système BiCuSeO parfait et ses atomes isolés ont été tracées figure 3.1. Le plan représenté est une coupe parallèle à l'axe z (en horizontal sur la figure) en $x = 0$. Ces cartes montrent une certaine délocalisation des charges entre les atomes et en particulier entre les couches. En outre, le transfert de charge est plus important dans les couches $[Bi_2O_2]$, ce qui confirme le caractère plus ionique de cette couche.

On note enfin que la nature iono-covalente de ce composé explique la faible correction charge-image, qui quantifie l'interaction électrostatique entre les défauts reproduits périodiquement par la méthode de calcul. La structure de bandes et la DOS sont présentées figure

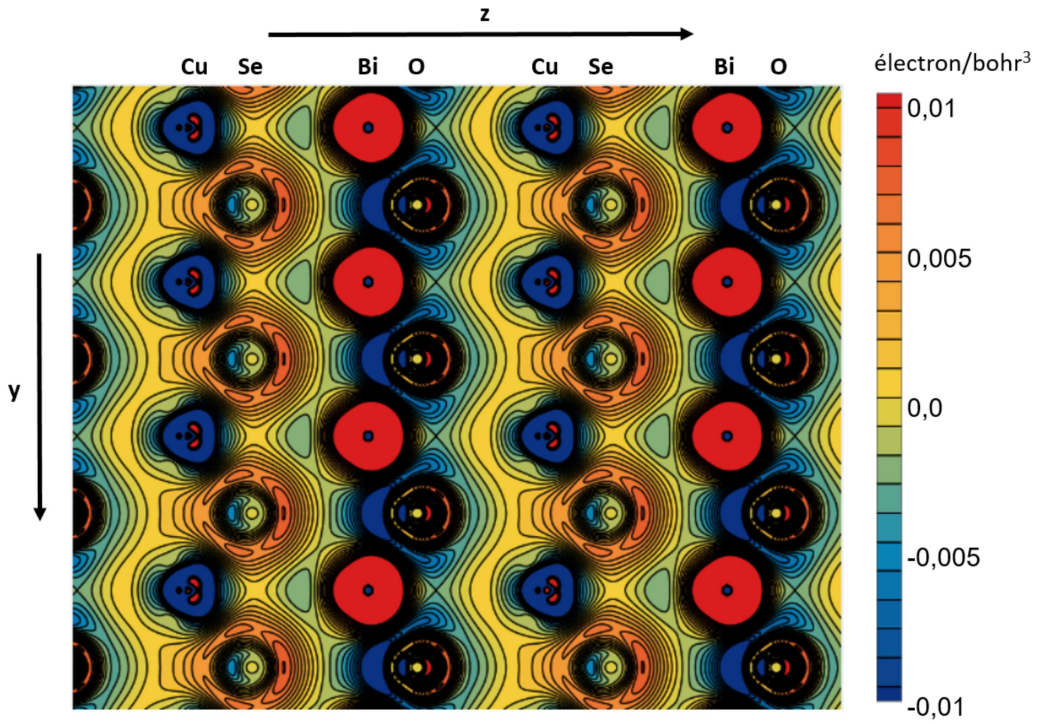


FIGURE 3.1 – Carte de différence de densité électronique de BiCuSeO parfait et des densités électroniques des atomes obtenue avec la fonctionnelle HSE06. Coupe parallèle à l'axe z en $x = 0$.

3.2. La zone de Brillouin du groupe d'espace de BiCuSeO *P4/nmm* est également représentée figure 3.3. Dans les conditions de calcul choisies, la structure électronique correspond bien à celles disponibles dans la littérature obtenues avec la fonctionnelle HSE06.[180] La structure de bandes est celle d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, multi-vallée pour la bande de valence avec le VBM situé entre les points Γ et M de l'espace réciproque et le CBM

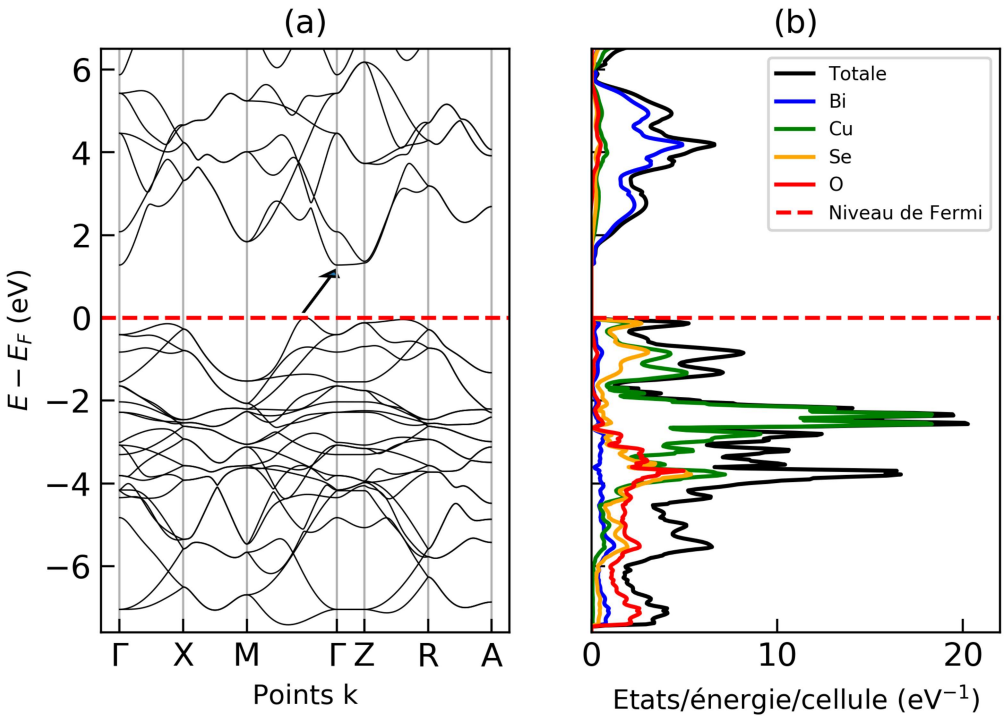


FIGURE 3.2 – Structure électronique de BiCuSeO : diagramme de bandes (a) et densité d'états électroniques (b) obtenus avec la fonctionnelle HSE06. L'énergie est donnée relativement au niveau de Fermi (E_F), au sens du niveau d'énergie maximum occupé par les électrons.

situé au point Γ. Il s'agit en outre d'un semi-conducteur multi-bandes, car plusieurs bandes peuvent contribuer à la conduction proche du niveau de Fermi E_F.[1] Ces bandes présentent des dispersions assez différentes qualifiables de "légères" et de "lourdes", en référence à la masse effective des électrons (m^*) qui les peuplent, dans le modèle de description parabolique des bandes :

$$E(k) = E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \text{ avec } \frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2}. \tag{3.1}$$

La présence de ces deux types de bande contribue aux bonnes propriétés thermoélectriques de ce composé. Les bandes "légères" entraînent une bonne conductivité électrique du fait de la relation entre la mobilité électronique et la masse effective dans le modèle de Drude, $\mu = e\tau/m^*$ avec e la charge de l'électron et τ le temps caractéristique entre deux collisions pour un électron, tandis que les bandes "lourdes" favorisent le coefficient Seebeck.[181] La valeur de la bande interdite obtenue avec la fonctionnelle HSE06 est de 1,27 eV pour une valeur expérimentale de 0,80 eV.[15] Des études précédentes semblent indiquer que la prise en

1. Ici le niveau de Fermi dont il est question est le niveau d'énergie maximum occupé par les électrons dans le système à $T = 0$ K.

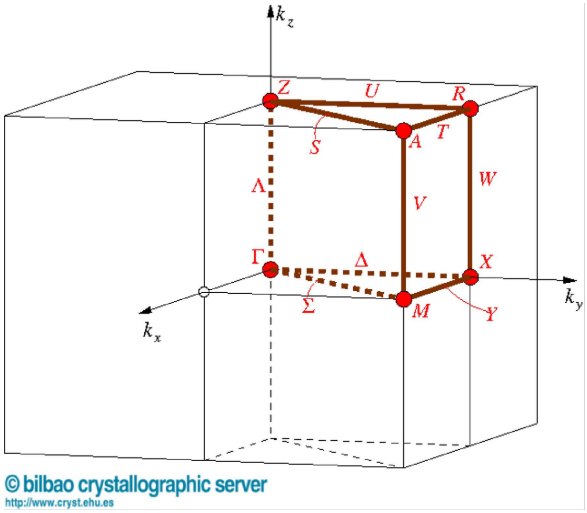


FIGURE 3.3 – Zone de Brillouin du groupe d'espace de BiCuSeO *P4/nmm*.

compte du SOC entraîne une réduction de la bande interdite dans BiCuSeO.[78, 180, 182] Ce phénomène s'observe en particulier pour la fonctionnelle HSE06, ce qui rapproche la valeur de la bande interdite de sa valeur expérimentale, accompagné d'un changement de position pour le CBM qui n'est plus au point Γ mais au point Z.[180, 182] Les conséquences de ces différences sur les calculs sont difficiles à évaluer. Ces différences sont toutefois relativement faibles et doivent également peu impacter la densité d'états. Le SOC n'étant pas implémenté dans CRYSTAL17, ce point n'a pas pu être vérifié.

La densité d'états électroniques totale montre une forte densité d'états près du VBM, ce qui s'explique par la structure multi-bande et par le caractère dispersif de certaines de ces bandes. La densité d'états est beaucoup plus faible au niveau du CBM. Les projections sur les états des différents atomes mettent en évidence le fait que ce sont les états issus des atomes de cuivre et de sélénium qui constituent majoritairement les bandes proches du VBM quand ce sont ceux du bismuth qui forment les bandes au CBM. Les bandes issues des états de l'oxygène apparaissent plus profondément dans la bande de valence et sont ainsi moins déterminantes dans les propriétés de conduction du système, pour lesquelles n'interviennent que les bandes dans un intervalle de quelques $k_B T$ de part et d'autre du niveau de Fermi thermodynamique. Dans la figure 3.4, les projections sont opérées sur certaines couches électroniques de valence de chacun des éléments. Le fait que l'on retrouve les mêmes densités d'états électroniques pour ces projections partielles que pour les projections totales sur les atomes montre que ce sont ces couches électroniques qui prédominent dans l'intervalle de densité d'états considéré. Ce sont donc les états 3d du cuivre et 4p du sélénium qui constituent les bandes proches

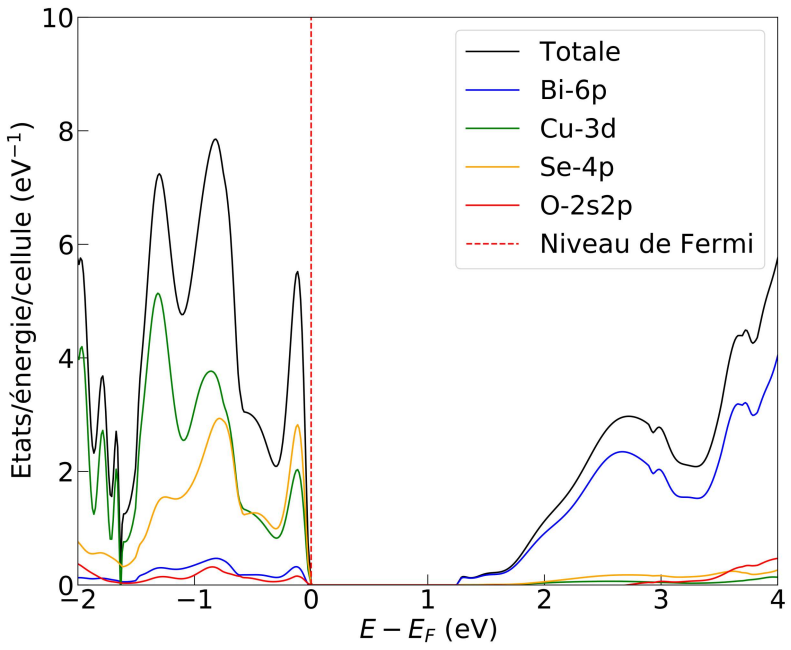


FIGURE 3.4 – Densités d'états électroniques totale et projetée sur certaines couches électroniques de valence des éléments, obtenues avec la fonctionnelle HSE06. L'énergie est donnée relativement au niveau de Fermi (E_F), au sens du niveau d'énergie maximum occupé par les électrons.

du VBM et les états 6p du bismuth qui forment les bandes proches du CBM. Comme le bismuth est un élément lourd qui, au niveau atomique du moins, nécessite de prendre en compte l'interaction spin-orbite, on peut formuler l'hypothèse que c'est parce que les bandes de conduction sont majoritairement issues des états du bismuth que leurs positions varient lorsque le SOC est pris en compte dans les calculs.

3.2 Stabilité thermodynamique

Comme présenté dans la section 2.2, le calcul des potentiels chimiques de référence des éléments intrinsèques et celui des enthalpies de formation d'un ensemble de phases possiblement compétitives à BiCuSeO durant la synthèse permettent de construire un diagramme de stabilité du composé BiCuSeO à T et $P(O_2)$ données. Les résultats des calculs sont présentés dans les tableaux 3.4 et 3.5. Les résultats d'enthalpies de formation calculées présentent une erreur absolue moyenne (MAE pour "Mean Absolute Error" en anglais) avec les mesures

expérimentales disponibles de 0,8 eV (si l'on considère l'échantillon suffisamment grand pour utiliser des outils statistiques). Comme expliqué dans la partie méthode, l'approche choisie est celle d'une étude systématique de tous les composés avec la même fonctionnelle et les mêmes paramètres de calcul que le composé d'étude. Bien que la fonctionnelle HSE06 se soit montrée capable de décrire correctement une large gamme de composés, la méthode employée ne permet pas une correspondance satisfaisante avec les valeurs expérimentales. La base de données OQMD [183, 184] présente des résultats également assez éloignés de l'expérience, avec toutefois une MAE de 0,5 eV donc légèrement meilleure que celle obtenue avec nos calculs. La méthodologie employée pour constituer cette base de données est toutefois totalement différente, les calculs étant réalisés en ondes planes avec la fonctionnelle PBE. Une approche visant à davantage de cohérence avec les mesures expérimentales est la méthode FERE (acronyme anglais de "fitted elemental-phase reference energies").[185, 186] Elle consiste à modifier les potentiels chimiques de référence des éléments du composé d'étude de façon à optimiser la correspondance entre valeurs théoriques et valeurs expérimentales des enthalpies de formation sur un jeu d'un grand nombre de composés suivant une méthode du moindre carré. Les corrections obtenues pour chaque élément peuvent ensuite être employées pour l'étude d'autres composés. Cependant, cette base de données n'est utilisable que pour des études menées avec la même fonctionnelle que celle utilisée pour la méthode FERE, c'est-à-dire PBE+U, et qui n'a pas encore été étendue à la fonctionnelle HSE06. Comme le type d'étude présenté dans cette thèse tend à se généraliser, la création d'une telle base de données pour la fonctionnelle HSE06 pourrait permettre d'améliorer la qualité des résultats dans le futur. Ces différentes phases ont été obtenues avec les mêmes paramètres de calcul que ceux choisis pour BiCuSeO par cohérence. Toutefois, la géométrie de la phase trigonale Bi_3Se_4 nécessite un pavage en 9×9×9 plutôt que 8×8×8 pour cibler les points de hautes symétries dans ce système cristallin.

Le diagramme de stabilité de BiCuSeO a été tracé pour deux valeurs fixées de $\Delta\mu_O$: $-1,83$ eV correspondant à la limite basse (10^{-8} atm) et $-1,45$ eV correspondant à la limite haute (10^{-4} atm) de $P(O_2)$. Les diagrammes sont tracés en fonction de $\Delta\mu_{Bi}$ et $\Delta\mu_{Cu}$, laissant $\Delta\mu_{Se}$ en variable dépendante des autres $\Delta\mu_i$. Chaque ligne droite dans les figures 3.5a et

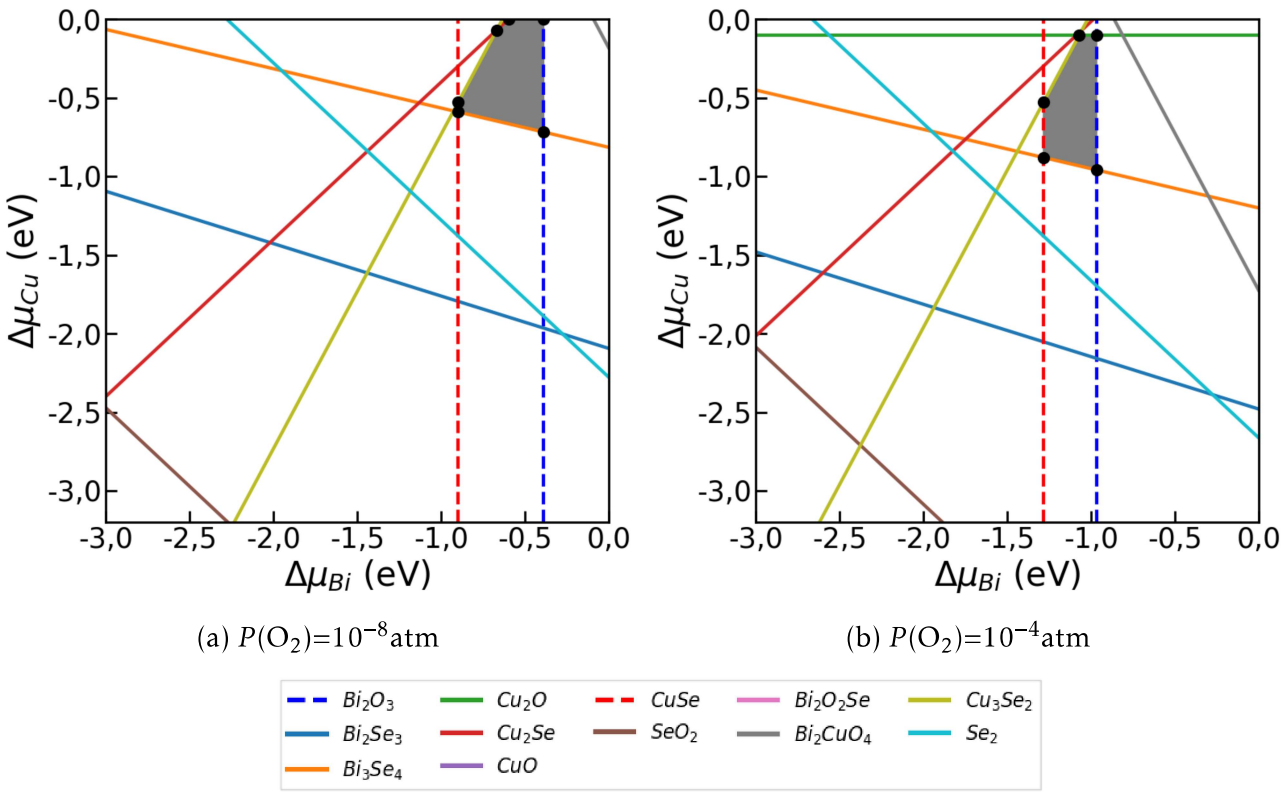
Élément	Phase de référence	μ^0_{calc} (eV)
Bi	Bi(s)	-5841,07
Cu	Cu(s)	-44631,94
Se	Se_2(g)	-250,74
O	O_2(g)	-2043,50

Tableau 3.4 – Potentiels chimiques de référence des quatre éléments constitutifs de BiCuSeO. Il s'agit de l'énergie totale par atome des phases de référence obtenues avec la fonctionnelle HSE06.

Composé	E_{calc} (eV)	$\Delta_f H_{calc}$ (eV)	$\Delta_f H_{\mathrm{OQMD}}$ (eV)	$\Delta_f H_{exp}$ (eV)
Bi_2O_3	-17818,90	-6,27	-7,37	-5,91
Bi_2Se_3	-12434,89	-0,55	-1,94	-1,46
Bi_3Se_4	-18531,99	-5,85	-2,22	-
Cu_2O	-91309,03	-1,65	-2,05	-1,77
Cu_2Se	-89516,29	-1,68	0,02	-0,68
CuO	-46676,39	-0,95	-1,61	-1,61
CuSe	-44884,06	-1,38	-0,27	-0,43
SeO_2	-4338,21	-0,47	-2,82	-2,34
Bi_2O_2Se	-16021,87	-2,00	-5,74	-
Bi_2CuO_4	-64495,58	-7,51	-8,98	-
Cu_3Se_2	-134400,58	-2,63	-0,72	-
BiCuSeO	-52771,34	-4,11	-3,34	-

Tableau 3.5 – Énergies totales calculées, E_{calc}, enthalpies de formations obtenues dans cette étude, $\Delta_f H_{calc}$, celles recensées dans la base de données OQMD[183, 184], $\Delta_f H_{\mathrm{OQMD}}$, et valeurs expérimentales à 298 K, $\Delta_f H_{exp}$, des phases identifiées comme possiblement compétitives à BiCuSeO pendant la synthèse. Tous les calculs présentés ont été effectués avec la fonctionnelle HSE06. Certaines valeurs expérimentales ne sont pas disponibles dans la littérature.

3.5b est une frontière entre le domaine de stabilité de BiCuSeO et celui d'une des phases sélectionnées, excepté la ligne correspondante à Se_2 qui marque la limite de co-stabilité entre BiCuSeO et Se_2(g), la phase de référence de l'atome de sélénium dans les conditions de synthèse. De même, les axes $\Delta\mu_{Bi} = 0$ et $\Delta\mu_{Cu} = 0$ correspondent respectivement aux limites au-delà desquelles Bi(s) et Cu(s) sont plus stables que BiCuSeO. Toutes réunies, ces limites font apparaître la zone de stabilité pour le composé BiCuSeO (en grisé sur les figures). Il est alors possible d'identifier les phases dont la zone de stabilité est directement limitée par celle de BiCuSeO et qui peuvent ainsi coexister avec BiCuSeO à l'équilibre thermodynamique. Pour les basses pressions partielles en dioxygène, il s'agit de Bi_2O_3(s), Bi_3Se_4(s), CuSe(s),

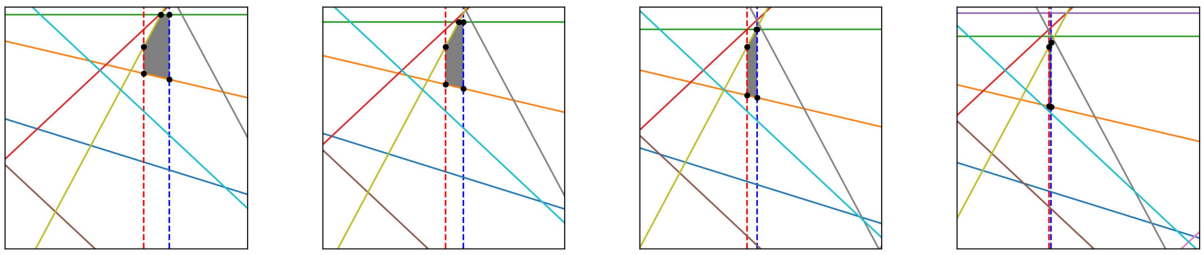


(a) $P(O_2)$=10^{-8}atm (b) $P(O_2)$=10^{-4}atm

FIGURE 3.5 – Diagramme de stabilité de BiCuSeO pour deux limites de pression partielle en dioxygène. Les enthalpies de formation des composés sont calculées avec la fonctionnelle HSE06.

Cu_3Se_2(s), Cu_2Se(s) et Cu(s). En revanche, des phases telles que Bi_2Se_3(s), par exemple, ne peuvent pas coexister avec BiCuSeO d'après ces résultats, car notamment Bi_3Se_4 serait formé à la place. Pour les plus hautes $P(O_2)$, les phases compétitives observées sont presque les mêmes. La phase Cu_2Se(s) n'est plus en frontière ainsi que Cu(s) qui est remplacé par Cu_2O(s), ce qui est cohérent avec le fait que le cuivre s'oxyde lorsque la pression partielle en dioxygène augmente. Notons cependant que Cu(s) devrait déjà être oxydé pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm et Cu_2O(s) devrait donc déjà être en compétition avec BiCuSeO au lieu de Cu(s). En fait, à cette $P(O_2)$, la frontière avec Cu_2O(s) n'est que $0,09$ eV au dessus de celle de Cu(s) et cette légère incohérence peut être liée au fait que nous avons choisi de faire cette étude avec les enthalpies de formation et non les enthalpies libres de formation des différents composés. Ceci n'a toutefois pas de conséquences sur le reste de l'étude.

L'oxydation du cuivre explique également la réduction de la surface du domaine de stabilité lorsque les diagrammes à basse et à haute $P(O_2)$ sont comparés, bien que la forme reste similaire. Ce résultat est cohérent avec les observations expérimentales, qui montrent que



(a) 10^{-4} atm (b) 10^{-2} atm (c) 10^{0} atm (d) 10^{2} atm

FIGURE 3.6 – Observation de la diminution de la zone de stabilité de BiCuSeO avec l'augmentation de la $P(O_2)$ à $T = 973$ K.

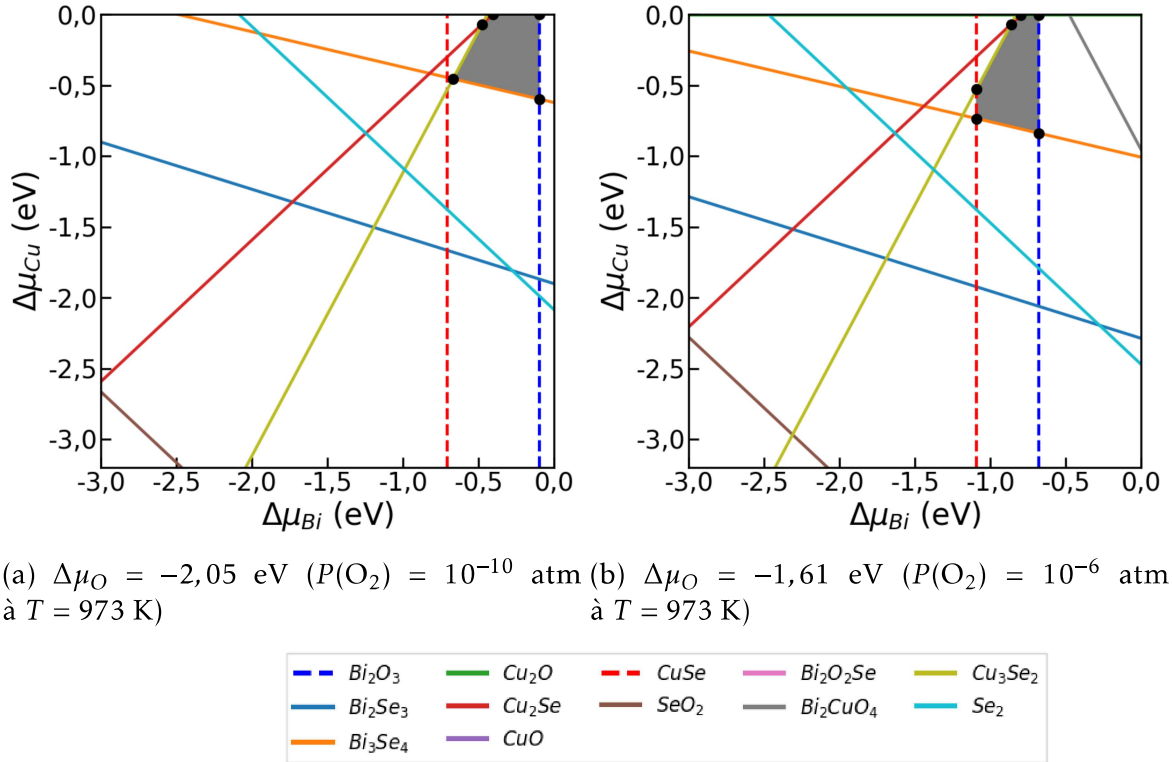
BiCuSeO n'est pas stable lorsqu'il est chauffé à l'air libre car il est alors sujet à une rapide oxydation.[187] Cela signifie que l'aire du domaine de stabilité va continuer à se réduire avec l'augmentation de la $P(O_2)$ jusqu'à ce que le domaine de stabilité disparaisse complètement. Le phénomène est illustré figure 3.6, dans laquelle on constate que nos calculs surestiment la stabilité de BiCuSeO puisqu'à $T = 973$ K et à $P(O_2) = 1$ atm, ce composé devrait être oxydé, et donc sa zone de stabilité avoir disparue. Cela a des conséquences techniques importantes pour l'utilisation potentielle de BiCuSeO dans des applications de convertisseur d'énergie, car il serait alors nécessaire de l'encapsuler ou de le placer dans des conditions d'atmosphère inerte pour la conception de générateurs thermoélectriques avec ce matériau.

Comme expliqué dans la partie "Méthodologie thermodynamique" (section 2.2), chaque point dans la zone de stabilité correspond à un état thermodynamique puisque tous les potentiels chimiques relatifs sont fixés. En particulier, les intersections entre les frontières de phases compétitives qui forment les sommets de la zone de stabilité sont des points d'intérêt, car facilement identifiables expérimentalement (deux phases coexistent avec BiCuSeO) et même contrôlables car l'ajout en excès de ces phases lors de la synthèse peut forcer leur coexistence avec BiCuSeO. Dans le prochain chapitre, les énergies de formation seront donc calculées pour ces limites triphasées. Les limites avec des valeurs basses en $\Delta\mu_{Bi}$ (respectivement $\Delta\mu_{Cu}$) sont dites pauvres en bismuth (respectivement en cuivre) et celles avec des valeurs proches de $\Delta\mu_{Bi} = 0$ (respectivement $\Delta\mu_{Cu} = 0$) sont dites riches en bismuth (respectivement en cuivre). Il est difficile de comparer nos résultats de stabilité avec ceux de Toriyama *et al.*[78] du fait de choix méthodologiques différents. Dans cette étude, nous fixons le potentiel chimique relatif de l'oxygène $\Delta\mu_O$ à une valeur calculée à partir de grandeurs thermodynamiques. Dans le

travail de Toriyama *et al.*, $\Delta\mu_O$ n'est pas fixé et l'étude de stabilité est menée avec les quatre potentiels chimiques relatifs, donc un domaine de stabilité en trois dimensions. Les points d'intérêts sont des limites quadriphasées pour lesquelles BiCuSeO coexiste avec trois phases compétitives. Pour la limite la plus riche en cuivre ils obtiennent Bi, Cu_2Se, Cu_2O comme phases compétitives et pour leur limite la plus pauvre en cuivre, les phases Se_2, Bi_2O_2Se et Bi_2O_3.[78] Dans les figures 3.7a et 3.7b, nous avons tracé les diagrammes de stabilité obtenus pour les potentiels chimiques relatifs de l'oxygène des limites riche en cuivre ($\Delta\mu_O = -2,05$ eV) et pauvre en cuivre ($\Delta\mu_O = -1,61$ eV) étudiées dans l'article de Toriyama *et al.*. Pour la limite riche en cuivre (figure 3.7a), on retrouve bien Cu_2Se comme phase compétitive mais pas Cu_2O, dont nous avons déjà discuté, ni Bi(s) la phase de référence du bismuth. Pour la limite pauvre en cuivre (figure 3.7b), on retrouve bien Bi_2O_3 mais on ne retrouve ni Se_2(g) la phase de référence du sélénium, ni Bi_2O_2Se, qui sont remplacées par Bi_3Se_4. On note donc certaines phases compétitives en commun avec les résultats de Toriyama *et al.* tandis que d'autres, d'après leurs résultats, ne peuvent pas coexister avec BiCuSeO.

Les diagrammes de stabilité réalisés à partir des calculs en PBE0 sont présentés figure 3.8. En basse pression partielle en dioxygène, on retrouve les mêmes phases compétitives qu'en HSE06, excepté le réservoir Cu(s), le nombre de limites triphasées étant ainsi réduit à cinq. Pour les hautes pressions partielles en dioxygène, on perd également le réservoir le plus riche en cuivre Cu_2O(s) en tant que phase compétitive. Ici, le domaine de stabilité est plus étroit que celui obtenue en HSE06 et la réduction de sa surface avec l'augmentation de la pression partielle en dioxygène est encore plus marquée.

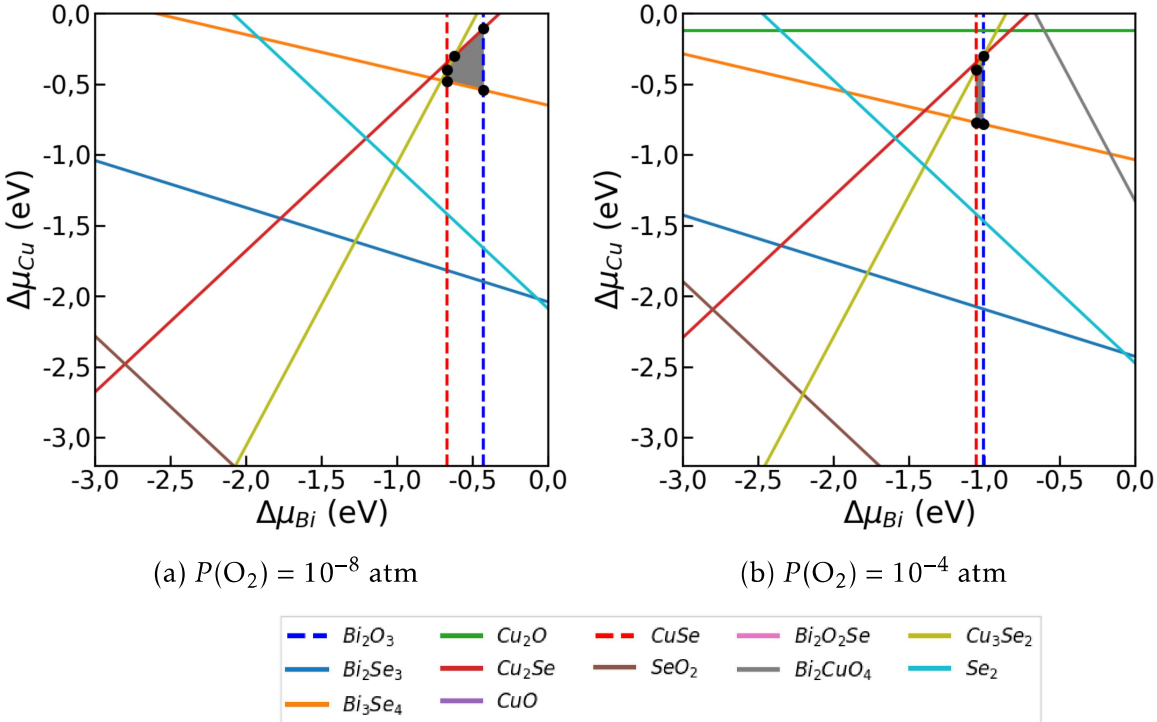
Pour continuer la comparaison avec les valeurs de la base de données OQMD, les diagrammes de stabilité pour BiCuSeO obtenus avec ce jeu de valeurs sont également présentés figure 3.9. Pour les basses $P(O_2)$, les mêmes phases compétitives sont retrouvées en limite de stabilité avec BiCuSeO, à part Bi_2Se_4 qui est remplacée par Se_2(g) et Bi_2O_2Se(s). Pour les hautes $P(O_2)$, le domaine de stabilité a presque complètement disparu et plusieurs phases compétitives disparaissent : il ne reste en limite de stabilité avec BiCuSeO que Bi_2O_3(s), Cu_2O(s) et Se_2(g). Pour ces données, Cu_2O(s) est bien obtenu en phase compétitive dès les basses $P(O_2)$ et les zones de stabilité sont décalées vers des valeurs plus basses en $\Delta\mu_{Bi}$, donc des conditions moins riches en bismuth. Globalement, les conditions de stabilité thermodynamique de



(a) $\Delta\mu_O = -2,05$ eV ($P(O_2) = 10^{-10}$ atm à $T = 973$ K)

(b) $\Delta\mu_O = -1,61$ eV ($P(O_2) = 10^{-6}$ atm à $T = 973$ K)

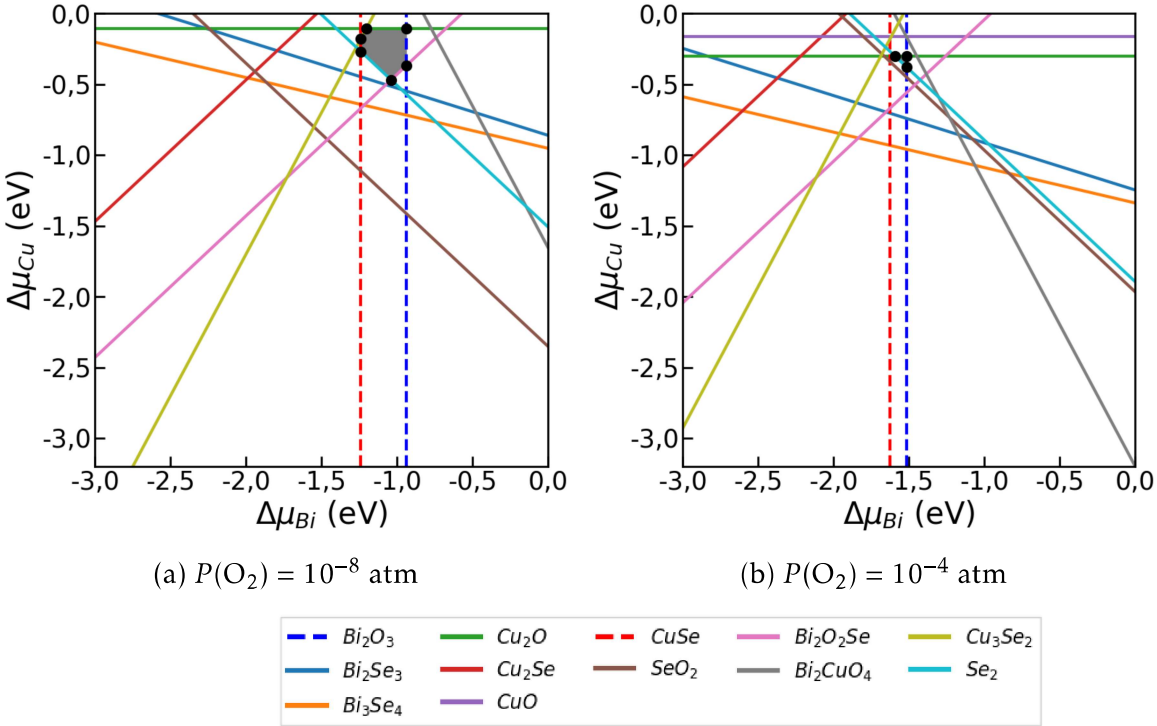
FIGURE 3.7 – Diagramme de stabilité de BiCuSeO pour deux potentiels chimiques relatifs d'oxygène correspondant à celui de la limite riche en cuivre ($\Delta\mu_O = -2,05$ eV) et celui de la limite pauvre en cuivre ($\Delta\mu_O = -1,61$ eV) dans l'article de Toriyama *et al.*.



(a) $P(O_2) = 10^{-8}$ atm

(b) $P(O_2) = 10^{-4}$ atm

FIGURE 3.8 – Diagramme de stabilité de BiCuSeO pour deux limites de pression partielle en dioxygène. Les enthalpies de formation des composés sont calculées avec la fonctionnelle PBE0.



(a) $P(O_2) = 10^{-8}$ atm (b) $P(O_2) = 10^{-4}$ atm

FIGURE 3.9 – Diagramme de stabilité de BiCuSeO pour deux limites de pression partielle en dioxygène. Les enthalpies de formation des composés sont issues de la base de données OQMD.[183, 184]

BiCuSeO restent proches de celles calculées ici, ce qui légitime la suite de l'étude malgré les écarts observés avec les observations expérimentales.

Chapitre 4

Thermodynamique des défauts intrinsèques

Dans ce chapitre, les résultats des calculs *ab initio* avec la fonctionnelle HSE06 des énergies de formation des défauts ponctuels intrinsèques dans BiCuSeO sont présentés, à la température de synthèse T_{synth} = 973 K. Le cas à basse pression partielle de dioxygène est d'abord étudié en détail. Pour chacune des limites triphasées identifiées dans les diagrammes de stabilité du chapitre 3 (figure 3.5), les énergies de formation des défauts ponctuels intrinsèques sélectionnés sont tracées en fonction du niveau de Fermi relatif. Puis, pour chacune des limites, le niveau de Fermi à l'équilibre thermodynamique est obtenu avec les concentrations de porteurs et les concentrations des différents défauts à l'équilibre. Les différences obtenues avec les plus hautes pressions partielles sont ensuite précisées. Dans ces différentes conditions, les défauts majoritaires dans le système sont identifiés et des conclusions sont tirées sur le choix de la limite thermodynamique à viser pour les synthèses expérimentales, en fonction du caractère type p ou n visé. Enfin, ces conclusions sont comparées à celles tirées des calculs avec la fonctionnelle PBE0.

4.1 Énergies de formation à $P(O_2) = 10^{-8}$ atm

Les énergies de formation présentées en premier lieu sont issues de calculs effectués en supermaille 2×2×2. Les défauts identifiés comme dominants sont ensuite calculés à nouveau en supermaille 3×3×3, pour offrir des résultats quantitativement plus précis.
Les énergies de formation obtenues sont tracées figure 4.1. Elles ont été calculées suivant la méthodologie détaillée dans les sections 2.1 et 2.2. L'énergie de formation de chaque défaut

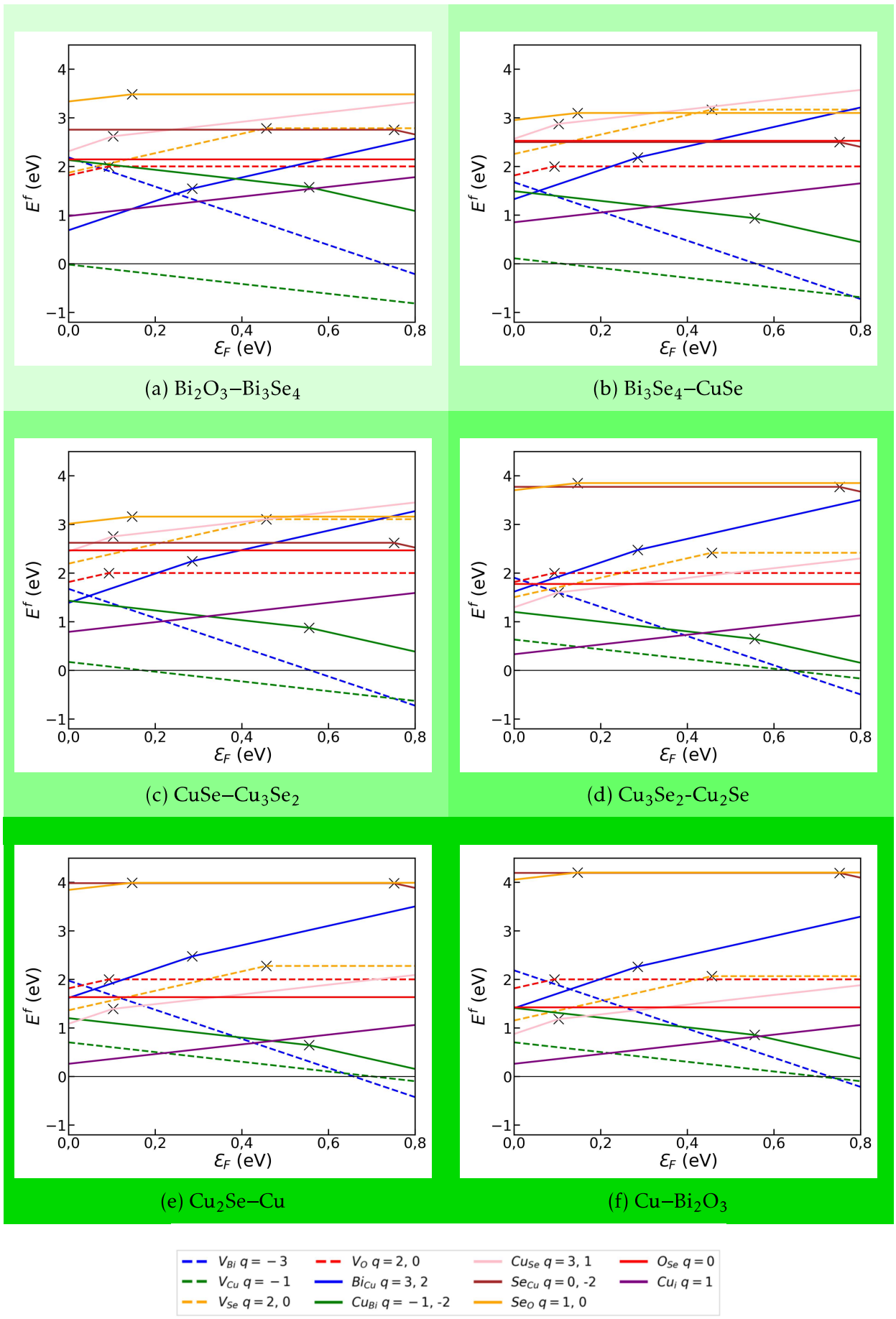


FIGURE 4.1 – Énergies de formation des défauts intrinsèques sélectionnés dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres (vert clair) aux plus riches (vert foncé) en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-8}$ atm avec la fonctionnelle HSE06 en supermaille 2×2×2.

dans son état de charge majoritaire (donc de plus basse énergie de formation à un niveau de Fermi donné) est tracée en fonction du niveau de Fermi relatif au VBM (artificiellement positionné en 0) suivant l'équation (2.7). Dans ces graphiques, l'état de charge du défaut est alors la pente de la droite associée et les intersections entre états de charge majoritaires sont marquées par des croix. Notons cependant que les différents états de charge coexistent toujours quel que soit celui qui est majoritaire et ne deviennent pas négligeables immédiatement après l'intersection des deux droites comme cette représentation pourrait le laisser penser. Le niveau de Fermi correspondant à l'intersection est appelé niveau de transition thermodynamique (TTL pour "Thermodynamic Transition Level" en anglais). Ils sont différents des niveaux de transition optiques parce que la structure est relaxée pour chaque état de charge considéré.[111] Les TTL correspondent à des pas d'ionisation du défaut : lorsque le niveau de Fermi dépasse ce niveau, l'état de charge majoritaire change. Le TTL permettant de passer de l'état de charge q_1 à l'état de charge q_2 vaut :

$$\varepsilon_F(q_1/q_2) = \frac{E^f[D^{q_1}]_{\varepsilon_F=0} - E^f[D^{q_2}]_{\varepsilon_F=0}}{q_2 - q_1}, \tag{4.1}$$

avec $E^f[D^{q_1}]_{\varepsilon_F=0}$ l'énergie de formation du défaut D^{q_1} lorsque le niveau de Fermi relatif est au VBM. Cette formule peut être déduite directement de l'équation (2.7). Notons que les termes énergétiques relatifs au réservoir s'annulent dans la différence $E^f[D^{q_1}]_{\varepsilon_F=0} - E^f[D^{q_2}]_{\varepsilon_F=0}$, ce qui signifie que les TTL ne dépendent pas de la limite thermodynamique considérée. Notons également que les valeurs de ε_F pour lesquelles au moins un état de charge d'un défaut présente une énergie de formation négative ne sont pas accessibles. Autrement, le défaut en question se formerait spontanément et le composé d'étude serait alors instable au profit d'un composé parent avec une composition différente (en fonction de la nature du défaut). Par exemple, une énergie de formation négative pour la lacune de cuivre ferait que le composé $Bi_{16}Cu_{15}Se_{16}O_{16}$ serait plus stable que BiCuSeO. Ceci réduit la gamme de niveau de Fermi effectivement accessible aux valeurs pour lesquelles tous les états de charge de tous les défauts ont une énergie de formation positive. Lorsqu'un défaut possède une énergie de formation négative sur toute la largeur de la bande interdite, le système se comporte alors comme un semi-conducteur dégénéré dans la limite triphasée considérée. Cependant, comme les calculs sont réalisés dans la limite diluée, on ne peut pas conclure sur l'instabilité du

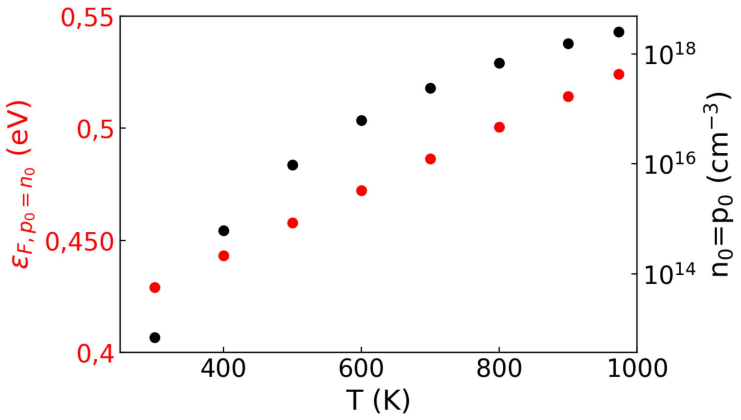


FIGURE 4.2 – Niveau de Fermi à l'équilibre, $\varepsilon_{F,eq}$ en eV, et concentrations des porteurs de charge associées, n_0 et p_0 en cm^{-3} en fonction de la température, T, pour BiCuSeO parfait.

matériau dans cette limite car des interactions de ce défaut avec d'autres pourraient réhausser son énergie de formation.[188]

Si le composé n'est pas intentionnellement dopé, le système se stabilisera à un niveau de Fermi donné. Cet équilibre est décrit dans la section suivante. Cependant, ici, on considérera que tous les niveaux de Fermi accessibles correspondent à des situations atteignables expérimentalement. L'installation associée correspondrait à une tension de grille (ou "gate voltage") qui changerait la position du niveau de Fermi sans changer la configuration des défauts (l'ensemble des énergies de formation des défauts pour une limite thermodynamique donnée). Ce montage reste difficile à mettre en place [189] et la méthode généralement employée est le dopage par un élément extrinsèque.[4] Cependant, rien ne garantit dans ce cas que la configuration ne sera pas modifiée du fait de l'interaction des défauts intrinsèques avec le dopant. On fera donc une hypothèse de "configuration rigide" par la suite bien qu'elle ne soit pas nécessairement vérifiée dans les systèmes réels. En fonction de la position du niveau de Fermi, les porteurs majoritaires sont soit les trous libres soit les électrons libres. Cette majorité dépend de la DOS du système et de la température. En particulier, c'est l'asymétrie entre les densités d'états des bandes de valence et des bandes de conduction qui va influer sur la valeur du niveau de Fermi pour laquelle les porteurs de charge ont des concentrations égales, $\varepsilon_{F,p_0=n_0}$. Pour des niveaux de Fermi inférieurs, les trous libres sont majoritaires et pour des niveaux de Fermi supérieurs, ce sont les électrons libres. Ces valeurs de $\varepsilon_{F,p_0=n_0}$ obtenues pour différentes températures sont présentées dans la figure 4.2. Il s'agit des niveaux de Fermi à l'équilibre thermodynamique à la température T pour BiCuSeO parfait, donc en

tenant compte uniquement de la DOS. La forme de la DOS, et en particulier la forte densité d'états électroniques au VBM comparativement à celle au CBM, fait qu'en augmentant la température, le niveau de Fermi d'équilibre s'éloigne du centre de la bande interdite (où il siège à $T = 0$ K) pour se rapprocher du CBM. Autrement dit, pour obtenir un comportement type n à une température T, les énergies de formation de défauts doivent augmenter le niveau de Fermi jusqu'à ce qu'il soit supérieur au niveau de Fermi $\varepsilon_{F,p_0=n_0}$ correspondant.
Dans ce chapitre, il sera souvent fait mention de défaut dominant. On entend par là qu'il possède la plus faible énergie de formation de tous les défauts pour un niveau de Fermi donné, ce qui correspond à avoir la plus grande concentration d'après l'équation (2.6). Le terme de prédominant sera quant à lui associé aux défauts qui sont les plus susceptibles de modifier la concentration des porteurs de charge dans le système, du fait d'énergies de formation relativement faibles.

4.1.1 Résultats en supermailles 2×2×2 pour les défauts sélectionnés

Portons un premier regard sur les différentes limites triphasées. Dans la limite Bi_2O_3-Bi_3Se_4 (pauvre en cuivre, figure 4.1a), l'énergie de formation de V_{Cu} est négative sur toute la largeur de la bande interdite, maintenant le niveau de Fermi dans la bande de valence où Bi_{Cu} est susceptible de participer aux propriétés du système. Dans le cas des limites Bi_3Se_4-CuSe et CuSe-Cu_3Se_2 (figures 4.1b et 4.1c), l'énergie de formation de V_{Cu} devient négative dans la bande interdite mais limite toujours considérablement la gamme de niveau de Fermi relatif accessible. Le niveau de Fermi est donc maintenu proche du VBM. Sur toute cette gamme, V_{Cu} a une énergie de formation significativement plus basse que les autres défauts. Dans les limites riches en cuivre Cu_3Se_2-Cu_2Se, Cu_2Se–Cu et Cu-Bi_2O_3 (respectivement figures 4.1d, 4.1e et 4.1f), l'énergie de formation de V_{Bi} rejoint celle de V_{Cu} proche du CBM avant qu'elles ne deviennent toutes deux négatives. Proche du VBM, Cu_i devient prédominant sur V_{Cu}, qui est également en compétition avec Cu_{Se} au niveau du VBM dans la limite Cu-Bi_2O_3.

La prédominance manifeste des lacunes et des interstitiels de cuivre offre un axe de lecture à ces résultats. Les graphiques d'énergies de formation sont présentés dans l'ordre des limites

triphasées les plus pauvres en cuivre (avec les $\Delta\mu_{Cu}$ les plus négatifs) aux limites triphasées les plus riches en cuivre (avec les $\Delta\mu_{Cu}$ les plus proches de zéro). Or, l'évolution de l'énergie de formation des défauts en fonction des potentiels chimiques des éléments constitutifs du défaut se comprend par un principe de modération - également appelé principe de Le Chatelier-Braun : les limites les plus riches en cuivre doivent mener à des concentrations plus faibles de lacune de cuivre mais plus importantes en interstitiel et inversement pour les limites pauvres en cuivre. C'est en effet ce qui est observé ici, avec V_{Cu} qui domine largement dans les limites pauvres en cuivre et est en compétition avec Cu_i pour les limites riches en cuivre. [1]

Plus précisément, pour la lacune de cuivre c'est l'état de charge -1 qui domine dans toutes les limites triphasées et sur toute la largeur de la bande interdite. V_{Cu}^{-1} correspond à la localisation d'un électron sur la lacune créant ainsi un trou qui va participer à la conduction électronique dans le système. Dans la notation de Kröger-Vink, cela s'écrit :

$$V_{Cu}^{\times} = V_{Cu}^{\prime} + h^{+}. \tag{4.2}$$

Les équations chimiques de formation au sens de Kröger-Vink des autres défauts sont données en annexe section 6.2.2. V_{Cu}^{-1} est donc un défaut accepteur avec un effet dopant de type p et sa prédominance sur la plupart des autres défauts est cohérente avec l'observation expérimentale d'un semi-conducteur de type p dans les échantillons non intentionnellement dopés.[86] En outre, dans toutes les situations thermodynamiques étudiées, son énergie de formation devient négative quand le niveau de Fermi relatif augmente, ce qui est en cohérence avec la difficulté expérimentale à obtenir une conductivité de type n dans BiCuSeO, comme décrit dans le chapitre 1. En effet, lorsque le composé est dopé avec des donneurs extrinsèques - ce qui doit correspondre à un décalage du niveau de Fermi relatif vers la bande de conduction - la concentration de V_{Cu}^{-1} va augmenter (puisque son énergie de formation va diminuer). Il s'ensuit que les trous produits par ces lacunes chargées peuvent compenser le dopage type n attendu avec un dopant donneur. Cela mène donc à un piégeage du niveau de Fermi dans

1. La répétition d'une tendance, par exemple la prédominance de Cu_i proche du VBM, dans les 6 diagrammes présentés ici ne présente aucune information statistique sur cette tendance dans le système. Il s'agit juste de tendances propres aux limites choisies arbitrairement pour les raison exposées plus haut. Cependant, comme les limites triphasées se répartissent tout autour du domaine de stabilité, on peut raisonnablement supposer que les diverses tendances observables dans ce système sont illustrées ici.

le domaine où les trous sont majoritaires, c'est-à-dire lorsque ε_F est inférieur à $\varepsilon_{F,p_0=n_0}$ (voir figure 4.2). Cependant, pour les limites les plus riches en cuivre, l'énergie de formation de la lacune de cuivre (ainsi que celles des autres défauts) reste positive pour des valeurs de ε_F proches du CBM et supérieures aux niveaux de changements de porteurs majoritaires identifiés figure 4.2. Ceci signifie qu'avec un dopage approprié, un semi-conducteur type n pourrait être observé dans ces limites. Cette conclusion, également faite dans le travail de Toriyama *et al.* pour leur condition la plus riche en cuivre, conforte nos résultats.[78] Les éner-

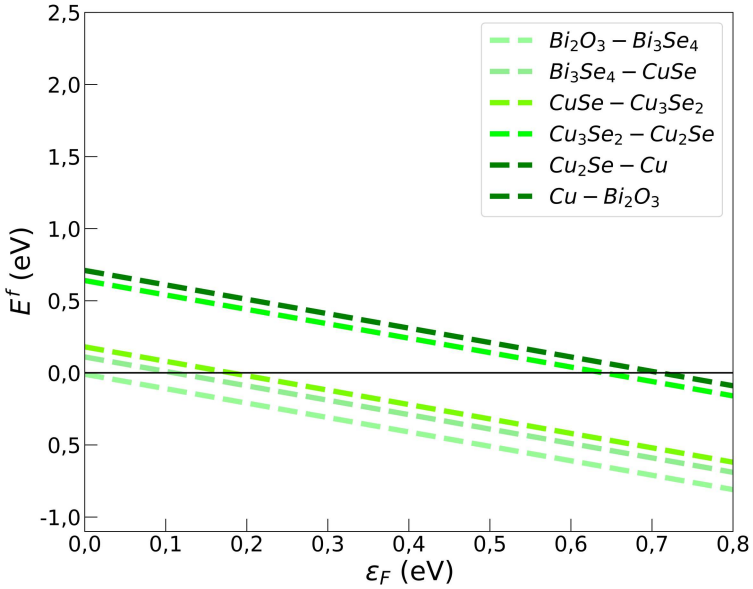


FIGURE 4.3 – Énergies de formation de V_{Cu} dans BiCuSeO dans les différentes limites thermodynamiques à $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Les limites Cu_2Se-Cu et Cu-Bi_2O_3 se superposent.

gies de formation de V_{Cu} dans les six limites triphasées sont extraites des tracés de la figure 4.1 et tracées dans la figure 4.3. Comme expliqué précédemment, la nature des limites n'a pas d'effet sur la position des TTL. Celui marquant le passage de l'état de charge 0 au -1 pour la lacune de cuivre est positionné dans la bande de valence et celui de -1 à -2 dans la bande de conduction. En revanche, la différence de réservoir thermodynamique a un effet assez fort sur la valeur de son énergie de formation pour un niveau de Fermi donné et donc également sur la valeur de niveau de Fermi au-delà de laquelle son énergie de formation devient négative. Entre la limite la plus pauvre et la plus riche en cuivre, son énergie de formation couvre une gamme de valeurs d'amplitude environ 0,75 eV pour un niveau de Fermi donné. Ceci doit mener à un large intervalle de concentrations de V_{Cu}, en particulier à l'équilibre, du fait de la loi exponentielle (2.6). [2] Ce résultat est donc cohérent avec l'observation expérimentale

2. A titre indicatif, à 973 K, une énergie de formation de 0,2 eV conduit à une concentration de l'ordre de

d'une forte variation de la concentration de porteurs en fonction des conditions de synthèse. En effet, si la synthèse est réalisée dans des conditions pauvres en cuivre, donc proches des limites Bi_2O_3-Bi_3Se_4 ou Bi_3Se_4-CuSe, des concentrations importantes en lacunes de cuivre sont attendues tandis que pour des conditions très riches en cuivre telles que dans la limite Cu-Bi_2O_3, les lacunes de cuivre seront moins nombreuses. En conséquence, les situations thermodynamiques ont un impact sur la densité de porteurs, comme nous le montrerons plus quantitativement dans la section 4.2. En ce point, nos résultats sont similaires à ceux présentés par Toriyama *et al.*, bien que la gamme d'énergies de formation obtenue pour V_{Cu} soit plus faible dans leur cas avec une amplitude de $0,5$ eV entre leurs limites riche et pauvre en cuivre.

Cu_i devient majoritaire devant V_{Cu} uniquement proche du VBM, dans les limites riches en cuivre Cu_3Se_2-Cu_2Se, Cu_2Se-Cu et Cu-Bi_2O_3. Dans toutes ces limites, Cu_i est dans son état de charge +1 sur toute la largeur de la bande interdite et a donc l'effet exactement opposé à V_{Cu}. Son équation de formation est :

$$Cu_i^{\times} = Cu_i^{\circ} + e^{-}. \tag{4.3}$$

Il s'agit d'un défaut donneur, apportant un électron supplémentaire à la conduction dans le système. Il pousse donc le système vers une conductivité de type n, sa prédominance sur la lacune de cuivre restant toutefois cantonnée à une région proche du VBM. La présence de Cu_i^{+1} est donc insuffisante pour permettre d'observer BiCuSeO type n dans ces limites triphasées sans dopage intentionnel. En effet, sa coexistence avec V_{Cu}^{-1} doit mener à un niveau de Fermi à l'équilibre thermodynamique inférieur à 0,25 eV alors que nous avons vu figure 4.2 que le changement de porteurs majoritaires se produit pour un niveau de Fermi supérieur à $0,4$ eV. En revanche, dans les limites riches en cuivre, Cu_i^{+1} pourrait compenser la création de trous d'un défaut extrinsèque dopant proche du VBM - voire dans la bande de valence - dans le but d'obtenir des échantillons fortement dopés. Or, c'est justement pour ces échantillons que les meilleures propriétés thermoélectriques ont été observées dans BiCuSeO (voir section 1.3). Il serait donc souhaitable de se placer dans une situation thermodynamique pour la synthèse où des défauts donneurs comme Cu_i^{+1} ne limitent pas la formation de trous en

10^{21}cm^{-3}, une de $1,2$ eV donne près de 10^{16}cm^{-3} et une de $2,2$ eV donne moins de 10^{11}cm^{-3}.

formant un rempart à la baisse du niveau de Fermi vers le VBM. Sur ce point également les résultats présentés ici sont en accord avec ceux de Toriyama *et al.*

Considérons à présent les autres défauts. Tout d'abord, dans la limite thermodynamique pauvre en cuivre et riche en bismuth Bi_2O_3–Bi_3Se_4, l'énergie de formation de Bi_{Cu} dans son état de charge +3 peut potentiellement devenir suffisamment basse pour mener à une concentration non-négligeable pour des niveaux de Fermi inférieurs au VBM. Il deviendrait alors également une limite au dopage type p pour les mêmes raisons que Cu_i. Pour des valeurs plus élevées de niveau de Fermi, Bi_{Cu} subit une TTL (+3|+2) et son énergie de formation devient trop élevée pour contribuer significativement à la concentration de porteurs. Pour la même raison, ce défaut ne semble pas pouvoir jouer un rôle dans les autres limites triphasées. Toujours à proximité du VBM mais cette fois-ci dans les limites riches en cuivre, particulièrement dans la limite Cu–Bi_2O_3, Cu_{Se} dans son état de charge +3 voit son énergie de formation s'abaisser vers une valeur proche de celle de V_{Cu}. Bien que l'interstitiel de cuivre soit le premier concurrent de la lacune de cuivre dans cette situation, ce défaut donneur peut également être un frein au dopage type p. Près du CBM et dans les limites riches en cuivre, l'état de charge −3 de V_{Bi} a une énergie de formation qui égale celle de V_{Cu} avant de passer dans le négatif. C'est donc un défaut qui va limiter le dopage type n tout comme V_{Cu}. Les résultats de la figure 4.1 montrent également que Cu_{Bi} est un défaut accepteur avec ses états de charge −1 et −2 qui dominent dans la bande interdite avec une transition (-1|-2) à un niveau de Fermi supérieur au milieu de la bande interdite. Cependant, les énergies de formation de ces deux états de charge restent toujours bien au-dessus de celles de V_{Cu} pour avoir un effet significatif. De même, V_{Se}, V_O, Se_{Cu}, Se_O et O_{Se} ont des énergies de formation bien trop élevées sur toute la largeur de la bande interdite et dans toutes les limites triphasées pour pouvoir être considérés comme des défauts déterminants dans le composé BiCuSeO. De nettes différences apparaissent ici entre cette étude et celle de Toriyama *et al.* Si le rôle de Cu_{Se} et de V_{Bi} est similaire dans les deux études, il n'y aucun effet attendu de la part de Bi_{Cu} dans le travail de Toriyama *et al.* En outre, les énergies de formation de V_{Se} et V_O présentées figure 4.1 sont trop hautes pour contribuer aux porteurs de charge du système, alors qu'elles constituent une véritable limitation à l'optimisation du dopage type p dans l'étude de Toriyama *et al.* Ces divergences peuvent être expliquées par

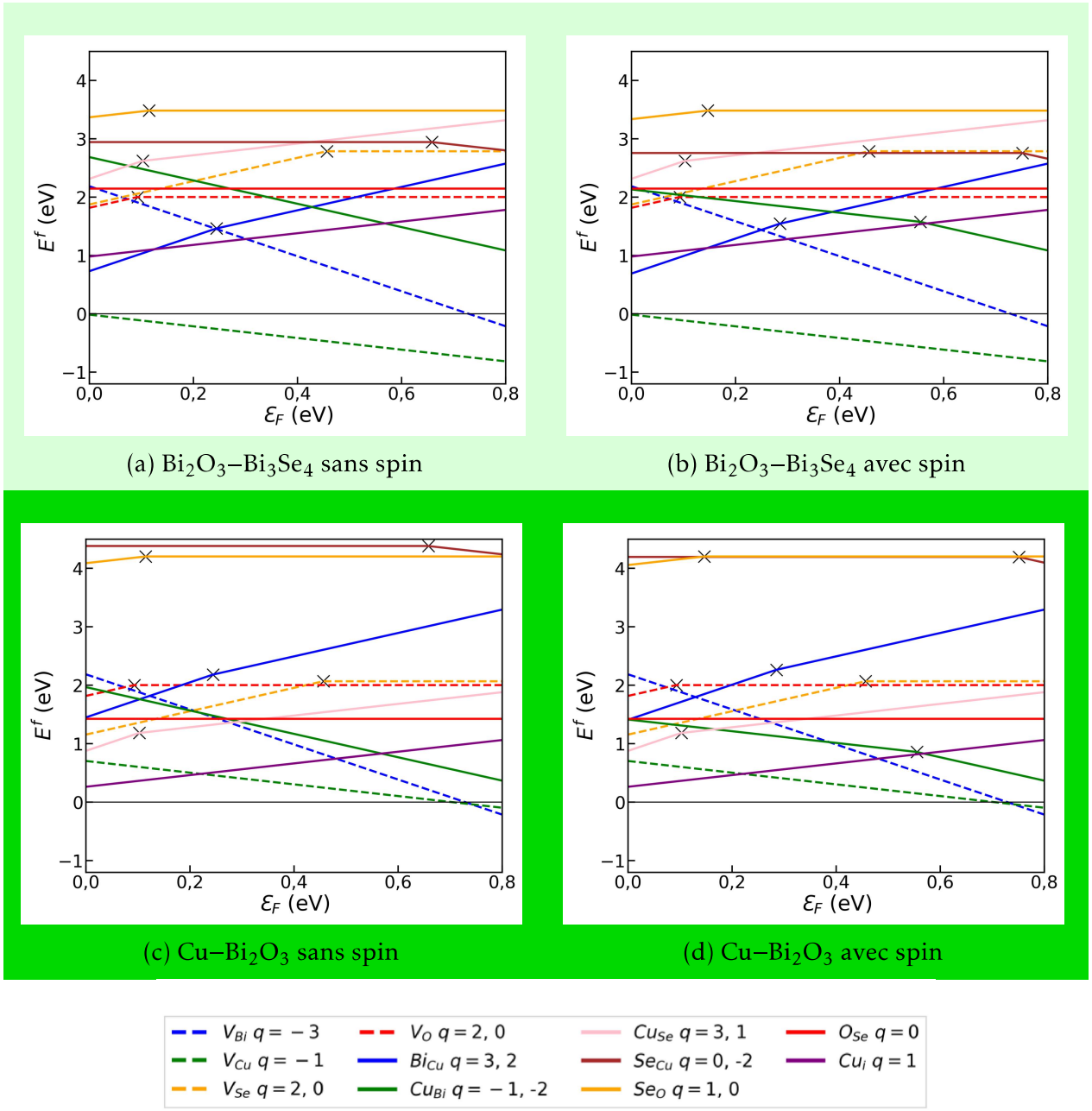
de nombreuses différences méthodologiques, en particulier la fonctionnelle utilisée pour les calculs de DFT, le calcul du VBM ou la détermination des potentiels chimiques de référence. En particulier, pour les calculs des énergies des molécules Se_2 et O_2 nécessaires à l'évaluation des énergies de formation de V_{Se} et V_O, le type de bases (ondes planes ou orbitales localisées) utilisé peut impacter les résultats.[141]

En résumé, V_{Cu}^{-1} est le défaut ponctuel qui prédomine dans BiCuSeO, ce qui est cohérent avec la conductivité intrinsèque de type p observée expérimentalement. Cependant, Cu_i^{+1} limite le dopage vers le VBM et donc l'obtention de concentrations de trous plus élevées dans les limites riches en cuivre. Les limites pauvres en cuivre semblent donc plus indiquées pour optimiser la conductivité de type p. Dans les limites riches en cuivre, un dopage approprié vers la bande de conduction laisse entrevoir la possibilité d'obtenir une conductivité de type n, bien qu'elle soit limitée par V_{Cu} et V_{Bi}. Les autres défauts intrinsèques ne sont pas supposés contribuer du fait d'énergies de formation trop élevées. Cependant, Bi_{Cu} et Cu_{Se} ont également été recalculés en supermaille 3×3×3 avec les autres défauts identifiés comme prédominants, pour leur éventuelle contribution dans la bande de valence, dans la limite Bi_2O_3-Bi_3Se_4 pour le premier et dans la limite Cu-Bi_2O_3 pour le second.

Les états de polarisation de spin les plus stables pour chaque défaut sont présentés tableau 4.1. Dans la figure 4.4 cependant, nous avons constaté que la polarisation en spin a une influence assez faible sur les valeurs d'énergies de formation, excepté pour Cu_{Bi} et Se_{Cu}. Ces deux défauts ont toutefois des énergies de formation élevées sur toute la largeur de la bande interdite accessible et ne figurent donc pas parmi les défauts prédominants. Il a donc semblé raisonnable de ne pas inclure le degré de liberté de spin dans les calculs en supermaille 3×3×3, permettant ainsi des économies en temps de calcul.

4.1.2 Supermailles 3×3×3 pour les défauts dominants

Dans cette section sont présentées les énergies de formation issues de calculs en supermaille 3×3×3 des défauts intrinsèques identifiés comme prédominants dans les calculs en supermaille 2×2×2. Les résultats sont donnés figure 4.5. Comparé aux résultats obtenus en



(a) Bi_2O_3–Bi_3Se_4 sans spin

(b) Bi_2O_3–Bi_3Se_4 avec spin

(c) Cu–Bi_2O_3 sans spin

(d) Cu–Bi_2O_3 avec spin

FIGURE 4.4 – Comparaison pour la limite la plus pauvre en cuivre (vert clair) et la plus riche en cuivre (vert foncé) entre les résultats obtenus avec et sans prise en compte du spin dans les calculs. Calculs avec la fonctionnelle HSE06 en supermaille 2×2×2.

Défaut	États de charge	n_α-n_β	Défaut	États de charge	n_α-n_β
V_{Bi}	-3	0	Cu_{Bi}	-3	1
	-2	1		-2	0
	-1	2		-1	1
	0	1		0	0
V_{Cu}	-2	0	Cu_{Se}	0	1
	-1	0		1	0
	0	1		2	1
V_{Se}	0	0		3	0
	1	1	Se_{Cu}	-3	2
	2	0		-2	1
V_O	0	0		-1	0
	1	1		0	1
	2	0	Se_O	-1	1
Cu_i	1	0		0	0
Bi_{Cu}	0	0		1	1
	1	1	O_{Se}	-1	1
	2	0		0	0
	3	1		1	1

Tableau 4.1 – Configuration de spin la plus stable pour les différents états de charge des défauts considérés pour les calculs en HSE06 et supermaille 2×2×2.

supermaille 2×2×2, toutes les énergies de formation augmentent d'au moins 0,3 eV. La lacune de cuivre s'affirme davantage comme le défaut majoritaire - avec la plus basse énergie de formation sur la quasi-totalité de la bande interdite - et l'interstitiel de cuivre reste une limite pour l'optimisation du dopage type p dans les limites les plus riches en cuivre. Cependant, ces limites permettent surtout d'envisager le dopage type n de BiCuSeO avec des conditions d'autant plus favorables que toutes les énergies de formation restent positives jusqu'au delà du CBM. Le défaut Cu_{Se} reste également une potentielle restriction au dopage type p dans le cas des limites les plus riches en cuivre de même que V_{Bi} est une limitation au dopage type n, après V_{Cu}, dans ces mêmes limites. Seul Bi_{Cu} semble écarté des défauts prédominants par ces calculs plus précis, du fait d'énergies de formation trop élevées sur toute la largeur de la bande interdite quelle que soit la limite thermodynamique, ce résultat étant également observé par Toriyama *et al.*. Les autres résultats qualitatifs obtenus avec les calculs en supermaille 2×2×2 sont préservés : une conductivité type p favorisée dans toutes les limites du fait de l'état de charge du défaut majoritaire V_{Cu}^{-1}, une dépendance importante de l'énergie de formation de ce défaut en fonction des conditions thermodynamiques (voir figure 4.6) et la possibilité d'un dopage type n de BiCuSeO seulement pour des limites riches en cuivre. Ce

Limite triphasée	$\epsilon_{F,eq}$ (eV)	p (cm^{-3})	n (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[Cu_i^{+1}]$ (cm^{-3})	D_3^q	$c[D_3^q]$ (cm^{-3})
Bi_2O_3–Bi_3Se_4	0,07	$5{,}34\times10^{20}$	$1{,}08\times10^{16}$	$5{,}34\times10^{20}$	$4{,}05\times10^{14}$	Bi_{Cu}^{+2}	$1{,}19\times10^{13}$
Bi_3Se_4–CuSe	0,13	$2{,}69\times10^{20}$	$2{,}28\times10^{16}$	$2{,}69\times10^{20}$	$9{,}07\times10^{14}$	V_{Bi}^{-3}	$2{,}82\times10^{11}$
CuSe–Cu_3Se_2	0,16	$1{,}90\times10^{20}$	$3{,}29\times10^{16}$	$1{,}90\times10^{20}$	$1{,}29\times10^{15}$	V_{Bi}^{-3}	$8{,}47\times10^{11}$
Cu_3Se_2-Cu_2Se	0,39	$1{,}27\times10^{19}$	$5{,}10\times10^{17}$	$1{,}22\times10^{19}$	$2{,}00\times10^{16}$	V_{Bi}^{-3}	$2{,}04\times10^{14}$
Cu_2Se-Cu	0,42	$8{,}57\times10^{18}$	$7{,}55\times10^{17}$	$7{,}85\times10^{18}$	$3{,}11\times10^{16}$	V_{Bi}^{-3}	$2{,}88\times10^{14}$
Cu–Bi_2O_3	0,42	$8{,}57\times10^{18}$	$7{,}55\times10^{17}$	$7{,}85\times10^{18}$	$3{,}11\times10^{16}$	V_{Bi}^{-3}	$2{,}36\times10^{13}$

Tableau 4.2 – Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs avec une supermaille 3×3×3. $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i.

dernier point est d'autant plus confirmé par des valeurs positives d'énergies de formation de la lacune de cuivre au niveau du CBM, permettant d'atteindre des concentrations d'électrons libres plus élevées avec un dopage approprié que pour les résultats obtenus en supermaille 2×2×2. Ce résultat est également observé dans l'article de Toriyama *et al.*. Dans la partie suivante, ces résultats sont utilisés pour étudier l'équilibre thermodynamique dans chacune des limites triphasées.

4.2 Équilibre thermodynamique à $T = 973$ K

Les énergies de formation des défauts dominants ayant été calculées avec une méthode plus précise, nous nous intéressons maintenant à l'équilibre thermodynamique pour chacune des limites triphasées. L'équation (2.4) permet de trouver de manière auto-cohérente la position du niveau de Fermi d'équilibre ainsi que les concentrations des défauts et des porteurs correspondantes. Il s'agit donc des concentrations que l'on s'attendrait à observer dans ces conditions thermodynamiques pour le composé BiCuSeO sans dopage intentionnel à $T = 973$ K.

Le niveau de Fermi à l'équilibre ($\varepsilon_{F,eq}$), les concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et la concentration des trois défauts majoritaires sont présentés dans le tableau 4.2, toujours dans le cas des basses pressions partielles de dioxygène. V_{Cu}^{-1} est indubitablement le défaut intrinsèque dominant dans BiCuSeO non intentionnellement dopé à l'équilibre

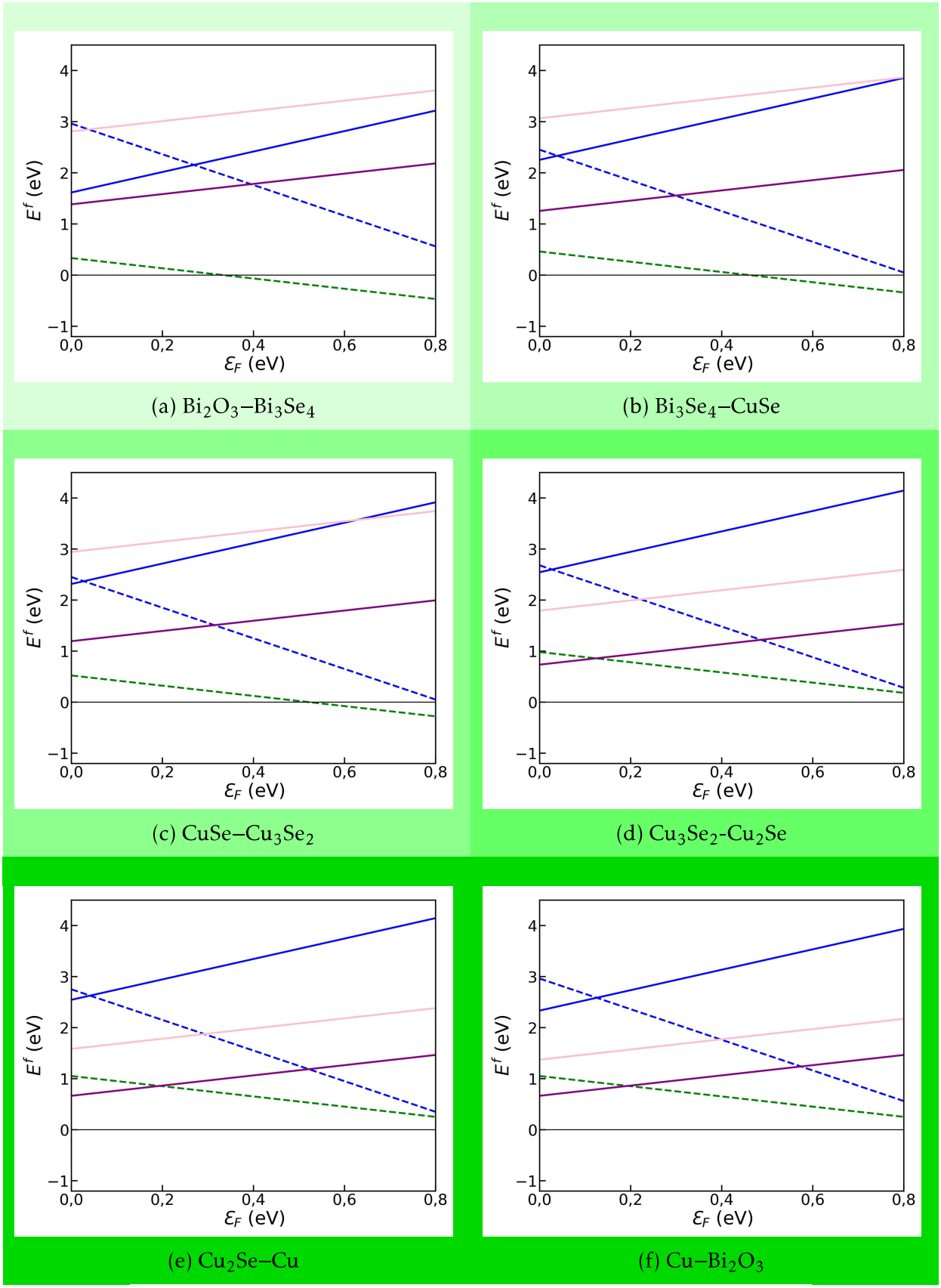


FIGURE 4.5 – Énergies de formation des défauts intrinsèques identifiés comme dominants dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres (vert clair) aux plus riches (vert foncé) en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-8}$ atm avec la fonctionnelle HSE06 en supermaille 3×3×3.

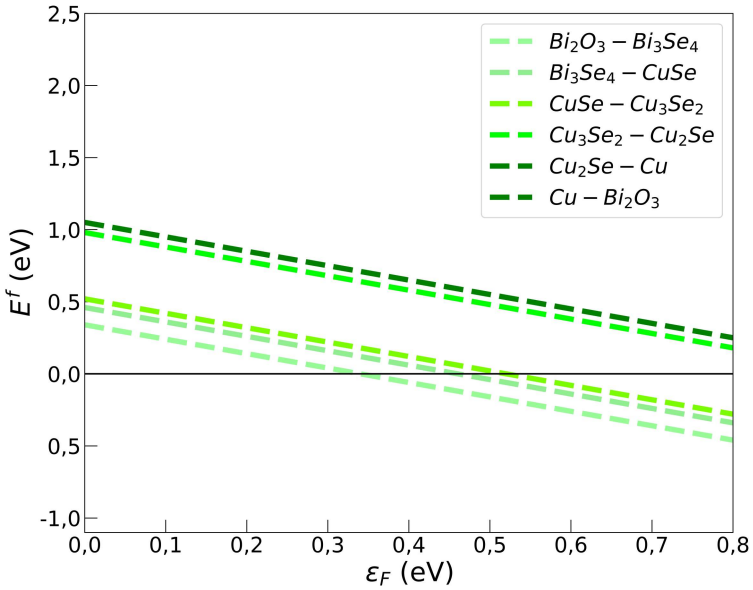


FIGURE 4.6 – Énergies de formation de V_{Cu}^{-1} dans BiCuSeO dans les différentes limites thermodynamiques à $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs en supermaille 3×3×3. Les limites Cu_2Se-Cu et Cu-Bi_2O_3 se superposent.

thermodynamique. Sa concentration est toujours au moins deux ordres de grandeur plus grande que celles des autres défauts intrinsèques. Ici encore, une lecture des résultats peut être faite en fonction du potentiel chimique de l'élément cuivre. Pour les limites les plus pauvres en cuivre, la concentration de V_{Cu}^{-1} va être plusieurs ordres de grandeurs au-dessus de celles des autres défauts et la concentration de trous va être exactement identique à celle de V_{Cu}^{-1}. Cela montre que les autres défauts apportent des contributions négligeables à la concentration de trous libres, malgré parfois des états de charge majoritaires plus élevés (donc apportant d'autant plus de charge par défaut) que celui de V_{Cu}^{-1}. C'est donc uniquement V_{Cu}^{-1} qui fixe la position du niveau de Fermi. Pour les limites les plus riches en cuivre, la baisse de concentration de V_{Cu}^{-1} et la hausse de celle de Cu_i^{+1} provoquent une hausse de la concentration d'électrons libres qui donne une différence entre la concentration de trous et celle de V_{Cu}^{-1}. Comme déjà observé avec les énergies de formation, les concentrations de lacunes de cuivre (et donc de trous) sont d'autant plus importantes que la limite triphasée est pauvre en cuivre. La concentration de trous varie de 9×10^{18} cm^{-3} à 5×10^{20} cm^{-3}, ce qui est à nouveau cohérent avec l'observation expérimentale d'une large variabilité de la concentration de porteurs d'une synthèse à l'autre.[99, 100, 101, 102] Le caractère type p de BiCuSeO est clairement illustré ici avec des concentrations d'électrons libres minoritaires dans toutes les limites thermodynamiques. La différence entre les concentrations des porteurs

de charge positive et négative est à son minimum pour les limites les plus riches en cuivre, où il n'y a plus qu'un ordre de grandeur de différence entre les deux. C'est donc pour ces limites que BiCuSeO type n est le plus susceptible d'être obtenu, par un dopage extrinsèque donneur pour que les électrons deviennent porteurs majoritaires. Les conclusions obtenues ici sont similaires à celles de Toriyama *et al.*. L'intervalle de concentration obtenu s'étend de 9×10^{18} cm^{-3} à 5×10^{20} cm^{-3} contre 4×10^{18} cm^{-3} à 1×10^{20} cm^{-3} dans l'article de Toriyama *et al.*. Les positions de niveau de Fermi sont similaires, les calculs réalisés ici mènent à $\varepsilon_{F,th} = 0,07$ eV contre $\varepsilon_{F,th} = 0,17$ eV pour Toriyama *et al.* dans la limite la plus pauvre en cuivre et à $\varepsilon_{F,th} = 0,42$ eV contre $\varepsilon_{F,th} = 0,44$ eV dans la limite la plus riche en cuivre.

Pour confirmer *a posteriori* la nécessité d'un calcul avec une supermaille plus grande, les résultats obtenus avec la supermaille 2×2×2 sont présentés dans le tableau 4.3. La lacune de cuivre demeure le défaut majoritaire dans toutes les limites thermodynamiques, en dominant moins largement les autres défauts que pour les résultats issus des calculs en supermaille 3×3×3. En particulier, on observe des concentrations assez élevées pour Bi_{Cu} pour la limite la plus pauvre en cuivre et pour Cu_i pour les limites les plus riches en cuivre. Cela se traduit par des différences assez nettes entre concentration de trous et concentration de V_{Cu} pour chaque limite thermodynamique. L'intervalle de concentrations de trous se décale d'un ordre de grandeur vers des valeurs plus élevées, ce qui s'explique par des concentrations de lacunes de cuivre plus fortes (en conséquence d'énergies de formation plus faibles). En outre, le niveau de Fermi est maintenu dans la bande de valence pour les limites les plus pauvres en cuivre faisant de BiCuSeO un semi-conducteur dégénéré dans ces conditions. Ces différences confirment la nécessité de calculs dans des supermailles 3×3×3 pour correctement décrire le système.

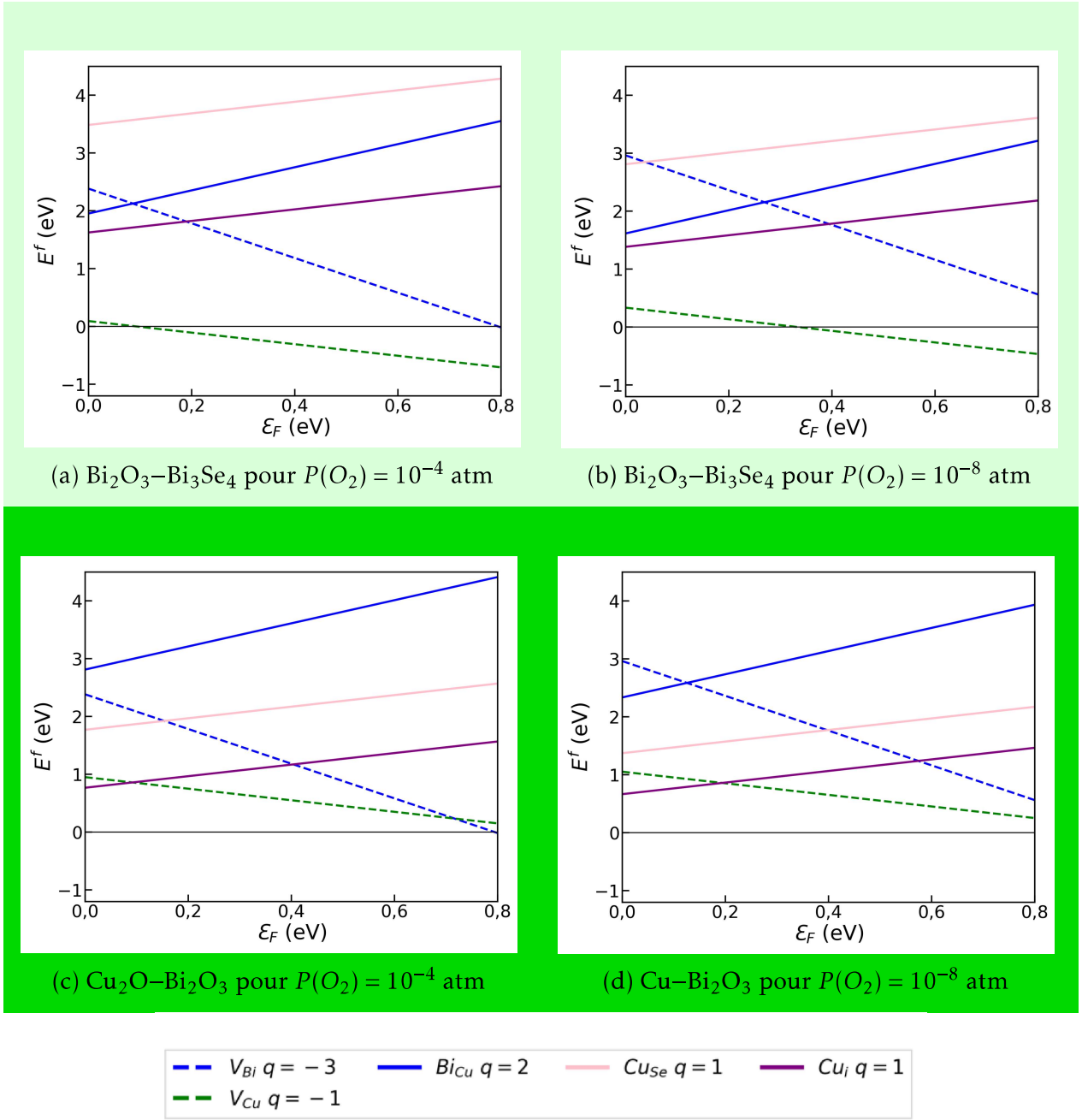
Ces résultats confirment donc le rôle prédominant de la lacune de cuivre sur les porteurs de charge dans le composé non dopé. Ils donnent des indications sur les limites menant aux plus hautes concentrations de trous pour améliorer la conductivité type p et sur les limites les plus favorables pour obtenir un matériau type n. Plus généralement, ils permettent de lier la situation thermodynamique lors de la synthèse et les concentrations de défauts et de porteurs de charge dans BiCuSeO.

Limite triphasée	$\epsilon_{F,eq}$ (eV)	p (cm^{-3})	n (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[Cu_i^{+1}]$ (cm^{-3})	D_3^q	$c[D_3^q]$ (cm^{-3})
Bi_2O_3–Bi_3Se_4	-0,12	$2{,}83\times10^{21}$	$1{,}16\times10^{15}$	$3{,}71\times10^{21}$	$5{,}04\times10^{17}$	Bi_{Cu}^{+3}	$2{,}92\times10^{20}$
Bi_3Se_4–CuSe	-0,06	$1{,}81\times10^{21}$	$2{,}37\times10^{15}$	$1{,}81\times10^{21}$	$1{,}03\times10^{18}$	Bi_{Cu}^{+3}	$1{,}66\times10^{16}$
CuSe–Cu_3Se_2	-0,02	$1{,}27\times10^{21}$	$3{,}84\times10^{15}$	$1{,}27\times10^{21}$	$1{,}47\times10^{18}$	Bi_{Cu}^{+3}	$1{,}90\times10^{15}$
Cu_3Se_2-Cu_2Se	0,23	$8{,}53\times10^{19}$	$7{,}49\times10^{16}$	$1{,}03\times10^{20}$	$1{,}81\times10^{19}$	Cu_{Bi}^{-1}	$1{,}30\times10^{17}$
Cu_2Se-Cu	0,27	$5{,}10\times10^{19}$	$1{,}26\times10^{17}$	$7{,}54\times10^{19}$	$2{,}48\times10^{19}$	Cu_{Bi}^{-1}	$2{,}18\times10^{17}$
Cu–Bi_2O_3	0,27	$5{,}09\times10^{19}$	$1{,}26\times10^{17}$	$7{,}55\times10^{19}$	$2{,}48\times10^{19}$	Cu_{Bi}^{-1}	$1{,}79\times10^{16}$

Tableau 4.3 – Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs avec une supermaille 2×2×2. $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i.

4.3 Influence de la pression : cas à $P(O_2) = 10^{-4}$ atm

Le cas étudié en détail précédemment est celui des plus basses pressions partielles de dioxygène, à $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Nous avons étudié un second cas à plus hautes pressions partielles, à $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Les tracés d'énergies de formation pour ces deux valeurs de pressions partielles sont présentées figure 4.7 pour deux limites triphasées : la plus riche et la plus pauvre en cuivre dans les diagrammes de stabilité correspondant à $T = 973$ K. Nous pouvons constater que les résultats sont globalement similaires, V_{Cu} demeurant le défaut largement dominant dans les limites pauvres en cuivre. L'énergie de formation de V_{Cu} est abaissée lorsque la pression passe de 10^{-8} atm à 10^{-4} atm, réduisant d'autant la zone accessible pour le niveau de Fermi. Il est difficile d'expliciter ici les raisons de cette baisse par les variations de potentiels chimiques induites par le changement de $P(O_2)$. Pour les limites riches en cuivre, Cu_i reste le défaut majoritaire au niveau du VBM même à plus hautes pressions partielles de dioxygène, malgré la hausse de son énergie de formation et la baisse de celle de V_{Cu}. Ces observations s'expliquent par l'oxydation du cuivre : le réservoir le plus riche en cuivre n'est plus Cu mais CuO et il perd donc en teneur en cuivre, entraînant une baisse du potentiel chimique du cuivre. Proche du CBM en revanche, bien que l'énergie de formation de V_{Cu} reste positive jusque dans la bande de conduction, V_{Bi} devient le défaut majoritaire et passe dans le négatif juste avant le CBM. Dans ces conditions, c'est donc également V_{Bi}



(a) Bi_2O_3–Bi_3Se_4 pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm

(b) Bi_2O_3–Bi_3Se_4 pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm

(c) Cu_2O–Bi_2O_3 pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm

(d) Cu–Bi_2O_3 pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm

FIGURE 4.7 – Comparaison pour la limite la plus pauvre en cuivre (vert clair) et la plus riche en cuivre (vert foncé) entre les résultats pour les haute et basse pressions partielles de dioxygène. Résultats issus des calculs avec supermaille 3×3×3.

Limite triphasée	$\epsilon_{F,eq}$ (eV)	p (cm^{-3})	n (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[Cu_i^{+1}]$ (cm^{-3})	D_3^q	$c[D_3^q]$ (cm^{-3})
Bi_2O_3–Bi_3Se_4	-0,07	$1{,}99\times10^{21}$	$2{,}05\times10^{15}$	$1{,}99\times10^{21}$	$1{,}22\times10^{14}$	Bi_{Cu}^{+2}	$6{,}49\times10^{13}$
Bi_3Se_4–CuSe	-0,03	$1{,}34\times10^{21}$	$3{,}58\times10^{15}$	$1{,}34\times10^{21}$	$1{,}82\times10^{14}$	V_{Bi}	$1{,}01\times10^{11}$
CuSe–Cu_3Se_2	0,16	$1{,}90\times10^{20}$	$3{,}29\times10^{16}$	$1{,}90\times10^{20}$	$1{,}29\times10^{15}$	$V_{Bi^{-3}}$	$7{,}88\times10^{13}$
Cu_3Se_2-Cu_2O	0,37	$1{,}51\times10^{19}$	$4{,}28\times10^{17}$	$1{,}47\times10^{19}$	$1{,}66\times10^{16}$	V_{Bi}^{-3}	$1{,}43\times10^{16}$
Cu_2O-Bi_2O_3	0,37	$1{,}51\times10^{19}$	$4{,}29\times10^{17}$	$1{,}47\times10^{19}$	$1{,}66\times10^{16}$	V_{Bi}^{-3}	$4{,}34\times10^{15}$

Tableau 4.4 – Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Calculs avec une supermaille 3×3×3. $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i.

qui constitue une limite au dopage type n. Cette baisse en énergie de formation de V_{Bi} s'explique par la baisse de potentiel chimique du bismuth dans le réservoir Bi_2O_3 lorsque la pression en dioxygène augmente. A l'équilibre thermodynamique, les concentrations de trous augmentent par rapport au cas des basses pressions partielles. Le niveau de Fermi à l'équilibre se positionne au-dessous du VBM, dans la bande de valence pour les limites les plus pauvres en cuivre, mais reste proche du milieu de la bande interdite pour les limites les plus riches en cuivre, comme à plus basse pression partielle. Ainsi, l'optimisation de la conductivité type p sera facilitée par des hautes pressions partielles de dioxygène, dans les limites riches en cuivre, où V_{Cu} pousse le niveau de Fermi dans la bande de valence. Au contraire, le dopage en vue d'obtenir une conductivité type n paraît plus réalisable pour des basses pressions partielles de dioxygène. Du point de vue expérimental, ces résultats permettent d'orienter les conditions de synthèse en fonction du but recherché.

4.4 Quid de la PBE0 ?

Les résultats présentés jusqu'ici dans ce chapitre sont tous issus de calculs en HSE06 comme précisé dans le chapitre 2. Nous comparons maintenant ces résultats avec ceux obtenus avec la fonctionnelle PBE0, figure 4.8. De nouveau, les tracés d'énergies de formation sont présentés pour la limite la plus riche et celle la plus pauvre en cuivre dans les diagrammes de stabilité obtenus respectivement en PBE0 et en HSE06 (ici à basse pression partielle de

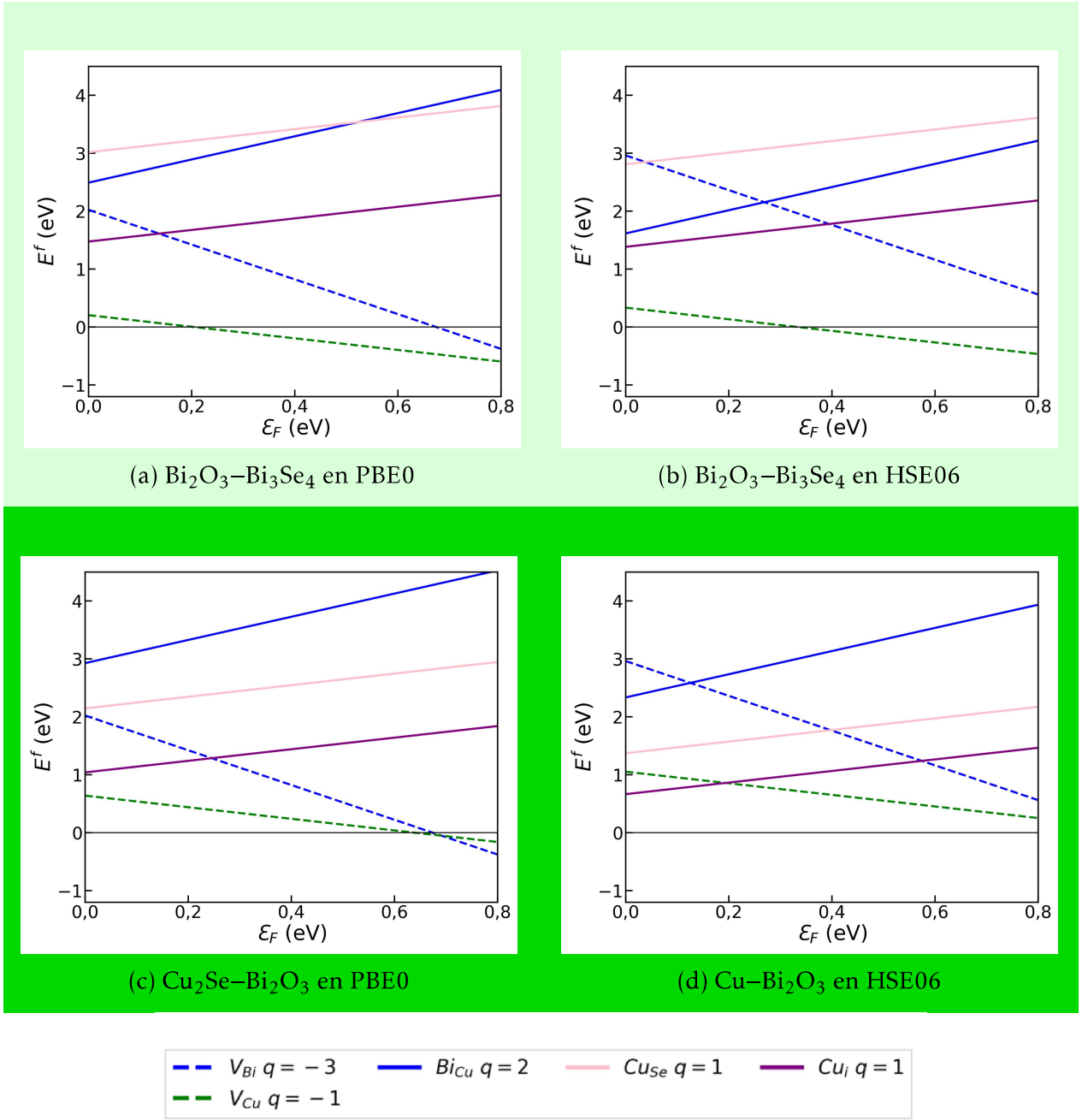


FIGURE 4.8 – Comparaison pour la limite la plus pauvre en cuivre (vert clair) et la plus riche en cuivre (vert foncé) entre les résultats en PBE0 et en HSE06. Calculs avec une supermaille 3×3×3.

dioxygène). Pour les limites les plus pauvres en cuivre, les résultats sont assez comparables. L'énergie de formation de V_{Cu} baisse légèrement, confirmant son caractère dominant sur les autres défauts. L'énergie de formation de V_{Bi} diminue plus significativement et son énergie de formation devient négative dans la bande interdite et non plus dans la bande de conduction. Ce défaut est négligeable dans les limites pauvres en cuivre compte tenu de la zone accessible par le niveau de Fermi. Pour les limites les plus riches en cuivre en revanche, l'énergie de formation de V_{Cu} s'abaisse et celle de Cu_i augmente comparativement aux résultats obtenus en HSE06 et V_{Cu} devient le défaut majoritaire proche du VBM. L'énergie de formation de V_{Bi} diminue également et devient négative avant le CBM comme celle de V_{Cu}. Ces défauts sont donc tous les deux bloquants pour un dopage qui viserait à obtenir une conductivité type n, d'après les résultats en PBE0. La fonctionnelle PBE0 donne ainsi des résultats plus pessimistes quant à la possibilité de doper n ce matériau. A l'équilibre thermodynamique, les concentrations de V_{Cu} augmentent en conséquence de la baisse de son énergie de formation. La concentration de trous suit exactement celle de V_{Cu} ici, ce qui montre que les autres défauts ne contribuent pas à la création de porteurs de charge. Par ailleurs, les niveaux de Fermi d'équilibre sont plus proches du VBM qu'en HSE06. Enfin, l'intervalle de concentration de trous obtenu est décalé quasiment d'un ordre de grandeur vers des valeurs plus élevées comparativement aux résultats de la HSE06. Ce constat semble indiquer une meilleure description du système BiCuSeO par la fonctionnelle HSE06 comparativement à la fonctionnelle PBE0, du fait de résultats plus proches des données expérimentales disponibles à $T = 300$ K, bien que les résultats de calcul présentés soient obtenus à la température de synthèse $T = 973$ K. Pour les plus hautes pressions partielles de dioxygène, la tendance décrite pour la fonctionnelle HSE06 se retrouve plus fortement encore avec la fonctionnelle PBE0. Les concentrations de trous obtenues sont encore plus élevées (atteignant $3,5\times10^{21}$ cm^{-3}), plaçant l'intervalle de concentration de porteurs bien au-dessus de celui observé expérimentalement. Ceci semble encore indiquer que la fonctionnelle PBE0 offre une description moins fidèle du composé BiCuSeO. Les tracés d'énergies de formation (figures 6.14,6.15,6.16 et 6.17) et les concentrations à l'équilibre (tableaux 6.6,6.7,4.5 et 6.4) sont disponibles en annexe. [3]

3. La fonctionnelle de calcul est sans doute le choix méthodologique le plus déterminant, néanmoins certaines corrections ont un effet notable sur les tracés d'énergie de formation et donc sur les conclusions qui peuvent en être tirées. Ces effets sont illustrés en annexe, avec la fonctionnelle HSE06, pour les mêmes limites que celles choisies ici (figures 6.21 et 6.20).

Limite triphasée	$\epsilon_{F,eq}$ (eV)	p (cm^{-3})	n (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[Cu_i^{+1}]$ (cm^{-3})	D_3^q	$c[D_3^q]$ (cm^{-3})
Bi_2O_3–Bi_3Se_4	0,00	$1{,}09\times10^{21}$	$4{,}70\times10^{15}$	$1{,}09\times10^{21}$	$3{,}21\times10^{14}$	V_{Bi}^{-3}	$4{,}13\times10^{11}$
Bi_3Se_4–CuSe	0,03	$7{,}91\times10^{20}$	$6{,}96\times10^{15}$	$7{,}91\times10^{20}$	$4{,}44\times10^{14}$	V_{Bi}^{-3}	$2{,}35\times10^{13}$
CuSe–Cu_3Se_2	0,07	$5{,}07\times10^{20}$	$1{,}16\times10^{16}$	$5{,}07\times10^{20}$	$7{,}81\times10^{14}$	V_{Bi}^{-3}	$1{,}08\times10^{14}$
Cu_3Se_2-Cu_2Se	0,12	$2{,}86\times10^{20}$	$2{,}15\times10^{16}$	$2{,}86\times10^{20}$	$1{,}38\times10^{15}$	V_{Bi}^{-3}	$3{,}83\times10^{14}$
Cu_2Se-Bi_2O_3	0,22	$9{,}40\times10^{19}$	$6{,}82\times10^{16}$	$9{,}40\times10^{19}$	$4{,}21\times10^{15}$	V_{Bi}^{-3}	$1{,}27\times10^{15}$

Tableau 4.5 – Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentration de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs avec la fonctionnelle **PBE0**. Calculs avec une supermaille 3×3×3. $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i.

Conclusion du chapitre : Nos résultats montrent que la lacune de cuivre est principalement responsable de la conductivité type p observée dans le composé BiCuSeO. C'est également le défaut qui permet d'expliquer les différentes observations expérimentales sur les porteurs de charge, en particulier la variabilité de la concentration de porteurs ainsi que la difficulté à doper n ce matériau. Ces résultats sont obtenus pour deux pressions partielles de dioxygène montrant que la baisse de $P(O_2)$ favorise la conductivité type p tandis que la hausse de $P(O_2)$ semble offrir de meilleures perspectives pour obtenir une conductivité type n. Ces résultats sont obtenus à la température de synthèse $T = 973$ K de BiCuSeO. L'évolution de ces propriétés avec la température est étudiée dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Effets de la température

La prise en compte de la température dans le formalisme de la théorie thermodynamique des défauts soulève différentes questions. Rappelons d'abord que les calculs sont effectués à 0 K. Les atomes et les électrons du système ne possèdent donc aucune énergie thermique et sont dans leur état fondamental. La température n'est prise en compte que dans le cadre de la thermodynamique et ce à différentes étapes. Mais encore faut-il choisir quelles situations physiques et quels processus expérimentaux veulent être décrits. Les mesures de concentration de porteurs sont généralement effectuées à basses températures ou à l'ambiante, alors que pour les applications visées, un matériau thermoélectrique a une gamme de température idéale de fonctionnement parfois beaucoup plus élevée. Ce chapitre est une discussion sur la modélisation de différentes situations expérimentales pour le composé BiCuSeO, afin de mettre en évidence les conséquences directes de la manière de prendre en compte ce paramètre crucial qu'est la température. Sauf mention contraire les résultats présentés dans ce chapitre sont réalisés avec les calculs utilisant la fonctionnelle HSE06 et des supermailles 3×3×3.

5.1 Comparaison aux mesures expérimentales

La mesure de la concentration de porteurs dans les semi-conducteurs se réalise généralement grâce à l'effet Hall.[190] Certaines études présentent ces mesures pour différentes températures, sur toute une gamme en dessous de $T = 675$ K, température au-delà de laquelle le dispositif incluant des aimants permanents n'est plus fonctionnel.[191, 192] Dans

Limite triphasée	$\varepsilon_{F,eq}$ (eV)	p (cm^{-3})	n (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[Cu_i^{+1}]$ (cm^{-3})	D_3^q	$c[D_3^q]$ (cm^{-3})
Bi_2O_3–Bi_3Se_4	-0,05	$5{,}34\times10^{20}$	$5{,}80\times10^{4}$	$5{,}34\times10^{20}$	$4{,}05\times10^{14}$	Bi_{Cu}^{+2}	$1{,}04\times10^{13}$
Bi_3Se_4–CuSe	-0,03	$2{,}69\times10^{20}$	$1{,}44\times10^{5}$	$2{,}69\times10^{20}$	$9{,}07\times10^{14}$	V_{Bi}^{-3}	$2{,}82\times10^{11}$
CuSe–Cu_3Se_2	-0,02	$1{,}90\times10^{20}$	$2{,}19\times10^{5}$	$1{,}90\times10^{20}$	$1{,}29\times10^{15}$	V_{Bi}^{-3}	$8{,}47\times10^{11}$
Cu_3Se_2-Cu_2Se	0,06	$1{,}22\times10^{19}$	$4{,}06\times10^{6}$	$1{,}22\times10^{19}$	$2{,}00\times10^{16}$	V_{Bi}^{-3}	$2{,}04\times10^{14}$
Cu_2Se-Cu	0,07	$7{,}82\times10^{18}$	$6{,}36\times10^{6}$	$7{,}85\times10^{18}$	$3{,}11\times10^{16}$	V_{Bi}^{-3}	$2{,}88\times10^{14}$
Cu–Bi_2O_3	0,07	$7{,}82\times10^{18}$	$6{,}36\times10^{6}$	$7{,}85\times10^{18}$	$3{,}11\times10^{16}$	V_{Bi}^{-3}	$2{,}36\times10^{13}$

Tableau 5.1 – Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique obtenues à $T = 300$ K avec les concentrations totales de chaque défaut figées à celles obtenues à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs avec une supermaille 3×3×3. $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i.

ces études, le refroidissement après la synthèse et les changements de température avant les mesures d'effet Hall sont *a priori* trop rapides pour permettre au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique, le cas extrême étant la réalisation d'une trempe une fois la synthèse terminée pour ramener le matériau à température ambiante à laquelle la mesure est alors rapidement effectuée.[193, 194, 195] Dans ce cas, si le gel de la structure du composé, et donc de la concentration totale d'un défaut D, paraît légitime (ce qui correspond à l'absence de diffusion chimique), la relaxation des charges est encore possible, et donc les concentrations des différents états de charge des défauts ainsi que les concentrations de porteurs peuvent changer avec la baisse de température. Pour modéliser cette situation, on peut fixer la concentration totale de chaque défaut (donc la somme des concentrations de tous les états de charge d'un même défaut) à celle obtenue à la température de synthèse expérimentale $T = 973$ K et résoudre de façon auto-cohérente l'équation (5.1) à $T = 300$ K, laissant uniquement libre les échanges de charge. Les concentrations de chaque état de charge sont donc libres d'évoluer, de même que les concentrations de porteurs libres. Cette méthode peut être réalisée avec l'outil FROZEN du programme SC-FERMI.[115]

Les résultats obtenus avec cette technique sont présentés tableau 5.1 pour le cas à $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Ces résultats obtenus à $T = 300$ K peuvent être comparés à ceux obtenus à $T = 973$ K présentés tableau 4.2. Malgré la liberté laissée aux concentrations des états de charge des défauts d'évoluer, on observe que le rapport des différents états de charge reste

le même que celui obtenu à $T = 973$ K. Les concentrations de trous libres sont ainsi quasiment inchangées malgré la baisse de température. En revanche, la concentration d'électrons libres devient totalement négligeable par rapport aux autres concentrations, comme expliqué par la réduction de l'étalement de la distribution de Fermi-Dirac à $T = 300$ K au regard de la taille de la bande interdite dans ce composé (0,8 eV). Ces basses concentrations de porteurs étaient déjà observées à cette température dans le cas du système sans défaut à l'équilibre thermodynamique (voir figure 4.2). Le caractère type p de BiCuSeO, vu comme la différence entre les concentrations de trous et celles d'électrons libres, est ainsi encore plus marqué dans ces conditions. Dans les limites riches en cuivre, ce ne sont plus les porteurs libres qui sont principalement responsables de la différence entre la concentration de trous et les concentrations de V_{Cu}^{-1} mais la coexistence de V_{Cu}^{-1} et de Cu_i^{+1}. L'évolution des concentrations de porteurs va de paire avec celle des énergies de Fermi à l'équilibre qui se sont abaissées et qui sont désormais proches du VBM pour toutes les limites triphasées. Les niveaux de Fermi négatifs à l'équilibre thermodynamique dans le cas des limites pauvres en cuivre font de BiCuSeO un semi-conducteur dégénéré dans ces conditions.

Avec cette méthode, il est également possible de comparer quantitativement l'intervalle de concentration de porteurs obtenu avec celui mesuré expérimentalement dans des échantillons non-intentionnellement dopés. Avec des concentrations de trous qui varient de 8×10^{18} cm^{-3} à 5×10^{20} cm^{-3} dans le cas $P(O_2) = 10^{-8}$ atm, on retrouve dans sa limite haute l'intervalle de concentration de porteurs mesurée expérimentalement $[10^{17} - 10^{20}]$ cm^{-3}.[99, 100, 101, 102] Il est donc notable que la méthode de calcul mène à des résultats quantitativement corrects malgré les incertitudes présentes dans la méthodologie employée. Notons que les résultats de concentrations de trous obtenus avec les calculs en supermaille 3×3×3 correspondent davantage aux mesures expérimentales que ceux issus des calculs en supermaille 2×2×2 (voir tableau 6.10 disponible en annexe), ce qui justifie notre méthodologie.

Les résultats de cette méthode pour évaluer les concentrations de porteurs et de défauts à température ambiante dans le cas $P(O_2) = 10^{-4}$ atm sont disponibles en annexe tableau 6.9. Les différences avec les résultats obtenus à $T = 973$ K (voir tableau 4.4) suivent la même tendance que dans le cas à $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Cependant, les concentrations de trous obtenues dans ce cas sont plus élevées que celles obtenues à basse pression partielle en dioxygène,

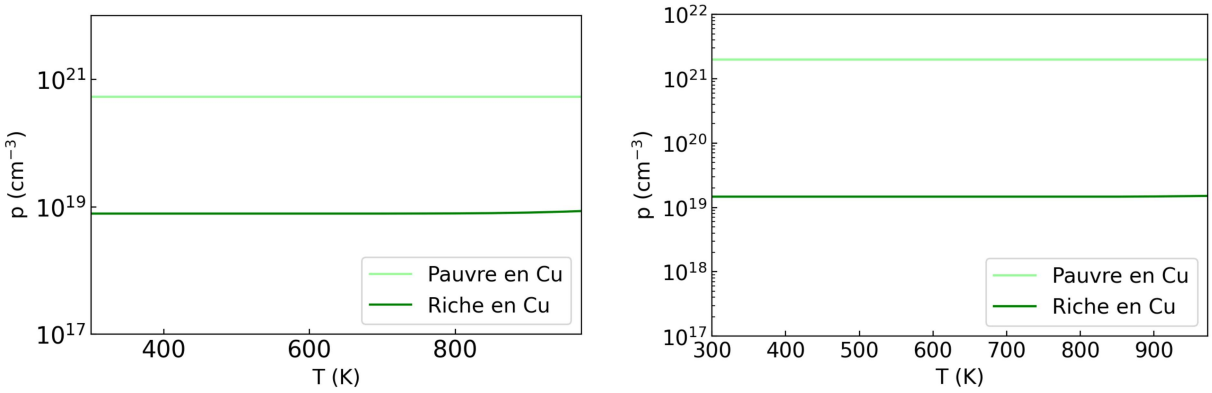
Limite triphasée	$\varepsilon_{F,eq}$ (eV)	p (cm^{-3})	n (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[Cu_i^{+1}]$ (cm^{-3})	D_3^q	$c[D_3^q]$ (cm^{-3})
Bi_2O_3–Bi_3Se_4	-0,08	$1{,}09\times10^{21}$	$1{,}82\times10^{4}$	$1{,}09\times10^{21}$	$3{,}21\times10^{14}$	V_{Bi}^{-3}	$4{,}13\times10^{11}$
Bi_3Se_4–CuSe	-0,07	$7{,}91\times10^{20}$	$3{,}19\times10^{4}$	$7{,}91\times10^{20}$	$4{,}44\times10^{14}$	V_{Bi}^{-3}	$2{,}35\times10^{13}$
CuSe–Cu_3Se_2	-0,05	$5{,}07\times10^{20}$	$6{,}26\times10^{4}$	$5{,}07\times10^{20}$	$7{,}81\times10^{14}$	V_{Bi}^{-3}	$1{,}08\times10^{14}$
Cu_3Se_2-Cu_2Se	-0,03	$2{,}86\times10^{20}$	$1{,}34\times10^{5}$	$2{,}86\times10^{20}$	$1{,}38\times10^{15}$	V_{Bi}^{-3}	$3{,}83\times10^{14}$
Cu_2Se-Bi_2O_3	0,00	$9{,}40\times10^{19}$	$4{,}84\times10^{5}$	$9{,}40\times10^{19}$	$4{,}21\times10^{15}$	V_{Bi}^{-3}	$1{,}27\times10^{15}$

Tableau 5.2 – Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à T = 300 K avec les concentrations totales de chaque défaut figées à celles obtenues à T = 973 K pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs avec la fonctionnelle **PBE0**. Calculs avec une supermaille 3×3×3. $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i.

comme déjà observé à T = 973 K, menant à des valeurs bien supérieures à celles relevées lors de mesures expérimentales sur le composé non dopé BiCuSeO. Ceci est dû au fait que les concentrations de V_{Cu} obtenues sont plus élevées à haute $P(O_2)$.

Les résultats obtenus avec la fonctionnelle PBE0 sont également présentés tableau 5.2 dans le cas $P(O_2) = 10^{-8}$ atm (le cas à $P(O_2) = 10^{-4}$ atm est disponible en annexe tableau 6.5). L'intervalle de concentrations de trous obtenu est décalé vers des concentrations de trous plus élevées que celles obtenues avec la fonctionnelle HSE06, les plus hautes concentrations atteignant même des valeurs non mesurées expérimentalement. On peut donc en conclure que la fonctionnelle HSE06 apporte ici une meilleure description du système BiCuSeO puisque l'intervalle de concentrations de trous obtenu dans les différentes limites thermodynamiques permet de mieux rendre compte des valeurs mesurées expérimentalement pour différentes conditions de synthèse.

Les concentrations de porteurs obtenues pour une synthèse à T = 973 K et après une trempe à la température T sont présentées figure 5.1 pour la limite la plus pauvre en cuivre (Bi_2O_3–Bi_3Se_4) et celle la plus riche en cuivre (Cu–Bi_2O_3) identifiées à T = 973 K et à $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Ces résultats confirment ici que la température T à laquelle est réalisée la trempe ne change quasiment pas la concentration de trous dans le système par rapport à celle obtenue à la température de synthèse. Ces résultats constituent le cas extrême pour lequel après une synthèse à T = 973 K, des mesures à différentes températures sont effectuées



(a) $P(O_2) = 10^{-8}$ atm (b) $P(O_2) = 10^{-4}$ atm

Figure 5.1 – Évolution de la concentration de trous en fonction de la température dans le composé BiCuSeO dans la limite la plus riche en cuivre et celle la plus pauvre en cuivre obtenues pour deux pressions partielles de dioxygène limites à $T = 973$ K, avec la méthode utilisant l'outil FROZEN de SC-FERMI. Calculs avec la fonctionnelle HSE06 en supermaille 3×3×3.

sans que le système n'ait le temps de relaxer. Un autre cas extrême à considérer est donc celui pour lequel l'équilibre thermodynamique est atteint à la température T.

5.2 Relaxation à la température T

Une autre situation expérimentale consiste à considérer que l'équilibre thermodynamique est atteint à une température T et à une pression partielle de dioxygène $P(O_2)$. Ce serait alors comme si les défauts se formaient à une température T différente de la température de synthèse $T = 973$ K et à une autre $P(O_2)$. Cette situation correspond à faire varier progressivement ces deux paramètres et à laisser le temps au système de relaxer à T et $P(O_2)$, ce qui n'est généralement pas le cas lors des mesures expérimentales. Or, certaines applications des TEG les exposent à des températures relativement stables pendant des jours, voire des années.[13] Les coefficients de diffusion expérimentaux dans BiCuSeO ne sont pas connus au jour où est écrite cette thèse, donc l'hypothèse est faite ici qu'ils sont suffisamment grands pour permettre au composé d'atteindre l'équilibre thermodynamique dans ces périodes de temps, du moins au-delà d'une certaine température. Nous étudierons donc par la suite l'équilibre thermodynamique du système pour des températures allant de $T = 600$ K à $T = 1000$ K, rappelons-le, l'intervalle typiquement visé pour les applications de BiCuSeO (voir chapitre 1).

5.2.1 Une méthode courante...

La méthode couramment utilisée dans la littérature ([196, 197, 198, 199])[1] est de calculer les énergies de formation dans une situation thermodynamique fixée, c'est-à-dire des potentiels chimiques relatifs $\Delta\mu_i$ fixés pour chacun des éléments intrinsèques i, puis de calculer l'équilibre thermodynamique à différentes températures T en résolvant l'équation d'électroneutralité :

$$n_0(T) + \sum_{A,\, q_A} q_A c_{eq}[A^{-q_A}](T) = p_0(T) + \sum_{D,\, q_D} q_D c_{eq}[D^{+q_D}](T) \tag{5.1}$$

pour chaque température, en maintenant les énergies de formation constantes. Les concentrations des défauts dépendent de la température, qui intervient dans leur expression selon :

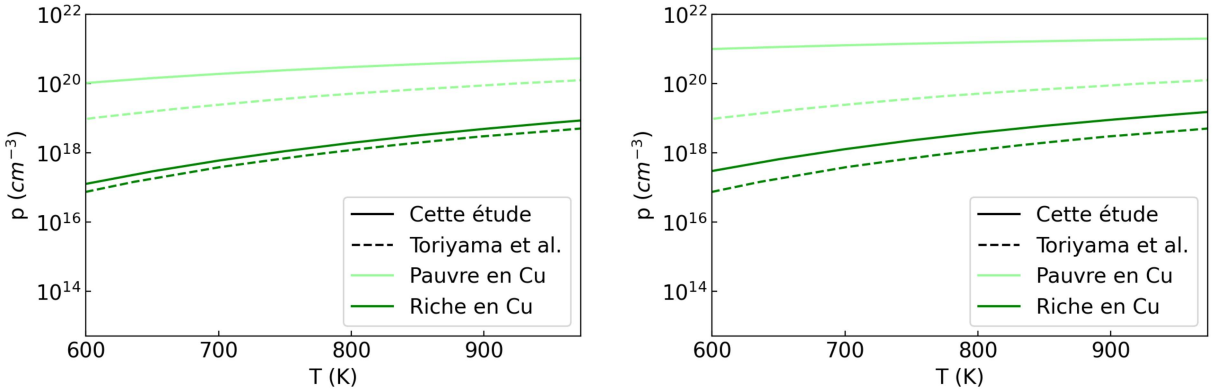
$$c[D^q](T) = c_0 \exp\left(\frac{-E^f[D^q]}{k_B T}\right). \tag{5.2}$$

Notons que l'on trouve également dans la littérature des méthodes qui, après celle décrite ici, applique celle de la section précédente de façon à modéliser une mesure à température ambiante après une thermalisation à la température T.[200, 201]

La figure 5.2 présente les résultats obtenus avec cette méthode en faisant varier la température à une pression partielle fixée à $P(O_2) = 10^{-8}$ atm pour la limite la plus riche en cuivre, donc avec le potentiel chimique relatif du cuivre le plus élevé (Cu-Bi_2O_3), et la limite la plus pauvre en cuivre, soit avec le potentiel chimique relatif du cuivre le plus faible (Bi_2O_3-Bi_3Se_4), identifiées à $T = 973$ K.

Cette technique est notamment employée pour le composé BiCuSeO dans l'article de Toriyama *et al.*[78] En appliquant la même méthode, nous retrouvons les mêmes tendances que dans leurs travaux, à savoir des concentrations de trous qui augmentent lorsque la température varie de 600 K à 1000 K, pour les deux limites thermodynamiques. Elles passent de 1×10^{17} cm^{-3} à 1×10^{19} cm^{-3} pour la limite riche en cuivre et de 1×10^{20} cm^{-3} à 6×10^{20} cm^{-3} pour la limite pauvre en cuivre. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 4, la concen-

1. Nous la qualifions de courante ici, car elle n'est pas systématique dans la littérature. Elle est cependant largement utilisée malgré les critiques que nous lui opposerons par la suite, comme dans l'article de Toriyama *et al.* avec lequel nous faisons des comparaisons dans cette thèse.



(a) $P(O_2) = 10^{-8}$ atm (b) $P(O_2) = 10^{-4}$ atm

FIGURE 5.2 – Évolution de la concentration de trous en fonction de la température dans le composé BiCuSeO dans la limite la plus riche en cuivre (potentiel chimique relatif du cuivre le plus élevé) et celle la plus pauvre en cuivre (potentiel chimique relatif du cuivre le plus faible) à $T = 973$ K : nos résultats avec la méthode courante (en trait plein) et les résultats de Toriyama *et al.*[78] (en pointillé).

tration de trous dans ce composé est majoritairement due aux lacunes de cuivre, dont la concentration dépend du potentiel chimique relatif du cuivre. On peut donc considérer que les valeurs obtenues pour ces deux limites sont les valeurs minimales (pour celles de la limite riche en cuivre) et maximales (pour celle de la limite pauvre en cuivre) accessibles à une température donnée pour le composé BiCuSeO. Les deux courbes définissent donc un intervalle de concentration de porteurs dans lequel est théoriquement située la valeur de concentration de trous dans le composé, quelle que soit la situation thermodynamique à une température donnée. On peut noter que cet intervalle se réduit lorsque la température augmente.

Cependant, cette méthode néglige le fait que la température T, avec la pression partielle de dioxygène $P(O_2)$, définit le potentiel chimique relatif de l'oxygène par la formule :

$$\Delta\mu_O = \frac{1}{2}\left[(H_0 + C_p(T - T_0)) - T\left(S_0 + C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right)\right] + \frac{1}{2}k_B T \ln\left(\frac{P(O_2)}{P_0}\right) \tag{5.3}$$

comme vu dans le chapitre 2. Or, ce potentiel chimique intervient dans l'équation de stabilité de BiCuSeO

$$\Delta_f H_{BiCuSeO} = \Delta\mu_{Bi} + \Delta\mu_{Cu} + \Delta\mu_{Se} + \Delta\mu_O \tag{5.4}$$

et dans celles garantissant la stabilité de BiCuSeO relativement à des phases compétitives potentielles contenant de l'oxygène :

$$\Delta_f H_{PC} \geq \sum_{i \in PC} x_i \Delta\mu_i, \tag{5.5}$$

avec $\Delta_f H_{PC}$ l'enthalpie de formation de la phase compétitive (PC) et x_i la stœchiométrie de l'élément i dans la PC. La valeur de $\Delta\mu_O$ influe donc sur celles des autres potentiels chimiques relatifs. En particulier, elle peut changer les positions, voire la nature des limites triphasées dans le diagramme de stabilité du composé. On a déjà pu observer les conséquences de ce changement de $\Delta\mu_O$ au chapitre 3 en considérant les diagrammes de stabilité de BiCuSeO pour deux $P(O_2)$ différentes et au chapitre 4 en étudiant l'influence de la $P(O_2)$ sur les énergies de formation des défauts.

On pourrait arguer du fait que dans cette méthode courante, le changement en température est compensé par une variation de la pression partielle de dioxygène dans la formule (5.3), de sorte que $\Delta\mu_O$ soit maintenu constant. Toutefois, cette hypothèse d'un potentiel chimique relatif d'oxygène constant ne correspond pas aux conditions expérimentales. Par exemple, au sein d'un TEG, maintenir $\Delta\mu_O$ constant le long d'un plot impliquerait un gradient parfaitement contrôlé de $P(O_2)$ pour compenser le gradient de température, ce qui est difficilement envisageable de réaliser expérimentalement. En outre, pour certaines valeurs de température, la pression partielle de dioxygène requise pour maintenir constant $\Delta\mu_O$ n'est pas réaliste. [2] Il semble donc indispensable de prendre en compte la dépendance de $\Delta\mu_O$ en T pour décrire l'évolution des propriétés d'un composé avec la température.

5.2.2 Approche prenant en compte la dépendance de $\Delta\mu_O$ en T et $P(O_2)$

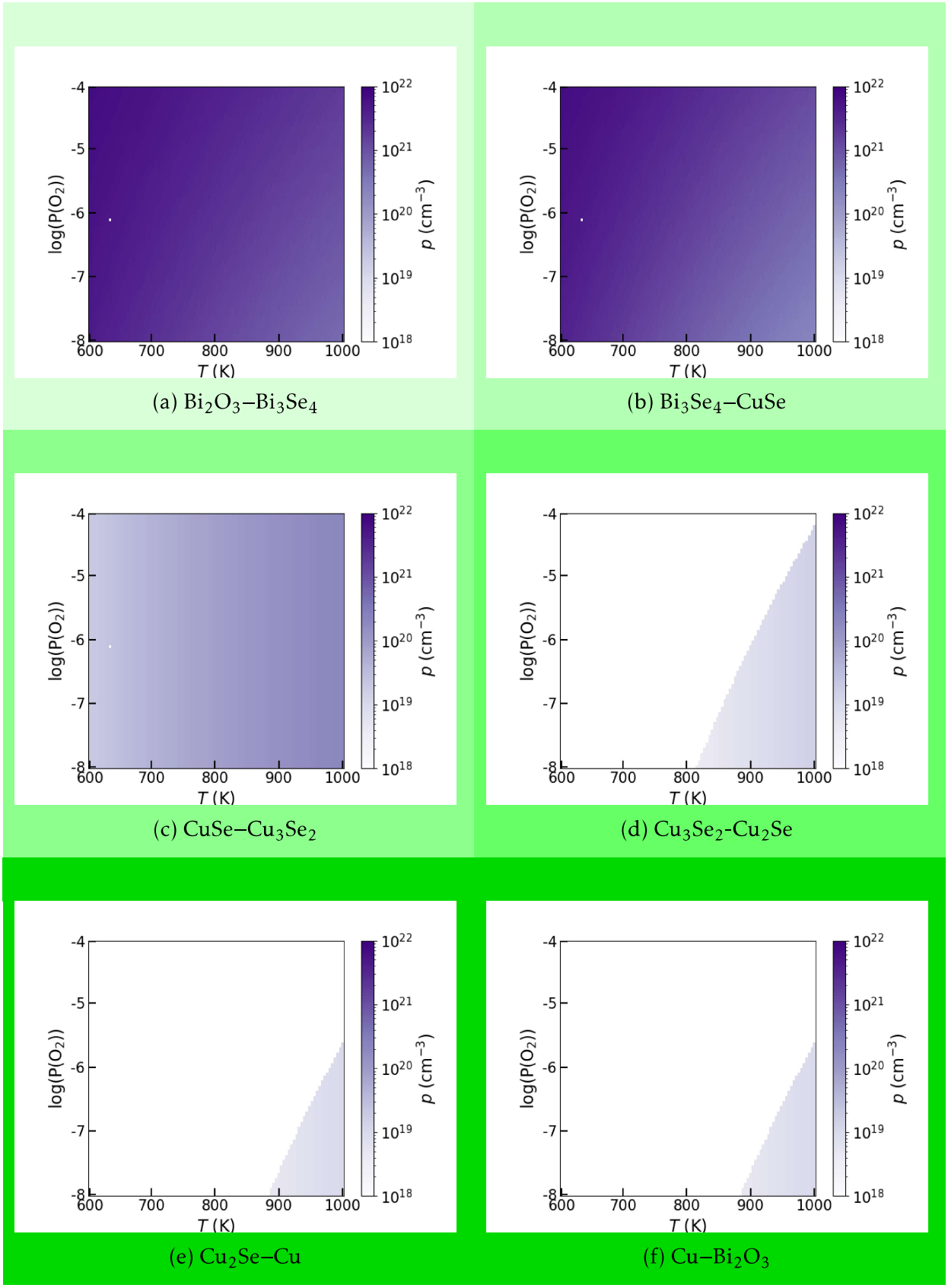
Nous suivons ici une autre méthode, déjà employée dans la littérature pour d'autres composés ([202, 203]), qui permet de décrire les propriétés de BiCuSeO en termes de concentrations de porteurs et de défauts pour différentes températures et pressions partielles de dioxygène visées pour des applications après thermalisation du système. Un programme a été développé par nos soins à partir des codes CPLAP et SC-FERMI pour automatiser la

2. Dans l'article de Toriyama *et al.*, pour la limite riche en cuivre présentée, $\Delta\mu_O = -2,05$ eV ce qui correspond à 600 K à $P(O_2) = 10^{-24}$ atm.

procédure. Pour chaque température T et pression partielle de dioxygène $P(O_2)$, le potentiel chimique relatif de l'oxygène est d'abord évalué, suivant l'équation (5.3), puis les étapes successives déjà décrites dans le chapitre 2 pour obtenir les concentrations de porteurs à l'équilibre sont suivies. Le diagramme de stabilité de BiCuSeO est tracé, les limites triphasées sont identifiées et les énergies de formation sont calculées pour chacune d'entre elles. Enfin, l'équation d'électroneutralité est résolue à la même température T pour chacune des limites triphasées et on obtient ainsi les concentrations de défauts et les concentrations de porteurs à l'équilibre thermodynamique dans chacune de ces limites. Le programme permet de réaliser ces calculs en série pour toute une gamme de température et de pression partielle de dioxygène, permettant d'illustrer sur des cartes l'évolution des concentrations de porteurs majoritaires à l'équilibre thermodynamique en fonction de ces deux paramètres.

La figure 5.3 montre les résultats obtenus pour les limites triphasées identifiées à $T = 973$ K et à $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. La première chose notable est qu'il y a des valeurs de T et de $P(O_2)$ pour lesquelles ces limites triphasées n'existent plus. En effet, les frontières du domaine de stabilité de BiCuSeO se déplacent de façon continue sur le diagramme de stabilité lorsque le potentiel chimique relatif de l'oxygène varie, suivant le système d'équations (5.4) et (5.5). Les phases en compétition avec BiCuSeO peuvent alors changer, de même que la nature des limites triphasées qui forment les sommets de la zone de stabilité. [3] Si l'on considère la limite triphasée Cu-Bi_2O_3 identifiée à $T = 973$ K (la plus riche en cuivre), en diminuant la pression partielle de dioxygène ou en augmentant la température, la phase de cuivre solide s'oxyde et la phase qui devient compétitive à BiCuSeO à sa place est le réservoir Cu_2O. On obtient alors une limite triphasée Cu_2O-Bi_2O_3. Si l'on continue de diminuer la pression partielle en dioxygène ou d'augmenter la température, la phase compétitive Cu_3Se_2 va prendre la place de Cu_2O menant à la limite triphasée Cu_3Se_2-Bi_2O_3. Notons que la concentration de porteurs varie de façon continue lorsque ce changement de limites triphasées s'opère. Ces changements successifs de limite triphasée en variant la température et la pression partielle de dioxygène sont illustrés figure 5.4 avec à gauche, les cartes de concentrations de trous à l'équilibre thermodynamique pour chaque couple (T, $P(O_2)$) dans les limites triphasées

3. Pour certaines valeurs de $\Delta\mu_O$, on obtient même des limites quadriphasées à ces sommets ! Dans l'exemple qui suit, BiCuSeO sera en équilibre avec Cu, Cu_2O et Bi_2O_3 en passant de la limite triphasée Cu-Bi_2O_3 à Cu_2O-Bi_2O_3. Pour une autre valeur de $\Delta\mu_O$, BiCuSeO sera en équilibre avec Cu_2O, Cu_3Se_2 et Bi_2O_3 en passant de la limite triphasée Cu_2O-Bi_2O_3 à Cu_3Se_2-Bi_2O_3.



(a) Bi_2O_3–Bi_3Se_4

(b) Bi_3Se_4–CuSe

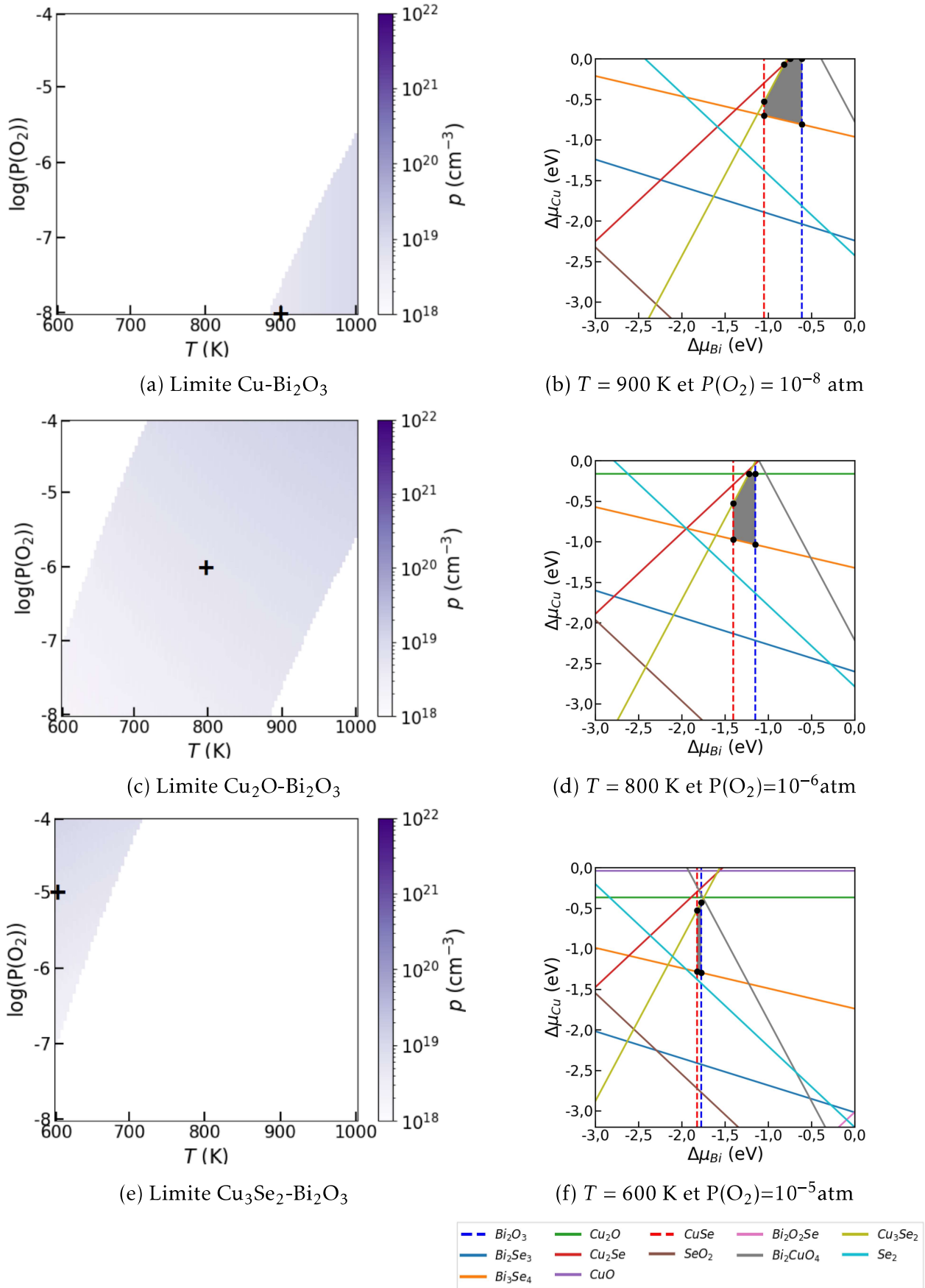
(c) CuSe–Cu_3Se_2

(d) Cu_3Se_2-Cu_2Se

(e) Cu_2Se–Cu

(f) Cu–Bi_2O_3

FIGURE 5.3 – Évolutions de la concentration de trous à l'équilibre thermodynamique (p) en fonction de la température (T) et du logarithme de la pression partielle de dioxygène pour le composé BiCuSeO dans les limites triphasées identifiées à $T = 973$ K et à $P(O_2) = 10^{-8}$ atm.



(a) Limite Cu-Bi_2O_3

(b) T = 900 K et $P(O_2) = 10^{-8}$ atm

(c) Limite Cu_2O-Bi_2O_3

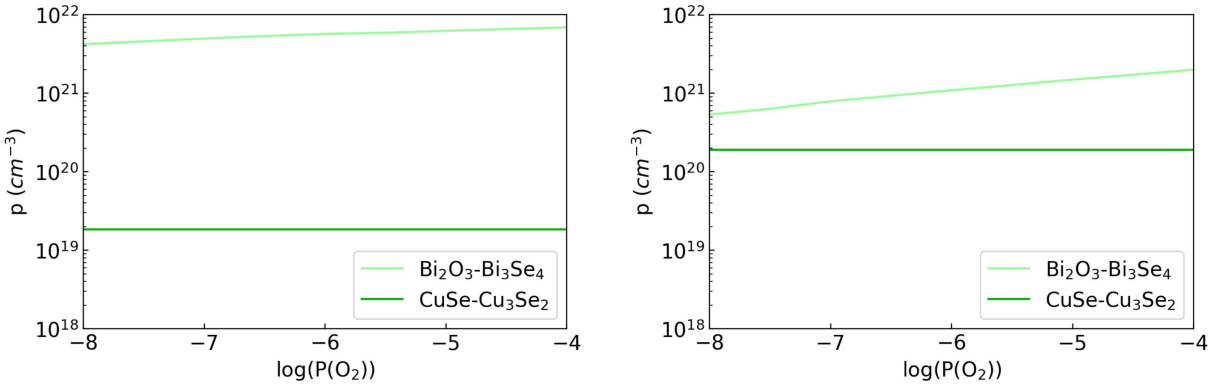
(d) T = 800 K et $P(O_2)=10^{-6}$atm

(e) Limite Cu_3Se_2-Bi_2O_3

(f) T = 600 K et $P(O_2)=10^{-5}$atm

FIGURE 5.4 – Cartes de concentration de trous dans la limite triphasée la plus pauvre en cuivre et la plus riche en bismuth obtenues en ayant fait varier T et $P(O_2)$ figures (a), (c) et (e). La nature de cette limite change avec ces paramètres et un diagramme de stabilité pour un des couples (T, $P(O_2)$) (noté par une croix sur la carte) où cette limite existe est présenté figures (b), (d) et (f).

mentionnées et à droite, les diagrammes de stabilité pour un couple (T, $P(O_2)$) pour lequel cette limite triphasée existe (situé par une croix sur la carte correspondante). Les cartes de concentration de trous des autres limites triphasées accessibles par le système lorsque T et $P(O_2)$ varient sont en annexe figure 6.22. Ce phénomène de changement de phases en compétition avec BiCuSeO en variant les paramètres physiques T et $P(O_2)$ marque une première différence avec la méthode courante, pour laquelle il ne peut être observé étant donné que le jeu de potentiels chimiques relatifs $\Delta\mu_i$ est fixé et que le diagramme de stabilité est considéré comme invariant.



(a) $T = 600$ K (b) $T = 973$ K

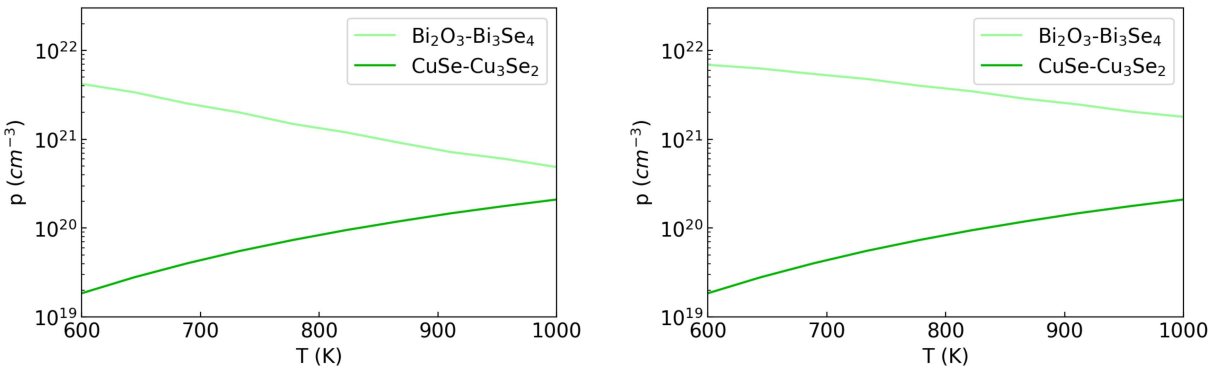
Figure 5.5 – Évolutions de la concentration de trous en fonction de la pression partielle de dioxygène dans le composé BiCuSeO dans les limite Bi_2O_3-Bi_3Se_4 et CuSe-Cu_3Se_2 obtenues pour deux températures avec la méthode présentée dans cette section.

Si on se place à température constante, comme illustré dans la figure 5.5 pour $T = 600$ K (figure 5.5a) et $T = 973$ K (figure 5.5b), deux tendances s'observent : soit la concentration de trous augmente avec $P(O_2)$, c'est le cas des limites Bi_2O_3-Bi_3Se_4 et Bi_3Se_4-CuSe, soit la concentration de trous est indépendante de $P(O_2)$ à une température donnée ce qui est le cas pour les limites CuSe-Cu_3Se_2, Cu_3Se_2-Cu_2Se, Cu_2Se-Cu et Cu-Bi_2O_3. Pour comprendre ces observations, il faut une fois encore considérer les différentes étapes qui mènent à la concentration de trous à l'équilibre et garder à l'esprit que le défaut qui contribue quasi exclusivement à cette quantité dans BiCuSeO est la lacune de cuivre, sur toute la gamme de température d'application, comme montré pour la limite triphasée la plus riche en cuivre et celle la plus pauvre en cuivre à différentes températures tableau 5.3. Ainsi, le potentiel chimique relatif du cuivre des différentes limites triphasées va permettre d'expliquer simplement le comportement de la concentration de porteurs. Pour les limites CuSe-Cu_3Se_2 ou

Limite triphasée	+ pauvre en Cu			+ riche en Cu		
Température (K)	p (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[D_2^q]$ (cm^{-3})	p (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[D_2^q]$ (cm^{-3})
600	$4{,}20\times10^{21}$	$4{,}20\times10^{21}$	$1{,}68\times10^{8}$	$1{,}66\times10^{18}$	$1{,}65\times10^{18}$	$2{,}03\times10^{14}$
800	$1{,}30\times10^{21}$	$1{,}30\times10^{21}$	$2{,}23\times10^{12}$	$3{,}31\times10^{18}$	$3{,}17\times10^{18}$	$9{,}11\times10^{14}$
1000	$4{,}87\times10^{20}$	$4{,}87\times10^{20}$	$8{,}71\times10^{14}$	$1{,}03\times10^{19}$	$9{,}51\times10^{18}$	$4{,}46\times10^{16}$

Tableau 5.3 – Valeurs de concentrations de trous (p), de lacune de cuivre chargée -1 ($c[V_{Cu}^{-1}]$), et du deuxième défaut le plus concentré dans le système dans chaque cas ($c[D_2^q]$) pour différentes températures et pour les limites triphasées la plus pauvre et la plus riche en cuivre à chaque température.

Cu_3Se_2-Cu_2Se, un changement de $P(O_2)$, et donc un changement de $\Delta\mu_O$ ne va pas avoir de répercussion sur $\Delta\mu_{Cu}$, qui est déjà fixé par les conditions de co-stabilité des deux phases compétitives (deux équations et deux inconnues $\Delta\mu_{Cu}$ et $\Delta\mu_{Se}$). Par conséquent, l'énergie de formation de V_{Cu} va rester inchangée et la concentration de trous à l'équilibre thermodynamique également. De même, pour les limites Cu_2Se-Cu et Cu-Bi_2O_3, le potentiel chimique relatif du cuivre est nul par coexistence de BiCuSeO avec la phase de référence du cuivre, Cu(s). Pour les limites Bi_2O_3-Bi_3Se_4 et Bi_3Se_4-CuSe en revanche, un changement de $\Delta\mu_O$ va avoir des répercussions sur $\Delta\mu_{Cu}$, de par les conditions de co-stabilité de BiCuSeO avec ses deux phases compétitives, et donc sur l'énergie de formation de V_{Cu} et finalement sur la concentration de trous.



(a) $P(O_2) = 10^{-8}$ atm (b) $P(O_2) = 10^{-4}$ atm

Figure 5.6 – Évolutions de la concentration de trous en fonction de la température dans le composé BiCuSeO dans les limites Bi_2O_3-Bi_3Se_4 et CuSe-Cu_3Se_2 obtenues pour deux pressions partielles de dioxygène limites à $T = 973$ K, avec la méthode présentée dans cette section.

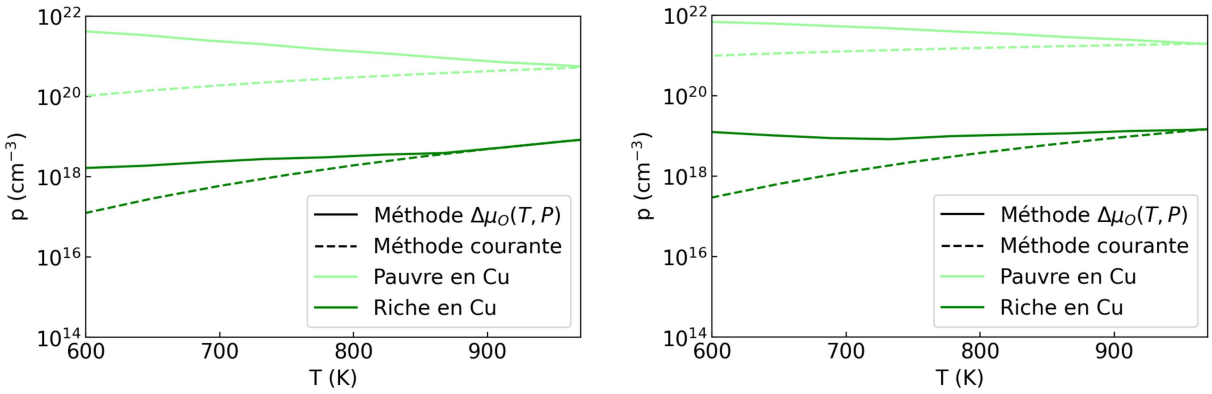
À pression partielle de dioxygène constante, en diminuant la température, la concentration

de trous va diminuer dans les limites CuSe-Cu_3Se_2, Cu_3Se_2-Cu_2Se, Cu_2Se-Cu et Cu-Bi_2O_3, comme illustré figure 5.6 pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm (figure 5.6a) et $P(O_2) = 10^{-4}$ atm (figure 5.6b). Comme on l'a vu avec l'évolution en fonction de $P(O_2)$ à température constante pour ces limites triphasées, l'énergie de formation de V_{Cu} n'est pas impactée par un changement de $\Delta\mu_O$. L'allure de la concentration de trous avec la température est donc uniquement due aux évolutions en température de la concentration de trous (suivant Fermi-Dirac) et de la concentration de V_{Cu} (suivant Arrhenius). La distribution de Fermi-Dirac qui dicte l'évolution en température de la concentration de trous en l'absence de défauts conduit en effet à une baisse de la concentration de porteurs lorsque la température diminue (voir à nouveau figure 4.2). Cependant, nous avons montré que dans ce composé, la concentration de porteurs intrinsèques est négligeable devant la concentration de lacunes de cuivre. C'est donc ici l'évolution de la concentration de V_{Cu} avec la loi d'Arrhenius (équation (5.2)) qui est responsable de la diminution de la concentration de trous lorsque la température diminue, en considérant le système à l'équilibre thermodynamique à chaque température. L'évolution en température de la concentration de trous dans ces limites est donc la même qu'avec la méthode courante (puisque l'énergie de formation de V_{Cu} est indépendante de T et de $P(O_2)$), du moins dans les gammes de T et de $P(O_2)$ où ces limites existent. En revanche, pour les limites Bi_2O_3-Bi_3Se_4 et Bi_3Se_4-CuSe, la tendance opposée est observée : la concentration de trous augmente lorsque la température diminue à $P(O_2)$ fixée (voir à nouveau les figures 5.6a et 5.6b). On a vu que pour ces limites, un changement de $\Delta\mu_O$ entraîne un changement de $\Delta\mu_{Cu}$ et donc d'énergie de formation de V_{Cu}. Cette tendance peut s'expliquer de la manière suivante : lorsque la température change, les évolutions de la concentration de porteurs intrinsèques libres (suivant la distribution de Fermi-Dirac) et de la concentration de lacunes de cuivre (suivant la loi d'Arrhenius) peuvent être compensées par l'évolution de la concentration de lacunes de cuivre du fait de leur changement d'énergie de formation. Donc, dans ces limites triphasées, la baisse attendue en concentration de trous est compensée par une hausse en concentration de V_{Cu}, elle-même due à une baisse de l'énergie de formation de V_{Cu} du fait du changement des potentiels chimiques relatifs du cuivre et de l'oxygène. La formule (5.3) montre que diminuer la température augmente $\Delta\mu_O$. Or, si l'on résout le système d'équations de co-stabilité de BiCuSeO avec les phases compétitives Bi_2O_3 et Bi_3Se_4

par exemple (équations (5.4) et (5.5)), on obtient alors l'expression suivante pour le potentiel chimique relatif du cuivre :

$$\Delta\mu_{Cu} = \left[\Delta_f H_{BiCuSeO} - \frac{1}{8}\Delta_f H_{Bi_2O_3} - \frac{1}{4}\Delta_f H_{Bi_3Se_4}\right] - \frac{5}{8}\Delta\mu_O . \tag{5.6}$$

Il est donc explicite ici qu'une augmentation de $\Delta\mu_O$ conduit à une diminution de $\Delta\mu_{Cu}$, ce qui mène à une baisse de l'énergie de formation de V_{Cu}, donc à une hausse de la concentration de V_{Cu} et finalement à une hausse de la concentration de trous, ceci en se limitant toujours à considérer uniquement la lacune de cuivre pour l'analyse. Il reste à comprendre pourquoi cet effet est plus important que l'effet de la température dans la loi d'Arrhenius sur la concentration de V_{Cu}. Ceci est simplement dû aux variations énergétiques respectives de ces deux effets dans l'équation. Ainsi, dans le cas $P(O_2) = 10^{-8}$ atm, lorsque T varie de 973 K à 600 K, $\Delta\mu_O$ varie de $-1,83$ eV à $-1,09$ eV, soit une baisse de $0,42$ eV pour $\Delta\mu_{Cu}$ d'après (5.6) et d'autant pour l'énergie de formation de V_{Cu} d'après (2.7). Or, la variation de température de 373 K représentant une variation énergétique de seulement $0,03$ eV, c'est donc bien l'effet du potentiel chimique relatif de l'oxygène qui l'emporte. Notons que cet effet ne serait pas observable si la concentration de V_{Cu} était négligeable devant la concentration de trous libres du composé sans défaut pour les températures considérées.



(a) $P(O_2) = 10^{-8}$ atm (b) $P(O_2) = 10^{-4}$ atm

Figure 5.7 – Évolutions de la concentration de trous en fonction de la température dans le composé BiCuSeO dans la limite la plus riche en cuivre et celle la plus pauvre en cuivre obtenue pour deux pressions partielles limites à $T = 973$ K, avec la méthode prenant en compte la dépendance de $\Delta\mu_0$ en T et $P(O_2)$ (en trait plein) et la méthode courante (en pointillé).

Ces résultats montrent la pertinence de considérer cette méthode. Pour être comparées à la

méthode courante, les concentrations de trous de la limite la plus riche en cuivre et de la limite la plus pauvre en cuivre sont tracées en fonction de la température figure 5.7 pour les deux pressions partielles de dioxygène, limites $P(O_2) = 10^{-8}$ atm et $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Notons que la limite la plus pauvre en cuivre est toujours Bi_2O_3-Bi_3Se_4. En revanche, la nature de la limite la plus riche en cuivre évolue avec la température comme montré précédemment. Ainsi, les valeurs reportées pour la concentration de trous en allant des basses aux hautes températures sont obtenues successivement dans les limites Cu_2O-Bi_2O_3 puis Cu-Bi_2O_3 dans le cas $P(O_2) = 10^{-8}$ atm et Cu_3Se_2-Bi_2O_3 puis Cu_2O-Bi_2O_3 dans le cas $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Ces changements de limites triphasées dans la limite la plus riche en cuivre se traduisent par des ruptures de pentes à $T = 870$ K figure 5.7a et à $T = 735$ K figure 5.7b. La décroissance en température de la concentration de trous pour la limite la plus pauvre en cuivre montre que BiCuSeO peut avoir de meilleures concentrations de porteurs à des températures plus basses dans certaines limites thermodynamiques contrairement à ce qui est conclu de la méthode courante. Les valeurs de la concentration de trous sont également plus élevées sur toute la gamme de température considérée, étant de $4,20 \times 10^{21}$ cm^{-3} à $T = 600$ K dans cette approche pour $1,04 \times 10^{20}$ cm^{-3} à $T = 600$ K dans la méthode courante, pour atteindre $5,34 \times 10^{20}$ cm^{-3} pour les deux méthodes à la température de synthèse $T = 973$ K, dans le cas $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Pour les limites les plus riches en cuivre, la concentration de trous prend des valeurs plus élevées que la méthode courante lorsqu'on diminue la température depuis la température de synthèse, du fait du changement de limites triphasées. Dans le cas $P(O_2) = 10^{-8}$ atm, à $T = 600$ K, la concentration de trous est de $1,26 \times 10^{17}$ cm^{-3} avec la méthode courante pour $1,66 \times 10^{18}$ cm^{-3} avec l'approche suivie dans cette section. Pour des situations laissant au système le temps de relaxer vers l'équilibre thermodynamique, les concentrations de trous dans BiCuSeO sont donc sous-estimées par la méthode courante aux plus basses températures de la gamme considérée. En conséquences, ces résultats prévoient des concentrations de porteurs plus élevées que la méthode courante dans un TEG. En effet, la différence de température entre sources chaude et froide instaure un gradient de température dans les plots. Ainsi, comme expliqué dans le chapitre 1, les propriétés thermoélectriques à optimiser pour un matériau ne sont pas celles uniquement à la température de la source chaude, mais aussi celles pour l'intervalle de température allant de la source froide à la

source chaude (en négligeant les pertes aux interfaces). Il est donc important de considérer les concentrations de porteurs, dont dépendent les propriétés de transport, sur toute la gamme de température. Rappelons tout de même ici qu'une limitation importante de notre étude est de considérer le composé BiCuSeO non dopé. Or, l'introduction d'un défaut dopant extrinsèque peut totalement changer les variations de la concentration de porteurs avec la température et la pression partielle de dioxygène obtenues en considérant uniquement les défauts ponctuels intrinsèques.

Conclusion du chapitre : La prise en compte de la température dans les calculs de concentration de porteurs et de défauts dans les semi-conducteurs peut se faire suivant différentes méthodes cherchant à modéliser différentes situations expérimentales. Nous avons montré ici avec BiCuSeO que ces choix affectent qualitativement et quantitativement les dépendances en température des concentrations de défauts et de porteurs dans les semi-conducteurs et méritent donc d'être considérés pour décrire au mieux les propriétés de transport dans les conditions réelles. L'approche suivie pour modéliser BiCuSeO après thermalisation à différentes températures mène à des comportements variés pour la concentration de trous. En particulier, cette concentration de trous augmente lorsque la température diminue pour certaines limites triphasées du fait de la dépendance en température du potentiel chimique relatif de l'oxygène. Cette approche est susceptible de présenter des résultats déviant de ceux obtenus avec la méthode courante, d'abord en cas de changement de phases compétitives au composé d'intérêt lorsque la température évolue et particulièrement pour tous les systèmes contenant des éléments volatils dont la phase de référence est une molécule gazeuse diatomique dans les conditions de synthèse (par exemple O, Se, N, H, Cl et F).[198, 199] Cette approche mérite donc sans doute d'être généralisée à l'avenir.

Chapitre 6

Propriétés de transport

Dans ce chapitre, nous présentons une étude préliminaire du transport électronique dans BiCuSeO dans le formalisme de l'équation du transport de Boltzmann (BTE) et de l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA). Les résultats se veulent qualitatifs du fait du niveau de description employé, qui n'inclut pas de dépendance en énergie pour le temps de relaxation. Dans la littérature, certains travaux tirent des valeurs de temps de relaxation de mesures expérimentales à chaque température.[204] D'autres considèrent une dépendance en température et en concentration de porteurs pour le temps de relaxation avec des modèles empiriques à partir d'une valeur expérimentale à une température et une concentration de porteurs données. [205, 206] D'autres encore considèrent des modèles issus de la théorie de déformation des potentiels.[207] Les travaux les plus précis prennent en compte différents temps de relaxation dépendant de l'énergie des électrons comptant pour différents phénomènes de diffusion et utilisent la règle de sommation de Matthiessen.[208] Les grandeurs principales caractérisant le transport thermoélectrique, à savoir la conductivité électrique, la conductivité thermique électronique et le coefficient Seebeck, sont d'abord présentées pour le composé parfait BiCuSeO en fonction du potentiel chimique électronique, c'est-à-dire le niveau de Fermi relatif. L'évolution en température de ces grandeurs est ensuite analysée selon la même volonté de rendre compte des situations expérimentales que dans le chapitre précédent : soit en partant d'une mesure de concentration de porteurs pour déterminer le niveau de Fermi relatif dans le système, soit en utilisant l'étude thermodynamique des défauts intrinsèques du chapitre 4 pour étudier les propriétés de transport attendues dans des conditions thermodynamiques limites.

6.1 Effets du potentiel chimique électronique

6.1.1 Résultats pour le composé parfait

Nous présentons ici les propriétés de transport du composé parfait BiCuSeO, soit sans défaut intrinsèque ni dopant extrinsèque. Dans la figure 6.1, les propriétés de transport sont présentées selon la direction xx (équivalente à la direction yy par symétrie) dans la colonne de gauche et selon la direction zz dans la colonne de droite. Il s'agit du coefficient Seebeck S (figures 6.1a et 6.1b), de la conductivité électrique σ (figures 6.1c et 6.1d) et de la conductivité thermique électronique κ_e (figures 6.1e et 6.1f). Leur évolution en fonction du niveau de Fermi relatif est représentée pour trois températures (300 K, 600 K et 973 K). Comme présenté dans la section 2.5, ces grandeurs dépendent de la TDF qui elle même dépend de la DOS, des vitesses de bandes et du temps de relaxation. Dans la figure 6.2, nous illustrons à titre d'exemple par des schémas simplifiés l'évolution de ces différents paramètres en fonction du niveau de Fermi relatif, dont dépendent les grandeurs du transport, dans un modèle simplifié d'une bande simple parabolique. Dans ce modèle, la TDF $\Xi(E)$ peut s'écrire sous la forme simplifiée :

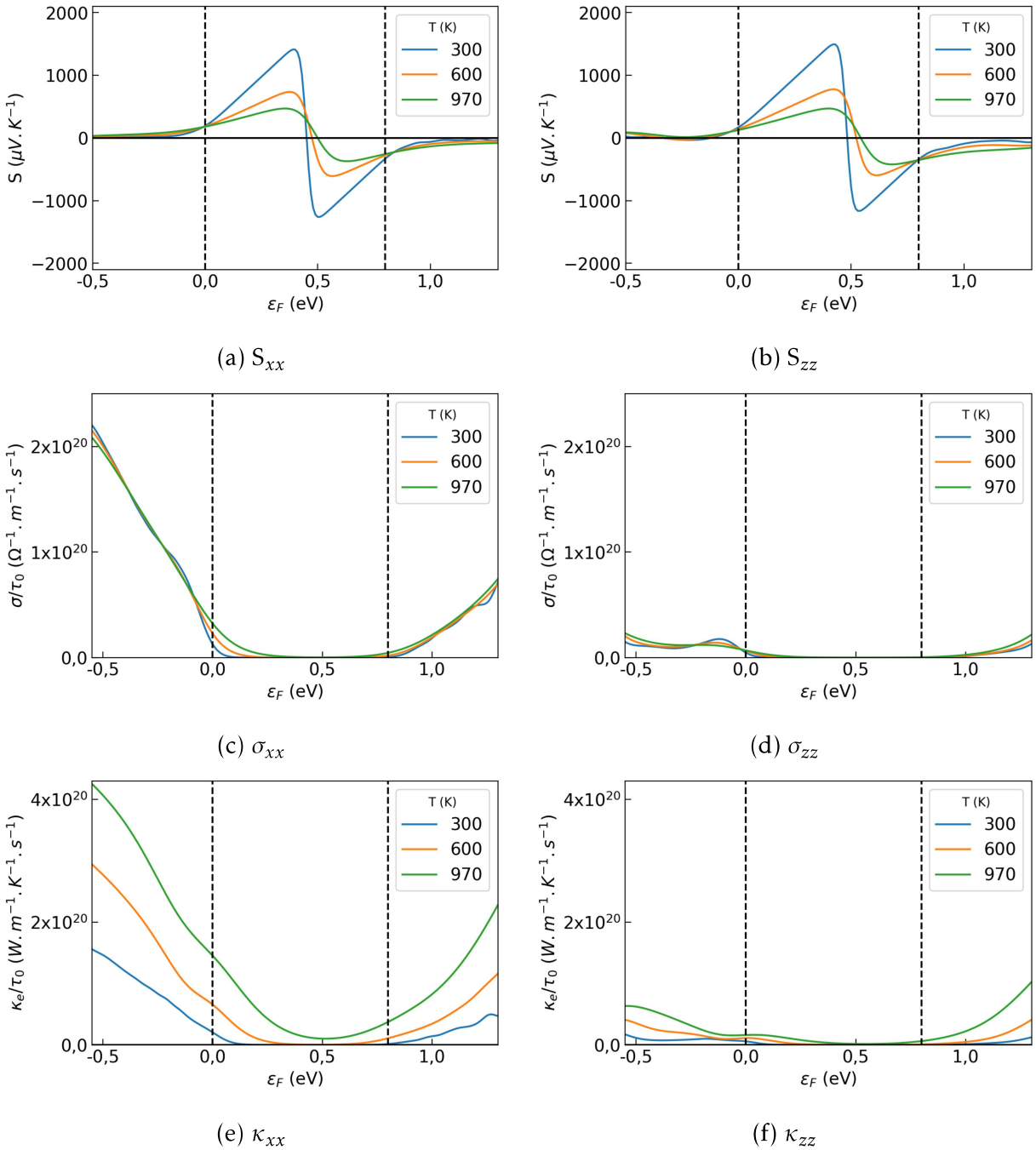
$$\Xi_{ab}(E) = \rho(E)v^2(E)\tau_0, \tag{6.1}$$

avec $\rho(E)$ la densité d'état électronique, $v(E)$ la vitesse de bande et τ_0 le temps de relaxation constant.[209] Les figures notées σ, σS et κ_e représentent les expressions qui, intégrées sur l'énergie, sont proportionnelles à ces grandeurs respectives à température fixée (voir section 2.5). Pour la conductivité électrique, il s'agit de

$$\frac{-\partial f}{\partial E}\Xi, \tag{6.2}$$

pour le coefficient Seebeck multiplié par la conductivité électrique, il s'agit de

$$\frac{-\partial f}{\partial E}\Xi(E - \varepsilon_{F,eq}), \tag{6.3}$$



(a) S_{xx} (b) S_{zz}

(c) σ_{xx} (d) σ_{zz}

(e) κ_{xx} (f) κ_{zz}

FIGURE 6.1 – Propriétés de transport du composé parfait en fonction du niveau de Fermi relatif au VBM pour différentes températures. Les lignes pointillées verticales indiquent les bords de bandes.

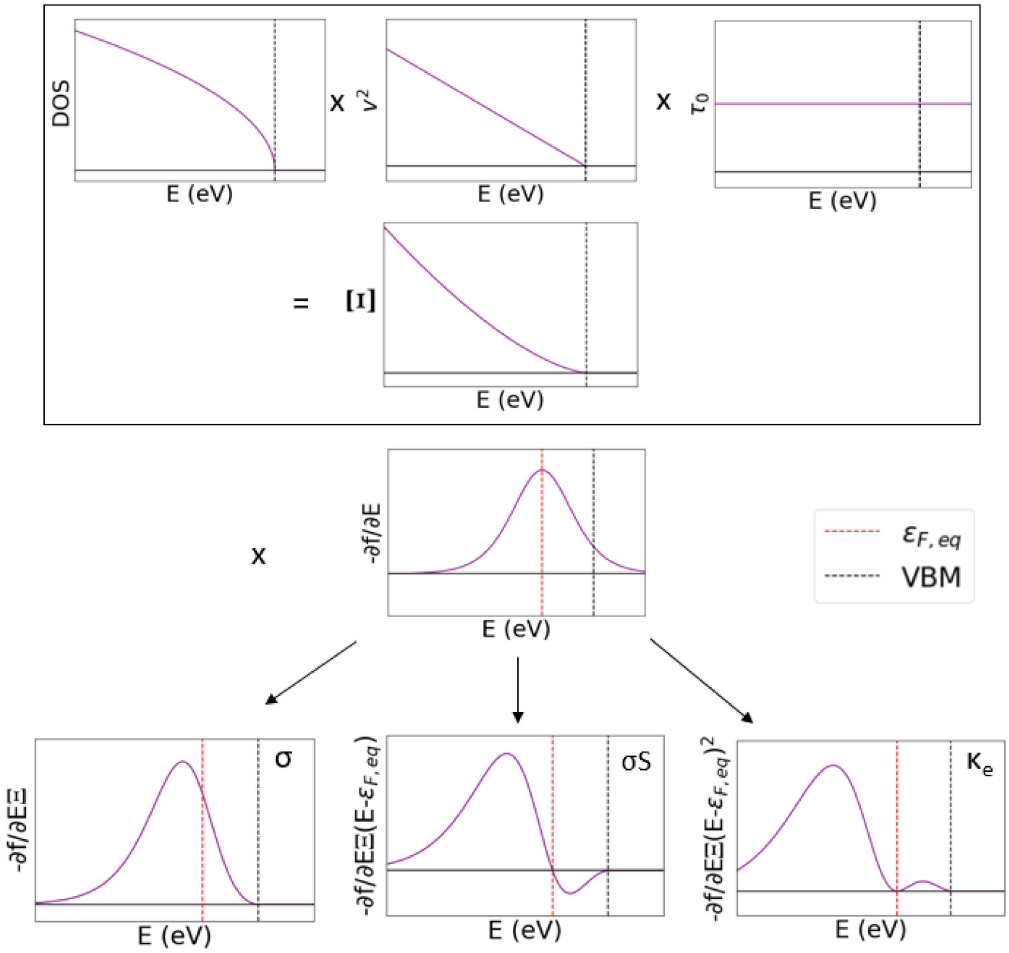


FIGURE 6.2 – Schéma de l'évolution des différents paramètres impliqués dans le calcul des grandeurs du transport en fonction du niveau de Fermi relatif au VBM. Cas d'une bande parabolique simple pour la bande de valence.

et pour la conductivité thermique électronique, il s'agit de

$$\frac{-\partial f}{\partial E}\Xi(E-\varepsilon_{F,eq})^2. \tag{6.4}$$

Les schémas sont représentés pour des niveaux de Fermi dans la bande de valence mais on retrouve le cas équivalent dans la bande de conduction en remplaçant le VBM par le CBM et en considérant un axe des abscisses décroissant en potentiel chimique. Cette figure est utilisée dans l'analyse de nos résultats pour chercher à expliquer qualitativement les tendances observées.

À une température donnée, le coefficient Seebeck augmente en valeur absolue lorsque le potentiel chimique se rapproche du centre de la bande interdite. En effet, le coefficient Seebeck dépend de la différence entre l'aire sous la partie négative de la courbe et l'aire sous la partie positive de la courbe de l'expression 6.3 tracée schéma σS de la figure 6.2. Comme

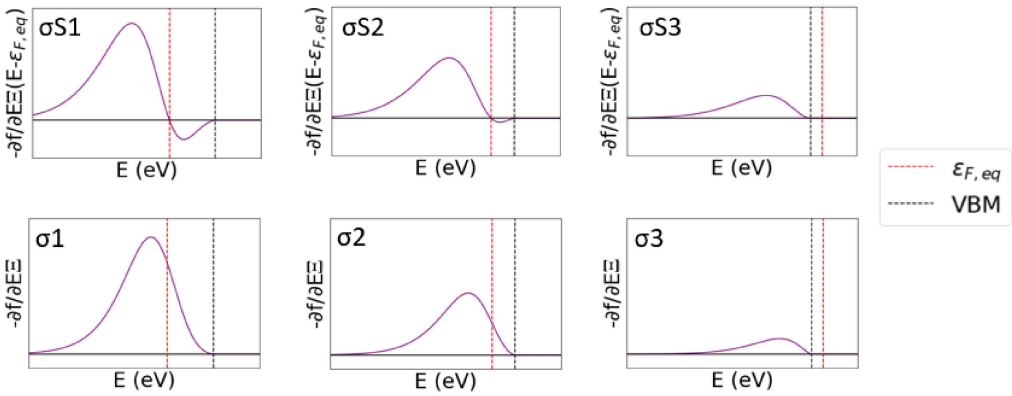
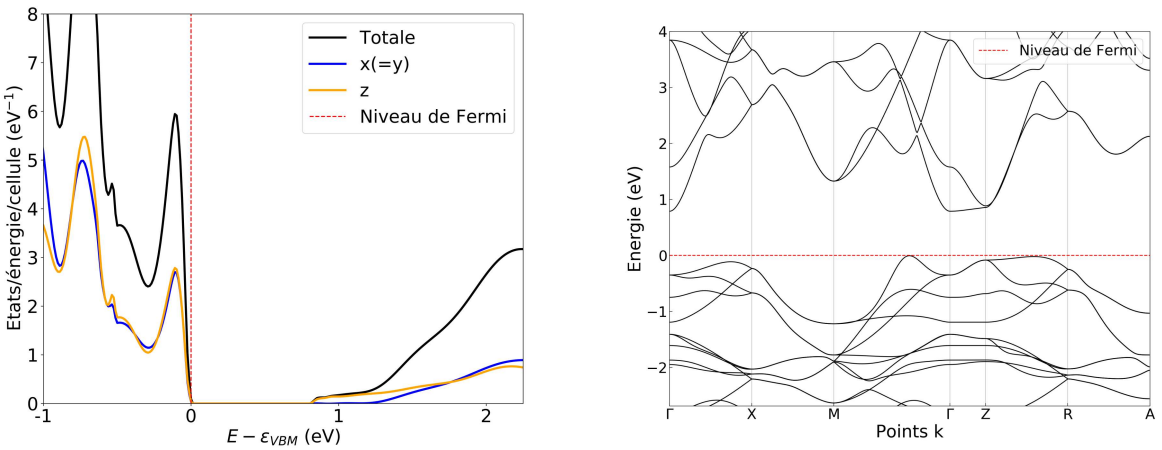


FIGURE 6.3 – Schéma de l'évolution de l'expression dont l'intégrale est proportionnelle au coefficient Seebeck en fonction du niveau de Fermi relatif au VBM. Différents niveaux de Fermi thermodynamiques ($\varepsilon_{F,eq}$) sont considérés dans les schémas S1 et $\sigma 1$, S2 et $\sigma 2$ ainsi que S3 et $\sigma 3$. Cas d'une bande parabolique simple pour la bande de valence.

illustré schématiquement figure 6.3, plus l'énergie du niveau de Fermi thermodynamique augmente, d'abord en s'approchant du VBM puis en s'en éloignant vers le milieu du gap, plus cette différence augmente, même si dans l'absolu l'aire sous la courbe diminue également. Cela pourrait mener à une baisse du coefficient Seebeck mais l'expression 6.3 doit être divisée par σ après avoir été intégrée. Or, l'aire sous la courbe de l'expression 6.2 diminue également. Il semblerait donc que la baisse de σ soit plus forte que celle de l'intégrale de l'expression 6.3 pour que le coefficient Seebeck augmente lorsque le niveau de Fermi croît depuis la bande de valence. Le coefficient Seebeck passe par un extremum avant de changer de signe pour une valeur du potentiel chimique électronique (notée $\varepsilon_{F,S=0}$) qui annule l'expression $S = \frac{S_t\sigma_t + S_e\sigma_e}{\sigma_t + \sigma_e}$, présentée chapitre 1. La valeur de $\varepsilon_{F,S=0}$ dépend de la température et suit la tendance observée pour $\varepsilon_{F,p_0=n_0}$ dans la figure 4.2, à savoir celle de s'éloigner du milieu de la bande interdite lorsque la température augmente, qui provient de l'asymétrie de la densité d'états électroniques entre la bande valence et la bande de conduction ainsi que de la distribution de Fermi-Dirac. Pour autant, $\varepsilon_{F,S=0}$ est différent de $\varepsilon_{F,p_0=n_0}$, qui ne dépend que de la DOS, alors que dans l'expression du coefficient Seebeck, la fonction de distribution du transport dépend également de la vitesse de bandes des porteurs (et dans le cas général du temps de relaxation qui dépend de l'énergie des électrons, qu'on ne considère pas ici). Le coefficient Seebeck est généralement positif pour des niveaux de Fermi relatifs inférieurs à $\varepsilon_{F,S=0}$ et négatif pour ceux supérieurs à $\varepsilon_{F,S=0}$, ce qui vient d'une DOS généralement décroissante dans la bande de valence et généralement croissante dans la bande de conduction. On observe



(a) DOS totale et projetée

(b) Diagramme de bandes

FIGURE 6.4 – (a) Densité d'états électroniques totale et projetée sur les orbitales ayant une composante selon la direction *xx* (Bi[6px], Cu[3dxy,3dxz,3d(x^2-y^2)], Se[4px], O[2s,1px]) (ou *yy* par symétrie) et selon la direction *zz* (Bi[6pz], Cu[3dyz,3dxz,3d(z^2)], Se[4pz], O[2s,1pz]) de BiCuSeO en fonction de l'énergie relative au VBM. (b) Diagramme de bandes du composé parfait BiCuSeO en maille simple.

cependant un coefficient Seebeck négatif dans la bande de valence dans la direction *zz* (figure 6.1b), dans une gamme limitée de niveau de Fermi relatif. Cet effet provient de la forme de la DOS de BiCuSeO dans la bande de valence, qui passe par un premier maximum à environ 0,1 eV en dessous du VBM (voir figure 6.4a) et est ainsi croissante entre −0,3 eV et −0,1 eV environ. Cet effet est illustré de manière schématique figure 6.5, suivant le modèle de la figure 6.2, avec une DOS de forme parabolique dans la bande de valence. Dans ce modèle, on observe que la position du niveau de Fermi thermodynamique par rapport au maximum de la DOS (qui est obtenu pour un potentiel chimique électronique Dmax) va changer le signe du coefficient Seebeck. Sur le schéma σS2, le niveau de Fermi thermodynamique est égal à Dmax et la courbe est antisymétrique par rapport au potentiel chimique électronique, ce qui doit mener à un coefficient Seebeck nul en l'intégrant. En revanche, si le niveau de Fermi thermodynamique est supérieur (schéma σS1) ou inférieur (schéma σS3) à Dmax, le signe de l'aire sous la courbe la plus grande ne sera pas le même, ce qui signifie que le signe du coefficient Seebeck ne sera pas le même non plus. Dans le schéma σS1, le coefficient Seebeck sera positif, ce qui est généralement le cas dans la bande de valence, alors qu'il sera négatif dans le schéma σS3, ce qui peut s'observer lorsque la DOS passe par un maximum local. Ceci nécessite des températures assez basses pour que les potentiels chimiques électroniques de

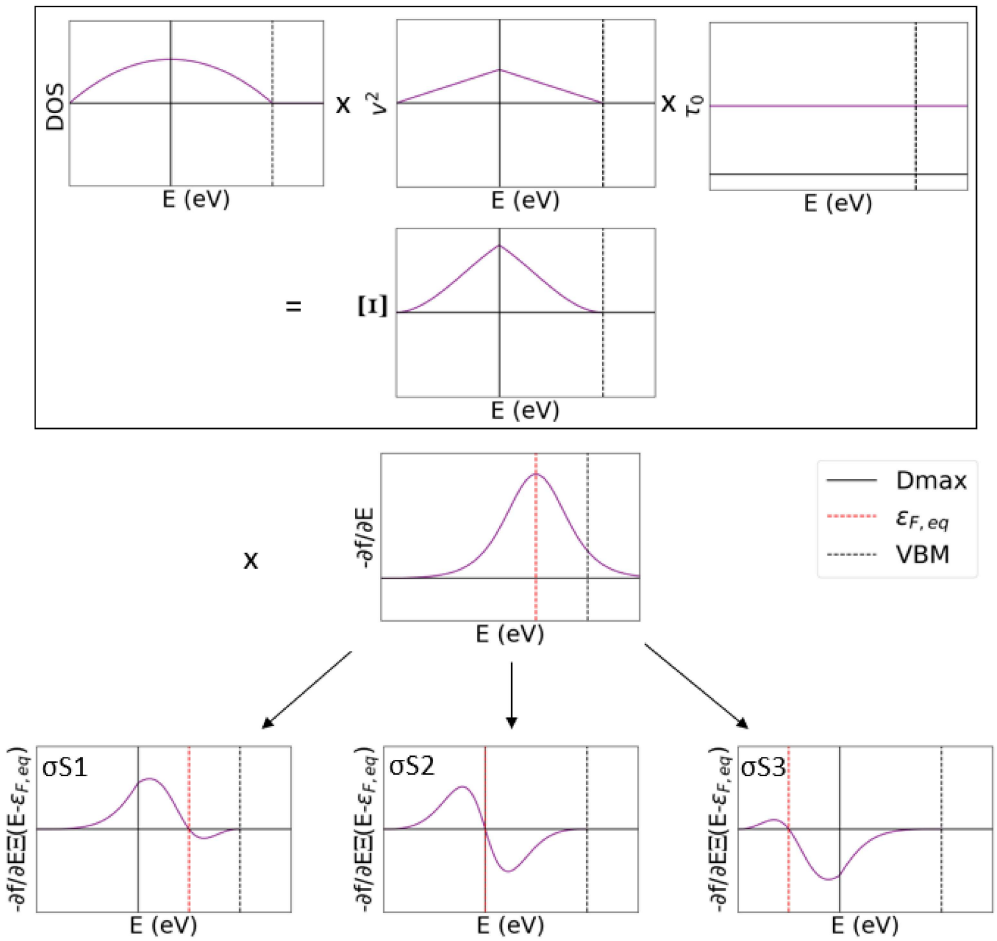


FIGURE 6.5 – Schéma de l'évolution des différents paramètres impliqués dans le calcul du coefficient Seebeck en fonction du niveau de Fermi relatif au VBM. Différents niveaux de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$) sont considérés pour représenter l'expression dont l'intégration est proportionnelle au coefficient Seebeck (schémas σS1, σS2 et σS3). Cas d'une DOS de forme parabolique dans la bande de valence dont le maximum est au potentiel chimique électronique Dmax.

la gamme considérée dans l'intégrale pour le calcul du coefficient Seebeck (équation (2.47)) correspondent majoritairement à une DOS croissante en fonction du niveau de Fermi relatif. Excepté ce changement de signe dans la direction *zz*, le coefficient Seebeck est relativement isotrope, même de façon quantitative.

On observe que pour un potentiel chimique électronique dans la bande interdite, le coefficient Seebeck diminue en valeur absolue lorsque la température augmente, ce qui est généralement le cas dans les composés semi-conducteurs non-dégénérés. En effet, la formule de Mott pour le coefficient Seebeck dans les semi-conducteurs indique que S est proportionnel à $1/T$.[210] Au contraire, lorsque le potentiel chimique électronique est dans la bande de valence ou dans la bande de conduction, le coefficient Seebeck augmente avec la température, ce qui est généralement observé dans le cas d'un métal ou d'un semi-conducteur dégénéré.

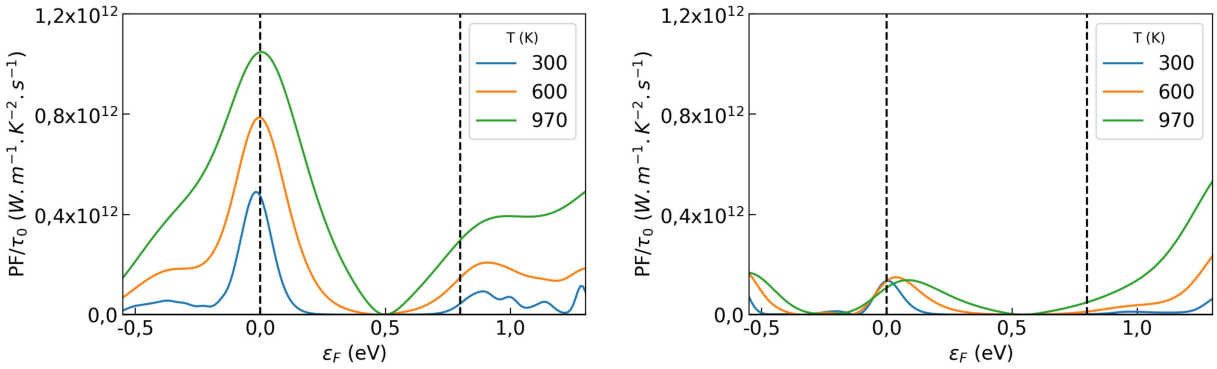
Ceci s'explique par la formule de Mott pour les métaux, qui indique cette fois que S est proportionnel à T.[210] En conséquence de ces deux situations limites, on observe qu'à proximité des bords de bande, il existe une gamme étroite de potentiel chimique électronique pour laquelle la dépendance en température du coefficient S est faible.

La conductivité électrique croît lorsque le niveau de Fermi relatif progresse dans la bande de valence (pour les valeurs inférieures à $\varepsilon_F = 0$) ou dans la bande de conduction (pour les valeurs supérieures à $\varepsilon_F = E_g$). Cette tendance générale s'explique par l'évolution de la TDF dans ces bandes respectives, comme illustré figure 6.2 avec la bande de valence. Comme la TDF augmente quand ε_F diminue et que la dérivée de la distribution de Fermi-Dirac est identique pour différents $\varepsilon_{F,eq}$, la conductivité augmente également. On observe une croissance de la conductivité électrique avec la température au niveau du VBM, ce qui est caractéristique des semi-conducteurs. Lorsque le niveau de Fermi relatif diminue et entre dans la bande de valence, la conductivité électrique devient quasiment indépendante de la température dans la direction xx, ce comportement correspondant à un régime métallique. En effet, la baisse de la conductivité électrique généralement observée dans ce régime est due à la diffusion par les phonons, et donc au temps de relaxation qu'on ne traite pas ici. Dans la direction zz, on observe tout de même cette baisse de la conductivité en température lorsque le niveau de Fermi relatif entre dans la bande de valence. Ceci est probablement un effet des dispersions des nouvelles bandes considérées lorsque la température augmente du fait de la distribution de Fermi-Dirac, à ces niveaux de Fermi relatifs d'équilibre. Une anisotropie assez importante est observée pour la conductivité électrique entre la direction xx et la direction zz. À la fois quantitativement, avec des valeurs jusqu'à 6 fois plus élevées dans la direction xx et au niveau du comportement, avec une conductivité selon zz qui varie de manière non monotone dans la bande de valence au lieu de simplement croître lorsque le potentiel chimique électronique diminue, comme pour la conductivité selon xx. Ce dernier point est plus marqué à plus basse température. Cette anisotropie peut découler soit de la densité d'états électroniques, soit des vitesses de bandes. Nous avons tracé figure 6.4a la DOS projetée sur les orbitales atomiques ayant au moins une composante selon la direction xx (Bi[6px], Cu[3dxy,3dxz,3d(x^2-y^2)], Se[4px], O[2s,1px]) et sur celles ayant au moins une composante selon la direction zz (Bi[6pz], Cu[3dyz,3dxz,3d(z^2)], Se[4pz], O[2s,1pz]). La différence entre les projections de la densité

d'états électroniques dans ces deux directions est relativement faible avec une différence de $0,2$ états.eV^{-1}.cellule^{-1} pour l'énergie du maximum local le plus proche du VBM ($0,14$ eV en-dessous du VBM), qui est de $5,5$ états.eV^{-1}.cellule^{-1}. L'explication se trouve donc *a priori* du côté des vitesses de bandes. Or, en considérant les dispersions des bandes selon les différents chemins sur la figure 6.4b, on observe des différences de pentes assez importantes entre les chemins $Z-\Gamma$ et $Z-R$, notamment pour la bande de valence et de façon plus nette encore entre les chemins $\Gamma-M$ et $\Gamma-Z$ pour la bande de conduction. Au niveau du CBM, on remarque que la conductivité selon *zz* est négligeable comparée à la conductivité selon *xx* (voir figure 6.1d). Si l'on observe les projections de la DOS, on remarque au contraire une densité d'états plus élevée dans la projection selon *zz* que pour celle selon *xx*. Cependant, en regardant le diagramme de bandes, on remarque qu'au niveau du CBM la pente est bien plus forte sur le chemin $\Gamma-X$ qui a une composante selon la direction *xx*, que sur le chemin $\Gamma-Z$, qui est selon la direction *zz*. Cela peut expliquer la différence de comportement observé pour la conductivité électrique dans ces deux directions au CBM.

La conductivité thermique électronique suit globalement la tendance de la conductivité électrique, en étant décroissante dans la bande de valence et croissante dans la bande de conduction lorsque le potentiel chimique électronique augmente. La conductivité thermique électronique est aussi fortement anisotrope avec des valeurs divisées par 8 entre la direction *xx* et la direction *zz* dans la bande de valence et par un peu moins de 2 dans la bande de conduction. Toutefois, elle est davantage sensible à la température et augmente ainsi nettement lorsque la température augmente à potentiel chimique électronique constant, que ce soit dans la bande de valence ou dans la bande de conduction. Cette dépendance plus forte avec la température par rapport à la conductivité électrique peut s'expliquer de manière simple avec la loi de Wiedemann-Franz (voir chapitre 1).

Découlant de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck, le facteur de puissance $PF = S^2\sigma$ est également tracé figure 6.6 en fonction du niveau de Fermi relatif pour les trois mêmes températures. On constate qu'au niveau de la bande de valence, le facteur de puissance prend la forme d'une cloche au VBM, résultat de la décroissance de la conductivité électrique et de la croissance du coefficient Seebeck. Le facteur de puissance maximum est obtenu très proche du VBM. Pour la conduction type n, on retrouve également une forme en



(a) PFxx (b) PFzz

FIGURE 6.6 – Facteur de puissance du composé parfait en fonction du niveau de Fermi relatif au VBM pour différentes températures.

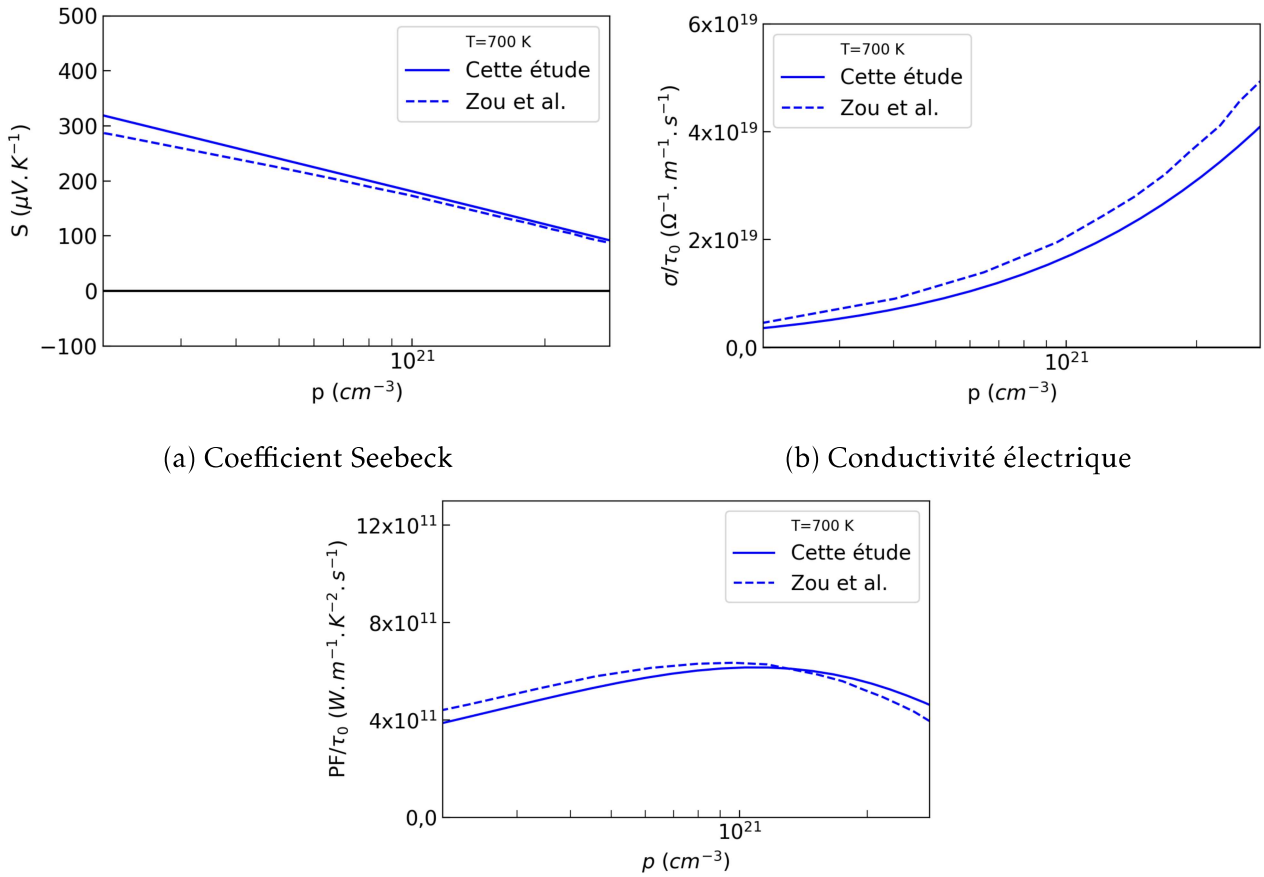
cloche mais dont le maximum est obtenu pour des potentiels chimiques électroniques plus éloignés du bord de la bande de conduction.

Comme la conductivité thermique électronique représente moins de 5% de la conductivité thermique totale dans BiCuSeO,[93] nous nous sommes concentrés sur la conductivité électrique et le coefficient Seebeck dans la suite du chapitre.

6.1.2 Comparaison avec la littérature

Dans l'article de Zou *et al.*,[181] le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et le facteur de puissance sont calculés en fonction de la concentration de porteurs à la température $T = 700$ K. Dans leur travail, la structure électronique est obtenue avec la méthode PBE+U en ondes planes. La densité d'états électroniques obtenue pour BiCuSeO est similaire à la nôtre et le code de calcul des propriétés de transport utilisé est également BoltzTrap. Dans la figure 6.7, nous comparons leurs résultats avec les nôtres. Les comportements observés pour les deux études sont similaires et correspondent à d'autres également publiés dans la littérature pour le composé BiCuSeO.[182] Dans le cadre de la CRTA, le coefficient Seebeck décroît quand la concentration de porteurs croît, la conductivité électrique est croissante et le facteur de puissance a la forme d'une cloche passant par un maximum. L'ordre de grandeur de 100 μV.K^{-1} du coefficient Seebeck obtenue est comparable aux valeurs mesurées dans les études expérimentales de BiCuSeO.[93] Le facteur de puissance passe par un maximum pour des concentrations de porteurs de l'ordre de 10^{21} cm^{-3}, valeur également reportée dans la

littérature comme optimisant le facteur de puissance de BiCuSeO.[86]



(a) Coefficient Seebeck

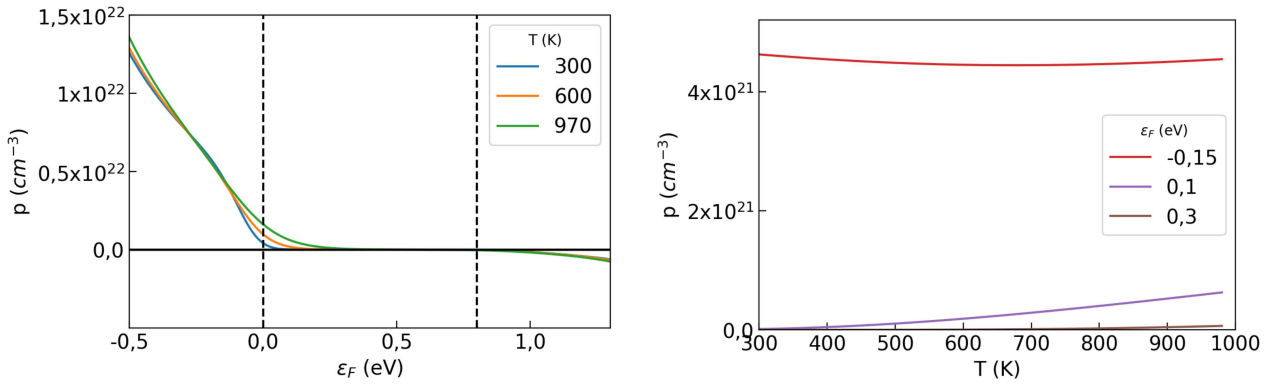
(b) Conductivité électrique

(c) Facteur de puissance

FIGURE 6.7 – Évolutions du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique rapportée au temps de relaxation constant et du facteur de puissance rapporté au temps de relaxation constant en fonction de la concentration de trous dans BiCuSeO parfait. Comparaison avec les résultats de la référence [181].

6.2 Effets de la température

Pour étudier la dépendance en température des différentes grandeurs caractérisant le transport thermoélectrique, la question se pose du potentiel chimique électronique à considérer, étant donné que les grandeurs du transport sont obtenues pour des couples température/potentiel chimique électronique. Dans un premier temps, nous comparons nos grandeurs calculées avec des mesures expérimentales, en choisissant le potentiel chimique électronique de sorte qu'une de nos grandeurs calculées coïncide avec sa mesure expérimentale à $T = 300$ K. Dans un second temps, nous utilisons l'étude thermodynamique présentée dans les chapitres précédents pour le choix des potentiels chimiques électroniques afin de



(a) (b)

FIGURE 6.8 – (a) Évolutions de la concentration de porteurs en fonction du potentiel chimique électronique pour différentes températures. (b) Évolutions de la concentration de porteurs en fonction de la température, pour différents niveaux de Fermi relatifs.

proposer des résultats théoriques limites pour le composé BiCuSeO. À nouveau dans cette section, tous les calculs sont réalisés avec la structure électronique du système BiCuSeO parfait dans la cadre de l'approximation de bandes rigides.

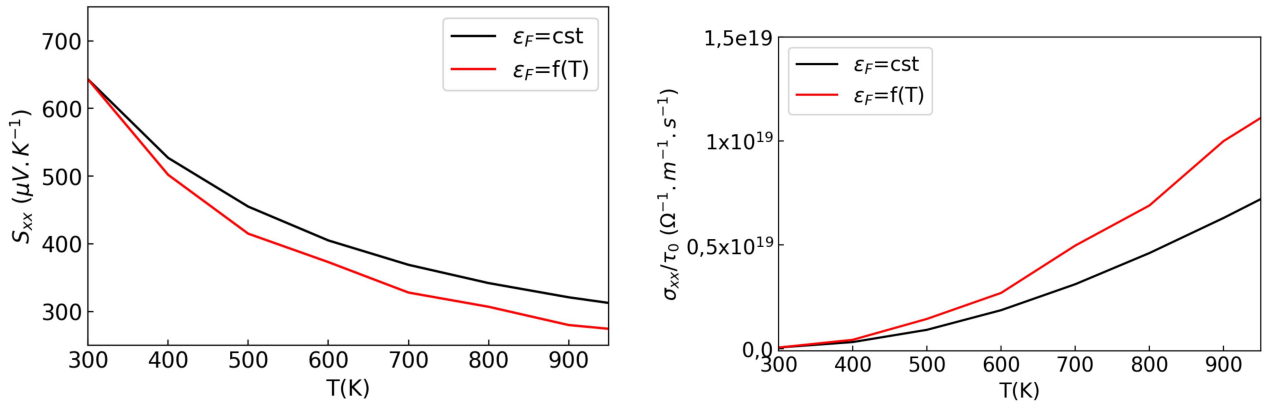
6.2.1 Comparaison aux mesures expérimentales

Dans cette section, nous cherchons à comparer nos calculs théoriques des différentes grandeurs thermoélectriques avec leurs mesures expérimentales, en accordant une des grandeurs calculées avec sa valeur mesurée expérimentalement à T = 300 K pour choisir le potentiel chimique. Deux méthodes sont suivies :

— La première méthode (notée p=p$_{exp}$(T=300 K)) consiste à relever la concentration de porteurs, généralement mesurée à T = 300 K dans le travail expérimental. Ensuite, la courbe d'évolution de la concentration de porteurs obtenue par le calcul, représentée figure 6.8a, est utilisée pour trouver le potentiel chimique électronique correspondant à la même température.

— La seconde méthode (notée S=S$_{exp}$(T=300 K)) est proposée dans la référence [205] et consiste à choisir le niveau de Fermi relatif de sorte que le coefficient Seebeck calculé et celui mesuré expérimentalement soient les mêmes à T = 300 K.

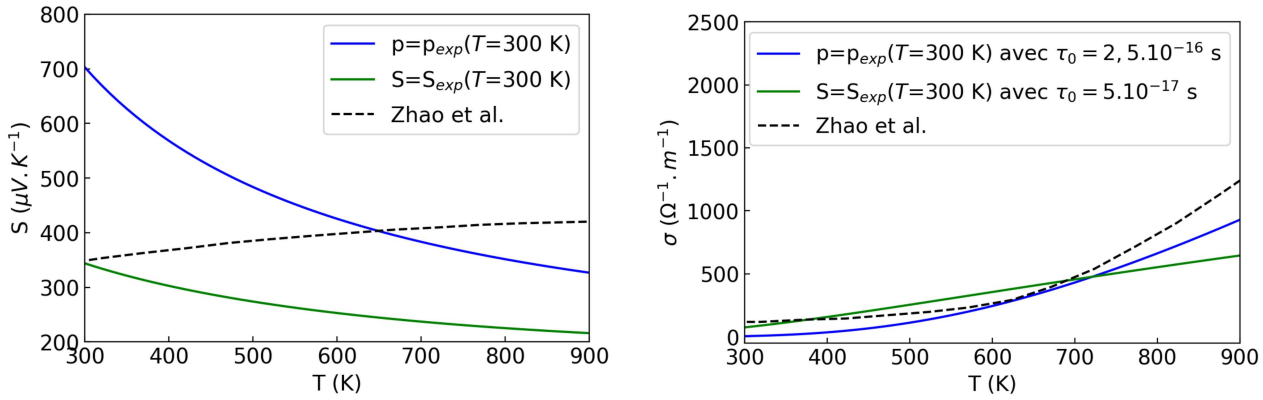
Certains travaux de la littérature étudient ensuite la dépendance en température des grandeurs du transport à ε_F fixé.[181, 211] Il s'agit d'une approximation puisque changer T change également la concentration de porteurs dans le composé, et donc la valeur de ε_F



(a) Coefficient Seebeck (b) Conductivité électrique

FIGURE 6.9 – Comparaison de deux méthodes de calcul pour la composante selon xx du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique rapportée au temps de relaxation constant en fonction de la température. La première avec un niveau de Fermi relatif constant, la seconde avec un niveau de Fermi relatif dépendant de la température. Le niveau de Fermi relatif à 300 K correspond à $p_{exp} = 10^{18}$ cm^{-3}.

correspondante comme illustré figure 6.8b. Nous proposons ici une approche qui permet de prendre en compte ce changement de niveau de Fermi relatif avec la température et nous la combinons à la méthode utilisant la concentration de porteurs à $T = 300$ K. Cette approche utilise une des conclusions de notre étude thermodynamique des défauts intrinsèques dans le système BiCuSeO, à savoir que la lacune de cuivre est le défaut majoritaire. On considère donc uniquement ce défaut. Le principe est d'utiliser à nouveau le code SC-FERMI avec la DOS électronique obtenue pour le système parfait BiCuSeO et de chercher la valeur d'énergie de formation de la lacune de cuivre V_{Cu} (en jouant sur sa valeur au VBM en $\varepsilon_F = 0$) telle que la densité de trous obtenue à $T = 300$ K soit celle mesurée expérimentalement. Une fois cette valeur d'énergie de formation au VBM obtenue, elle est conservée pour répéter le calcul auto-cohérent en faisant varier la température. Pour chaque température, la valeur de ε_F obtenue est relevée. Les grandeurs thermoélectriques sont alors tracées en fonction de la température en prenant pour chacune la valeur calculée à cette température pour le niveau de Fermi relatif obtenu avec SC-FERMI. Cette méthode, ainsi que celle pour laquelle le potentiel chimique électronique est conservé pour chaque température considérée, sont illustrées figures 6.9 pour la conductivité électrique et pour le coefficient Seebeck selon la direction xx, en prenant une valeur de concentration de porteurs expérimentale $p_{exp} = 10^{18}$ cm^{-3}. Les deux approches offrent des résultats qualitativement similaires, la différence étant d'autant plus grande que la température est élevée, ce qui correspond à l'effet du changement de



(a) Coefficient Seebeck (b) Conductivité électrique

FIGURE 6.10 – Comparaisons de nos calculs avec les mesures expérimentales présentées dans la référence [86].

la concentration de porteurs avec la température. Cependant, même aux températures les plus élevées atteignables pour le composé BiCuSeO, l'ordre de grandeur des propriétés de transport reste le même avec les deux approches. L'approximation du niveau de Fermi relatif indépendant de la température ne change donc pas considérablement les résultats obtenus avec cette méthode.

Il reste ensuite à choisir un temps de relaxation dans le cadre de la CRTA pour comparer nos résultats de conductivité électrique aux mesures expérimentales. Il faut de nouveau rappeler que cette méthode n'est que qualitative, car le temps de relaxation dépend de l'énergie des électrons et de ce fait évolue avec la température. Dans BiCuSeO, la mobilité évolue selon T^{-n} [212] avec n variant entre $-1,5$ et $-0,7$, ce qui porte à croire que le mécanisme de diffusion majoritaire pour les porteurs de charge est la diffusion par les phonons acoustiques et donnerait une dépendance similaire en température pour le temps de relaxation.[16] Ici, pour une discussion qualitative avec un temps de relaxation constant, nous avons décidé de choisir pour chaque exemple un temps de relaxation qui permet de retrouver l'ordre de grandeur des mesures expérimentales sur toute la gamme de températures.

Dans l'approximation du niveau de Fermi relatif indépendant de la température, nous appliquons maintenant nos deux méthodes (p=p$_{exp}$(T=300 K) et S=S$_{exp}$(T=300 K)) pour comparer nos calculs aux résultats expérimentaux de la référence [86], la concentration de porteurs relevée expérimentalement étant de 10^{18} cm^{-3}. À $T = 300$ K, nous obtenons cette concentration de porteurs pour un niveau de Fermi relatif de $0,17$ eV, que nous utilisons

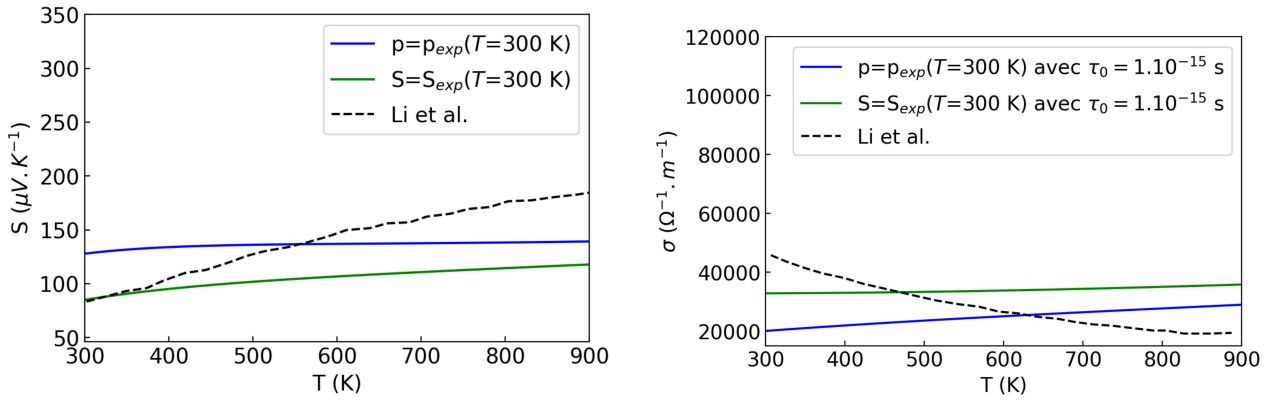
pour la méthode p=p$_{exp}$(T=300 K). Le coefficient Seebeck mesuré expérimentalement à cette température est d'environ 350 μV.K^{-1}, valeur qui est retrouvée à T = 300 K dans nos calculs pour un niveau de Fermi relatif de 0,06 eV, utilisé pour la méthode S=S$_{exp}$(T=300 K). Les résultats de l'évolution du coefficient Seebeck avec la température de la référence [86] sont reproduits figure 6.10a aux côtés de nos résultats avec ces deux méthodes. Les niveaux de Fermi relatifs obtenus sont également utilisés pour tracer la conductivité électrique figure 6.10b au côté des mesures expérimentales. Les temps de relaxation choisis pour la comparaison sont de $2,5 \times 10^{-16}$ s pour la méthode p=p$_{exp}$(T=300 K) et de 5×10^{-17} s pour la méthode S=S$_{exp}$(T=300 K).

Le coefficient Seebeck issu de nos calculs décroît en température tel un semi-conducteur alors que le coefficient Seebeck expérimental croît en température tel un semi-conducteur dégénéré pour reprendre les cas limites présentés dans la section précédente. Ce constat peut avoir pour origine des différences entre la structure électronique utilisée pour le calcul et la structure électronique du composé réel. En effet, la présence de défauts peut modifier la structure électronique (voir la comparaison des structures de bandes du composé avec la lacune de cuivre et du composé parfait dans l'annexe figure 6.25), si bien que la concentration de porteurs mesurée expérimentalement serait alors obtenue pour un niveau de Fermi relatif différent. Éventuellement, on pourrait alors assister à un changement de comportement pour celui d'un semi-conducteur dégénéré. On obtient avec les deux modèles des conductivités électriques croissantes en température, caractéristique des semi-conducteurs non-dégénérés, qui correspondent relativement bien aux mesures expérimentales. La formule de la conductivité électrique $\sigma = ne\mu$ avec e la charge de l'électron, n la concentration de porteurs et μ la mobilité électronique, avec $\mu = e\tau/m^*$, permet de donner une explication du comportement obtenu expérimentalement.[16] La concentration de trous augmente généralement avec la température, mais la mobilité électronique doit diminuer avec la température, étant donné le mécanisme de relaxation dominant identifié dans BiCuSeO. Ces effets sont ainsi en compétition dans le composé. On constate en effet figure 6.8b que la concentration de porteurs varie plus ou moins fortement avec la température en fonction du potentiel chimique électronique considéré. Dans la référence [86], il semble donc que l'augmentation de la concentration de porteurs avec la température domine sur la diminution de la mobilité avec la température

liée à la diffusion par les phonons dans le comportement de la conductivité électrique. Ceci explique en quoi nos résultats sont en relativement bonne adéquation avec les mesures expérimentales malgré l'usage de la CRTA.

Nous comparons également notre approche avec l'étude expérimentale de l'article de Li *et al.*.[105] Nous considérons le cas fortement dopé pour lequel la concentration de porteurs mesurée atteint $1,1 \times 10^{21}$ cm^{-3} à 300 K, ce qui correspond à un niveau de Fermi relatif de $-0,03$ eV dans nos calculs utilisé pour la méthode p=p$_{exp}$(T=300 K). Le coefficient Seebeck mesuré est d'environ 80 μV.K^{-1} à 300 K, ce que l'on obtient pour un niveau de Fermi relatif de $-0,06$ eV, utilisé pour la méthode S=S$_{exp}$(T=300 K). Avec ces niveaux de Fermi relatifs, on obtient les évolutions du coefficient Seebeck pour les deux méthodes présentées figure 6.11a au côté des mesures expérimentales de la référence [105]. On obtient des coefficients Seebeck croissants en température comme les mesures expérimentales et du même ordre de grandeur. Cependant, la croissance des valeurs de S est bien plus faible pour nos calculs (S est quasiment constant pour la méthode p=p$_{exp}$(T = 300 K)), ce qui peut être un effet de la CRTA. Les niveaux de Fermi relatifs obtenus ici correspondent cette fois au régime de semi-conducteur dégénéré, et mènent donc à une croissance en température. Le temps de relaxation choisi pour comparer nos valeurs de conductivité électrique avec les mesures est de 1×10^{-15} s pour les deux méthodes. Nous obtenons des conductivités électriques croissantes et linéaires avec la température alors que celle mesurée est décroissante et convexe. Si on considère à nouveau l'expression de la conductivité électrique, $\sigma = ne\mu$, on réalise cette fois que les mesures expérimentales ont un comportement en T^{-n}, ce qui semble indiquer que c'est la variation de la mobilité électronique, via le temps de relaxation, qui domine cette fois le comportement de la conductivité électrique avec la température. Dans le cadre de la CRTA, il est donc normal de ne pas retrouver cette tendance pour nos résultats de conductivité électrique.

En conclusion, cette approche permet difficilement de retrouver les tendances obtenues dans la littérature concernant l'évolution des grandeurs de transport en fonction de la température. Ces difficultés nous semblent provenir en particulier de la CRTA ainsi que du fait de considérer la structure électronique du composé BiCuSeO parfait alors que nous avons montré dans les chapitres précédents la présence significative de défauts dans ce système.



(a) Coefficient Seebeck

(b) Conductivité électrique

FIGURE 6.11 – Comparaisons de nos calculs avec les mesures expérimentales présentées dans la référence [105].

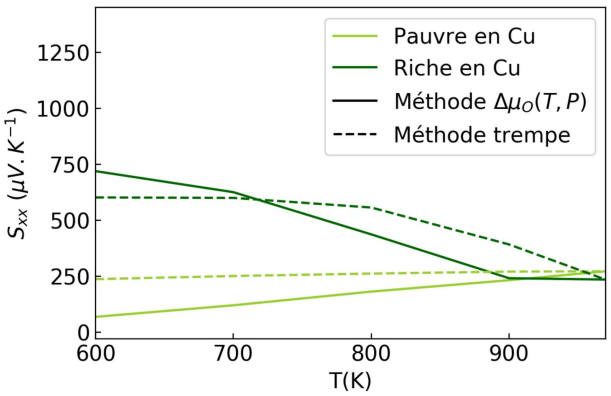
6.2.2 Approche totalement numérique

Nous présentons maintenant une autre approche, rarement utilisée dans la littérature, qui consiste à utiliser les résultats de l'étude de la thermodynamique des défauts pour calculer les évolutions en température des différentes grandeurs du transport.[202, 213] Nous considérons ici uniquement les variations avec la température à $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Dans le chapitre 5, nous avons discuté deux méthodes pour obtenir les concentrations de porteurs et les niveaux de Fermi relatifs. La première, dite "trempe", détermine les concentrations de porteurs dans BiCuSeO après une trempe à la température T effectuée après une synthèse à $T = 973$ K, température à laquelle l'équilibre thermodynamique est considéré comme atteint. La seconde méthode, notée $\Delta\mu_O(T,P)$, donne les concentrations de porteurs à l'équilibre thermodynamique à T en intégrant la dépendance du potentiel chimique relatif de l'oxygène avec la température (et la pression partielle de dioxygène). Dans cette seconde méthode, la nature des limites triphasées dépend de la température considérée, comme expliqué dans le chapitre 5. Nous avons montré que la lacune de cuivre chargée −1 est le défaut dominant dans BiCuSeO et que l'on peut considérer que c'est exclusivement la concentration de ce défaut qui influence la concentration de trous dans le système et ainsi la position du niveau de Fermi relatif à l'équilibre. Pour chaque température, nous avons choisi de considérer la limite triphasée la plus riche en cuivre et celle la plus pauvre en cuivre, correspondant respectivement aux concentrations de porteurs les plus faibles et les plus fortes. C'est donc pour ces deux limites que nous étudierons l'évolution des grandeurs thermoélectriques en

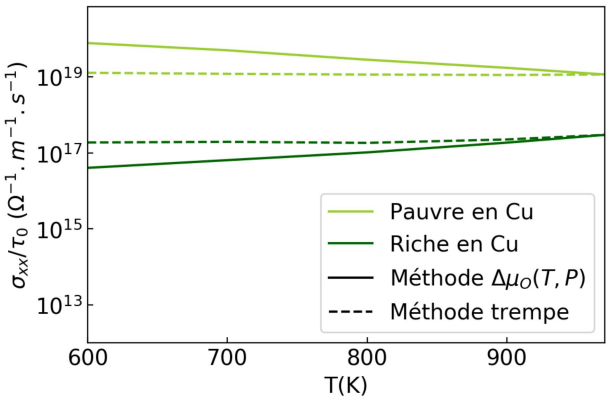
fonction de la température. Le coefficient Seebeck n'étant pas monotone avec ε_F dans toute la gamme de niveau de Fermi relatif, nous ne pouvons pas considérer que les résultats présentés avec ces deux limites encadrent les valeurs que S peut prendre. En revanche, c'est une hypothèse raisonnable pour la conductivité électrique qui, dominée par sa composante xx, est monotone avec le niveau de Fermi relatif dans le domaine où les trous sont majoritaires. Insistons tout de même de nouveau sur le fait que les calculs de transport sont réalisés à partir de la structure électronique du composé parfait, dans le modèle des bandes rigides, donc en négligeant l'impact des défauts intrinsèques tels que la lacune de cuivre sur cette structure électronique, et donc également les changements de cette structure avec la température liés aux changements de concentration des défauts. En outre, la CRTA invite à prendre beaucoup de précautions sur les conclusions tirées de cette étude. Nous chercherons davantage ici à décrire qualitativement les effets de la limite thermodynamique considérée sur les grandeurs du transport mentionnées. Le protocole est donc le suivant pour les deux méthodes :

— Pour chaque température T, la concentration de porteurs obtenue pour la limite thermodynamique considérée est tirée de l'étude thermodynamique du chapitre 5.
— Le niveau de Fermi correspondant à cette concentration de porteurs dans nos calculs de transport, $\varepsilon_F(T)$, est déduit (toujours à l'aide de la figure 6.8a).
— La grandeur thermoélectrique d'intérêt (S ou σ) est tracée en fonction de T avec, pour chaque T, la valeur correspondante au couple $(T,\varepsilon_F(T))$.

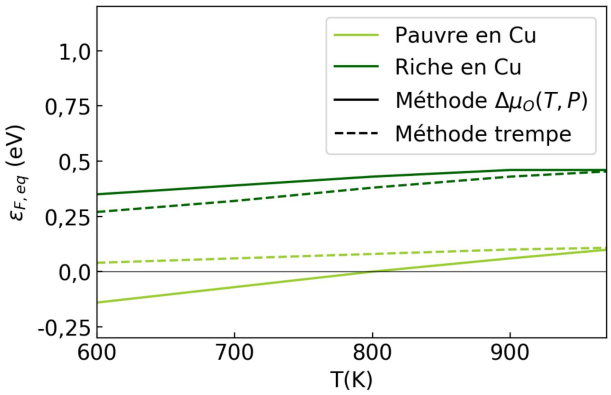
Les résultats pour les deux méthodes sont présentés figure 6.12 pour le coefficient Seebeck (figure 6.12a) et pour la conductivité électrique (figure 6.12b). En outre, les valeurs correspondantes de niveau de Fermi relatif sont tracées figure 6.12c. Elles correspondent également aux concentrations de porteurs de la figure 5.7 du chapitre 5. Le coefficient Seebeck décroît avec la température pour la limite riche en cuivre avec les deux méthodes. En revanche, pour la limite pauvre en cuivre, les deux méthodes donnent des coefficients Seebeck croissants. Ces tendances s'expliquent en regardant l'évolution du niveau de Fermi relatif à l'équilibre $\varepsilon_{F,eq}$ en fonction des températures et de ses positions relativement au VBM (en $\varepsilon_F = 0$) figure 6.12c. Pour la limite riche en cuivre, les niveaux de Fermi relatifs correspondants sont croissants avec la température, passant de $0,35$ eV avec la méthode $\Delta\mu_O(T,P)$ et $0,27$ eV avec la méthode "trempe" à 600 K, à $0,46$ avec les deux méthodes à 973 K. Ces valeurs étant situées dans



(a) Coefficient Seebeck



(b) Conductivité électrique



(c) $\varepsilon_{F,eq}$

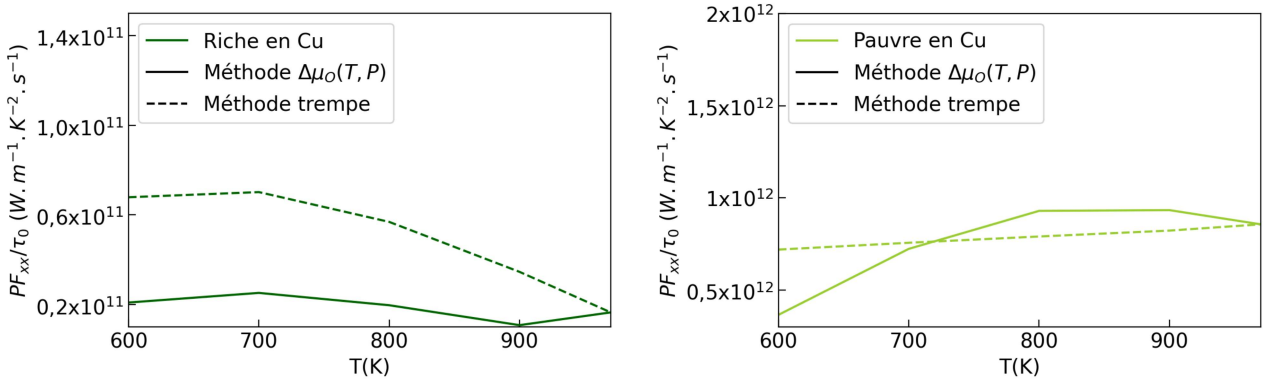
Figure 6.12 – Calculs de transport utilisant les résultats de l'étude thermodynamique du chapitre 5 avec la méthode "trempe" et la méthode à l'équilibre thermodynamique tenant compte de la dépendance en T et $P(O_2)$ du potentiel chimique relatif de l'oxygène ($\Delta\mu_O(T,P)$). (a) Le coefficient Seebeck selon la direction xx, (b) la conductivité électrique rapportée à τ selon la direction xx et (c) le niveau de Fermi relatif à l'équilibre en fonction de la température.

la bande interdite, le comportement du coefficient Seebeck est celui d'un semi-conducteur, c'est-à-dire qu'il diminue avec la température.

On observe figure 6.1a que dans le domaine entre le VBM et le niveau de Fermi pour lequel le maximum du coefficient Seebeck est atteint (qui dépend de la température), la différence de coefficient Seebeck d'une température à l'autre augmente lorsque le niveau de Fermi relatif augmente. Ceci explique pourquoi, par exemple à $T = 800$ K, même si les valeurs de $\varepsilon_{F,eq}$ sont proches entre les deux méthodes ($0,43$ eV pour la méthode $\Delta\mu_O(T,P)$ et $0,38$ eV pour la méthode "trempe"), les coefficients Seebeck peuvent être significativement différents (440 μV.K^{-1} pour la méthode $\Delta\mu_O(T,P)$ et 560 μV.K^{-1} pour la méthode "trempe"). Pour la limite pauvre en cuivre, la dépendance en température de S est similaire à celle du niveau de Fermi relatif à l'équilibre, pour chacune des méthodes. En effet, nous avons déjà observé figure 6.1a que le coefficient Seebeck dépend assez faiblement de la température proche du VBM, mais que pour chaque température, il croît avec le niveau de Fermi relatif. L'évolution des valeurs de S dans cette limite thermodynamique est donc essentiellement due à l'évolution des valeurs de $\varepsilon_{F,eq}$:
Pour la méthode $\Delta\mu_O(T,P)$, le niveau de Fermi relatif augmente nettement sur l'intervalle de températures [600-973] K passant de $-0,14$ eV à $0,11$ eV, ce qui correspond à une hausse du coefficient Seebeck de 70 à 270 μV.K^{-1}.
Au contraire, avec la méthode "trempe", $\varepsilon_{F,eq}$ passe de $0,04$ eV à $0,11$ eV dans cette gamme de température et S augmente ainsi moins fortement en passant seulement de 240 à 270 μV.K^{-1}.
On note finalement que l'intervalle de valeurs obtenues pour S est plus large avec la méthode $\Delta\mu_O(T,P)$ qu'avec la méthode trempe : à 600 K, un intervalle de [70-719] μV.K^{-1} pour la méthode $\Delta\mu_O(T,P)$ contre un intervalle de [240-600] μV.K^{-1} pour la méthode trempe. Ceci est à la fois dû aux différences d'intervalle de potentiels chimiques électroniques correspondant (figure 6.12c) et à la forte dépendance en température des valeurs de S pour les potentiels chimiques électroniques obtenus dans la limite riche en cuivre (figure 6.1a), la limite thermodynamique favorisant le coefficient Seebeck étant la limite riche en cuivre pour les deux méthodes. À plus hautes températures en revanche, pour lesquelles les méthodes sont équivalentes, les valeurs de S convergent à 235 μV.K^{-1} (973 K) pour la limite riche en cuivre et 270 μV.K^{-1} (973 K) pour la limite pauvre en cuivre. On assisterait donc à

une inversion de la limite thermodynamique donnant le meilleur coefficient Seebeck pour les plus hautes températures de la gamme d'application. La conductivité électrique avec la CRTA est quasiment constante avec la température pour les deux limites considérées avec la méthode "trempe". Ce résultat est cohérent avec la figure 5.1 qui montre que la concentration de porteurs est indépendante de la température avec cette méthode. En revanche, pour la méthode $\Delta\mu_O(T,P)$, la conductivité électrique est croissante en température dans la limite riche en cuivre et décroissante dans la limite pauvre en cuivre. Ces comportements peuvent être analysés de manière similaire à ceux du coefficient Seebeck avec la dépendance en température du niveau de Fermi relatif. Les valeurs de $\varepsilon_{F,eq}$, localisées dans la bande interdite, donnent avec la méthode $\Delta\mu_O(T,P)$ le comportement d'un semi-conducteur à σ, à savoir une croissance en température malgré la hausse des valeurs de $\varepsilon_{F,eq}$ qui diminue σ comme montré figures 6.1c et 6.1d. Pour la limite pauvre en cuivre, la décroissance en température vient *a priori* principalement de la hausse du niveau de Fermi relatif avec la température, étant donné que σ/τ_0 est relativement indépendant de la température (régime métallique) à ces niveaux de Fermi relatif, mais décroît avec le niveau de Fermi relatif. Dans le cadre de la CRTA, les valeurs absolues de conductivité électrique ne sont pas pertinentes à analyser. En revanche, comme pour le coefficient Seebeck, on observe des différences de valeur, en plus des différences de comportement reportées, entre les deux limites thermodynamiques considérées, la limite pauvre en cuivre donnant des conductivités électriques deux ordres de grandeurs au-dessus de la limite riche en cuivre. La prise en considération des différentes limites thermodynamiques du système semble donc indispensable pour étudier les propriétés de transport d'un matériau tel que BiCuSeO.

Nous montrons enfin figure 6.13 les valeurs du facteur de puissance selon la direction xx résultant des calculs de S et de σ/τ_0 présentés figure 6.12. Il apparaît que pour la limite la plus riche en cuivre, les facteurs de puissance sont plus élevés pour les températures les plus basses de la gamme d'application avec un maximum autour de $T = 700$ K, alors que pour la limite la plus pauvre en cuivre, les valeurs de PF sont plus élevées pour les hautes températures de la gamme d'application, pour les deux méthodes. En outre, on observe notamment pour les plus basses températures de la gamme d'application, des différences de valeur conséquentes entre les deux méthodes utilisées ici. La méthode "trempe" donne



(a) Limite riche en cuivre

(b) Limite pauvre en cuivre

FIGURE 6.13 – Calculs de facteur de puissance utilisant les résultats de l'étude thermodynamique du chapitre 5 avec la méthode trempe et la méthode à l'équilibre thermodynamique tenant compte de la dépendance en T et $P(O_2)$ du potentiel chimique relatif de l'oxygène ($\Delta\mu_O(T,P)$), pour la limite thermodynamique la plus riche riche en cuivre (a) et celle la plus pauvre en cuivre (b) à chaque température.

une valeur plus de trois fois supérieure dans la limite riche en cuivre (figure 6.13a) et deux fois supérieure dans la limite pauvre en cuivre (figure 6.13b) à celles respectives de la méthode $\Delta\mu_O(T,P)$. Ce résultat montre que les performances du matériau telles qu'elles sont généralement mesurées dans la littérature, c'est-à-dire sans attendre que le système atteigne l'équilibre thermodynamique (méthode "trempe"), pourraient être fort différentes de celles du matériau dans des applications laissant ce temps de mise à l'équilibre au système (méthode $\Delta\mu_O(T,P)$).

Conclusion du chapitre : La méthode pour étudier les grandeurs du transport en fonction de la température utilisant les résultats d'une étude thermodynamique des défauts intrinsèques est très rare à notre connaissance dans la littérature. Elle permet pourtant la prédiction de valeurs pour les coefficients du transport en fonction de la situation thermodynamique du composé (la limite triphasée considérée) du fait de l'influence des défauts intrinsèques sur la concentration de porteurs dans le système à la température considérée. La dépendance des grandeurs du transport avec la concentration de porteurs peut ainsi influencer leurs variations avec la température, comme nous l'avons montré avec le composé BiCuSeO, avec par ailleurs des approximations fortes sur le temps de relaxation et la structure électronique du système. Nous avons illustré cette méthode avec seulement deux limites thermodynamiques ayant les concentrations de porteurs les plus faibles et les plus fortes pour le système à chaque

température. La méthode pourrait être appliquée à toutes les limites triphasées et permettre ainsi d'identifier celles qui mènent aux meilleurs facteurs de puissance dans la gamme de température d'intérêt. Un niveau d'information supplémentaire serait ainsi obtenu par rapport à la méthode présentée au chapitre 5, qui détermine seulement les concentrations de porteurs à chaque température. Or, les dépendances contraires du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique avec cette concentration de porteurs font que cette dernière ne permet pas à elle seule de conclure sur les performances du matériau. Couplée avec des temps de relaxation incluant la dépendance en énergie et en température, ainsi que des structures de bandes du système tenant compte des défauts intrinsèques dominants, cette méthode permettrait d'obtenir les performances thermoélectriques électroniques dans les différentes situations thermodynamiques sans mesures expérimentales. Elle permettrait ainsi de contribuer à donner aux calculs de transport le pouvoir de prédiction qui leur font encore défaut.

Conclusion

Depuis près de 15 ans, le matériau thermoélectrique BiCuSeO suscite un fort intérêt pour ses performances type p exceptionnelles pour un composé contenant de l'oxygène et ses caractéristiques avantageuses compte tenu des exigences actuelles : des éléments peu toxiques et abondants ainsi qu'un procédé de synthèse relativement simple. De nombreuses spéculations étaient émises concernant les défauts ponctuels intrinsèques présents dans ce composé, pour expliquer à la fois le caractère type p du composé non dopé ainsi que la difficulté à obtenir un composé type n par dopage, justifiant une étude numérique *ab initio* complète.

Dans le chapitre 3, nous avons d'abord reproduit des résultats déjà publiés sur les propriétés du composé parfait en termes de paramètres structuraux, de structure électronique et de types de liaisons entre les atomes dans BiCuSeO, légitimant la méthode de calcul employée. Suite à cela, nous avons présenté un diagramme de stabilité pour ce composé relativement à des phases compétitives qui sont susceptibles de coexister avec BiCuSeO, voire de se former à sa place, en fonction des potentiels chimiques relatifs des éléments le constituant. Ces diagrammes de stabilité ont permis d'identifier des limites triphasées (pour lesquelles deux phases coexistent avec BiCuSeO), qui constituent des situations thermodynamiques identifiables et contrôlables expérimentalement. Ainsi, ces premiers résultats permettent d'identifier les limites thermodynamiques à considérer pour le calcul des énergies de formation des défauts intrinsèques.

Dans le chapitre 4, les tracés d'énergies de formation des défauts ponctuels intrinsèques sélectionnés pour notre étude ont été présentés. Il apparaît que la lacune de cuivre chargée -1 est le défaut majoritaire dans le système, permettant d'expliquer le caractère type p largement établi de ce composé, même en l'absence de dopage. La présence de ce défaut montre également pourquoi obtenir un composé type n présente autant de difficulté : l'augmentation

du niveau de Fermi par dopage entraîne également une hausse de la concentration de lacunes de cuivre, qui augmente la concentration de trous dans le système et compense alors l'effet donneur du dopant. Nous avons montré que la teneur en cuivre de la limite thermodynamique considérée est le critère qui détermine la valeur de la concentration de porteurs obtenue dans le système. Ce constat invite à viser des limites pauvres en cuivre pour obtenir des concentrations de trous élevées, et ainsi optimiser la conductivité type p, et des limites riches en cuivre pour permettre de réaliser le composé type n en dopant le système. Nous avons également mis en évidence le fait qu'augmenter la pression partielle de dioxygène favorise la concentration de trous à l'équilibre thermodynamique. Cette étude s'est concentrée sur le rôle des défauts intrinsèques dans BiCuSeO et a mené à la caractérisation de l'équilibre thermodynamique du composé non dopé. La portée de notre étude est ainsi limitée par le fait de ne pas considérer de défauts extrinsèques alors que les meilleures propriétés de ce composé ont été obtenues par dopage (voire co-dopage). L'article de Toriyama *et al.* [78] propose une étude assez fournie des défauts extrinsèques dans BiCuSeO. Cependant, les conclusions que nos travaux respectifs ont permis d'établir sur les lacunes de cuivre invitent à dépasser le modèle de la limite diluée pour considérer l'interaction entre les défauts extrinsèques et, au moins, ce défaut intrinsèque majoritaire.

Dans le chapitre 5, nous avons discuté de l'influence de la température et de la pression partielle de dioxygène sur les concentrations de porteurs intrinsèques dans le système. Nous avons montré que, pour ce composé, la concentration de porteurs mesurée après la synthèse suivie d'une trempe donne des concentrations de trous identiques à celles qui seraient mesurées à l'équilibre à la température de synthèse. Ensuite, nous avons montré que la méthode utilisée couramment dans la littérature pour décrire l'évolution de la concentration de porteurs dans le composé avec la température néglige la dépendance du potentiel chimique relatif du dioxygène avec la température et conduit ainsi à des comportements erronés. La méthode utilisée ici montre que les concentrations de porteurs se comportent différemment pour des limites thermodynamiques riches en cuivre, pour lesquelles elles augmentent avec la température, et d'autres pauvres en cuivre, pour lesquelles elles diminuent avec la température. Ces discussions sur le rôle de la température pourraient être poursuivies, notamment en s'intéressant à l'entropie de formation des défauts qui, aux températures

d'application de ce composé, peut avoir des effets sur les concentrations de défauts et les concentrations de porteurs.

Enfin, dans le chapitre 6, nous avons retrouvé les propriétés des grandeurs du transport thermoélectrique du composé parfait BiCuSeO dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA) et analysé leur comportement en fonction du niveau de Fermi et de la température. Pour ce second point, différentes méthodes ont été testées. Les premières cherchent à retrouver les tendances obtenues dans les travaux expérimentaux en choisissant des valeurs pour le niveau de Fermi et le temps de relaxation constant pour que nos résultats correspondent aux mesures à 300 K. Avec ces méthodes, nous avons pu illustrer les limites de la CRTA. La dernière méthode utilisée permet d'obtenir les comportements des propriétés de transport thermoélectrique dans différentes limites thermodynamiques en tenant compte de l'évolution des concentrations de défauts intrinsèques avec la température. Nous avons illustré cette méthode pour deux limites, la plus riche en cuivre et la plus pauvre en cuivre à chaque température. Cette méthode demanderait d'intégrer de meilleures approximations sur le temps de relaxation et éventuellement d'être appliquée à une structure de bandes tenant compte de la présence de lacunes de cuivre dans le composé, tout en étant appliquée à toutes les limites thermodynamiques à chaque température. Ainsi, cette méthode apporterait un pouvoir de prédiction aux calculs des propriétés de transport thermoélectrique du système en fonction des limites thermodynamiques contrôlables expérimentalement.

Bibliographie

[1] Thomas Johann Seebeck. *Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperaturdifferenz*. 70. W. Engelmann, 1895.

[2] Christophe Goupil. *Continuum theory and modeling of thermoelectric elements*. John Wiley & Sons, 2015.

[3] Kenneth Caneva et al. "The form and function of scientific discoveries". In : (2001).

[4] J.F. Marucco. *La Chimie des solides*. HORS COLLECTION. EDP sciences, 2013. isbn : 9782759801732. url : https://books.google.fr/books?id=71zNtELhyL4C.

[5] H Julian Goldsmid et al. *Introduction to thermoelectricity*. T. 121. Springer, 2010.

[6] David Bérardan. "Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type RM4Sb12 : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité". Theses. Université Paris XII Val de Marne, juill. 2004. url : https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00009352.

[7] Huy Le-Quoc. "Matériaux thermoélectriques du type Mg2Si–Mg2Sn élaborés en couches minces par co-pulvérisation assistée par plasma". Theses. Université de Grenoble, déc. 2011. url : https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00687307.

[8] John Wyrill Christian et al. "Thermo-electricity at low temperatures. VI. A redetermination of the absolute scale of thermo-electric power of lead". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 245.1241 (1958), p. 213-221. doi : 10.1098/rspa.1958.0078. eprint : https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rspa.1958.0078. url : https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1958.0078.

[9] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Cengage., 2020. isbn : 9780357670811. url : https://books.google.fr/books?id=CcSazQEACAAJ.

[10] PITCH TECHNOLOGIES. *Module thermoélectrique Peltier*. 2022. url : https://pitch-technologies.fr/produits/modules-thermoelectriques/ (visité le 10/07/2022).

[11] A. Fabián-Mijangos, Gao Min et J. Alvarez-Quintana. "Enhanced performance thermoelectric module having asymmetrical legs". In : *Energy Conversion and Management* 148 (2017), p. 1372-1381. issn : 0196-8904. doi : https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.06.087. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890417306325.

[12] Saniya LeBlanc. "Thermoelectric generators : Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications". In : *Sustainable Materials and Technologies* 1-2 (2014), p. 26-35. issn : 2214-9937. doi : https://doi.org/10.1016/j.susmat.2014.11.002. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214993714000062.

[13] Daniel Champier. "Thermoelectric generators : A review of applications". In : *Energy Conversion and Management* 140 (2017), p. 167-181. issn : 0196-8904. doi : https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.070. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890417301851.

[14] Mildred S Dresselhaus et al. "New directions for low-dimensional thermoelectric materials". In : *Advanced materials* 19.8 (2007), p. 1043-1053. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200600527.

[15] Céline Barreteau. "Matériaux céramiques thermoélectriques pour la production d'électricité propre". Theses. Université Paris Sud - Paris XI, sept. 2013. url : https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00876611.

[16] Mark Lundstrom. *Fundamentals of Carrier Transport, 2nd edn*. T. 13. 2. IOP Publishing, jan. 2002, p. 230-230. doi : 10.1088/0957-0233/13/2/703. url : https://doi.org/10.1088/0957-0233/13/2/703.

[17] Yuan Wang et al. "Enhanced thermoelectric properties of nanostructured n-type Bi2Te3 by suppressing Te vacancy through non-equilibrium fast reaction". In : *Chemical Engineering Journal* 391 (2020), p. 123513. issn : 1385-8947. doi : https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123513. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719329286.

[18] Hee Seok Kim et al. "Relationship between thermoelectric figure of merit and energy conversion efficiency". In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112.27 (2015), p. 8205-8210. doi : 10.1073/pnas.1510231112. eprint : https://www.pnas.org/doi/pdf/10.1073/pnas.1510231112. url : https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.1510231112.

[19] Byungki Ryu et al. "Counterintuitive example on relation between ZT and thermoelectric efficiency". In : *Applied Physics Letters* 116.19 (2020), p. 193903. doi : 10.1063/5.0003749. eprint : https://doi.org/10.1063/5.0003749. url : https://doi.org/10.1063/5.0003749.

[20] HJ Goldsmid et RW Douglas. "The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration". In : *British Journal of Applied Physics* 5.11 (1954), p. 386.

[21] Abram Fedorovich Ioffe et al. "Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling". In : *Physics Today* 12.5 (1959), p. 42.

[22] Glen A Slack. "Design concepts for improved thermoelectric materials". In : *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 478 (1997).

[23] Michael W. Gaultois et al. "Data-Driven Review of Thermoelectric Materials : Performance and Resource Considerations". In : *Chemistry of Materials* 25.15 (2013), p. 2911-2920. doi : 10.1021/cm400893e. eprint : https://doi.org/10.1021/cm400893e. url : https://doi.org/10.1021/cm400893e.

[24] Glen A Slack. "New materials and performance limits for thermoelectric cooling". In : *CRC handbook of thermoelectrics* (1995), p. 407-440.

[25] A. J. Minnich et al. "Bulk nanostructured thermoelectric materials : current research and future prospects". In : *Energy Environ. Sci.* 2 (5 2009), p. 466-479. doi : 10.1039/B822664B. url : http://dx.doi.org/10.1039/B822664B.

[26] L. D. Hicks et al. "Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit". In : *Phys. Rev. B* 53 (16 avr. 1996), R10493-R10496. doi : 10.1103/PhysRevB.53.R10493. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.R10493.

[27] Wei Liu et al. "Eco-friendly high-performance silicide thermoelectric materials". In : *National Science Review* 4.4 (2017), p. 611-626.

[28] Yanzhong Pei, Heng Wang et G. J. Snyder. "Band Engineering of Thermoelectric Materials". In : *Advanced Materials* 24.46 (2012), p. 6125-6135. doi : https://doi.org/10.1002/adma.201202919. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201202919. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201202919.

[29] Yun Zheng et al. "Defect engineering in thermoelectric materials : what have we learned?" In : *Chem. Soc. Rev.* 50 (16 2021), p. 9022-9054. doi : 10.1039/D1CS00347J. url : http://dx.doi.org/10.1039/D1CS00347J.

[30] C. Uher et al. "Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr, Hf)". In : *Phys. Rev. B* 59 (13 avr. 1999), p. 8615-8621. doi : 10.1103/PhysRevB.59.8615. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.8615.

[31] Christopher M. Jaworski, Vladimir Kulbachinskii et Joseph P. Heremans. "Resonant level formed by tin in Bi_2Te_3 and the enhancement of room-temperature thermoelectric power". In : *Phys. Rev. B* 80 (23 déc. 2009), p. 233201. doi : 10.1103/PhysRevB.80.233201. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.233201.

[32] Ian T. Witting et al. "The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride". In : *Advanced Electronic Materials* 5.6 (2019), p. 1800904. doi : https://doi.org/10.1002/aelm.201800904. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aelm.201800904. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aelm.201800904.

[33] Ying He et al. "High Thermoelectric Performance in Non-Toxic Earth-Abundant Copper Sulfide". In : *Advanced Materials* 26.23 (2014), p. 3974-3978. doi : https://doi.org/10.1002/adma.201400515. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201400515. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201400515.

[34] Sahil Tippireddy et al. "Oxychalcogenides as Thermoelectric Materials : An Overview". In : *ACS Applied Energy Materials* 4.3 (2021), p. 2022-2040. doi : 10.1021/acsaem.0c02770. eprint : https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02770. url : https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02770.

[35] Mario Wolf, Richard Hinterding et Armin Feldhoff. "High Power Factor vs. High zT—A Review of Thermoelectric Materials for High-Temperature Application". In : *Entropy* 21.11 (2019). issn : 1099-4300. doi : 10.3390/e21111058. url : https://www.mdpi.com/1099-4300/21/11/1058.

[36] Celine Barreteau et al. "Looking for new thermoelectric materials among TMX intermetallics using high-throughput calculations". In : *Computational Materials Science* 156 (2019), p. 96-103. issn : 0927-0256. doi : https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.09.030. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025618306347.

[37] Zhi-Yuan Liu et al. "A review of CoSb3-based skutterudite thermoelectric materials". In : *Journal of Advanced Ceramics* 9.6 (2020), p. 647-673. url : https://link.springer.com/article/10.1007/s40145-020-0407-4.

[38] J. O. Sofo et G. D. Mahan. "Electronic structure of $CoSb_3$: A narrow-band-gap semiconductor". In : *Phys. Rev. B* 58 (23 déc. 1998), p. 15620-15623. doi : 10.1103/PhysRevB.58.15620. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.15620.

[39] M. Rull-Bravo et al. "Skutterudites as thermoelectric materials : revisited". In : *RSC Adv.* 5 (52 2015), p. 41653-41667. doi : 10.1039/C5RA03942H. url : http://dx.doi.org/10.1039/C5RA03942H.

[40] B. C. Sales, D. Mandrus et R. K. Williams. "Filled Skutterudite Antimonides : A New Class of Thermoelectric Materials". In : *Science* 272.5266 (1996), p. 1325-1328. doi : 10.1126/science.272.5266.1325. eprint : https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.272.5266.1325. url : https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.272.5266.1325.

[41] L.D. Chen et al. "Multi-filling approach for the improvement of thermoelectric properties of skutterudites". In : (2001), p. 57-60. doi : 10.1109/ICT.2001.979821.

[42] Tanja Graf, Claudia Felser et Stuart S.P. Parkin. "Simple rules for the understanding of Heusler compounds". In : *Progress in Solid State Chemistry* 39.1 (2011), p. 1-50. issn : 0079-6786. doi : https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678611000021.

[43] Kaiyang Xia et al. "Half-Heusler thermoelectric materials". In : *Applied Physics Letters* 118.14 (2021), p. 140503. doi : 10.1063/5.0043552. eprint : https://doi.org/10.1063/5.0043552. url : https://doi.org/10.1063/5.0043552.

[44] Mogens Christensen, Simon Johnsen et Bo Brummerstedt Iversen. "Thermoelectric clathrates of type I". In : *Dalton Trans.* 39 (4 2010), p. 978-992. doi : 10.1039/B916400F. url : http://dx.doi.org/10.1039/B916400F.

[45] Xiaohua Liu et al. "Significant Roles of Intrinsic Point Defects in Mg2X (X = Si, Ge, Sn) Thermoelectric Materials". In : *Advanced Electronic Materials* 2.2 (2016), p. 1500284. doi : https://doi.org/10.1002/aelm.201500284. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aelm.201500284. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aelm.201500284.

[46] Guangming Chen, Wei Xu et Daoben Zhu. "Recent advances in organic polymer thermoelectric composites". In : *Journal of Materials Chemistry C* 5.18 (2017), p. 4350-4360. url : https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/tc/c6tc05488a.

[47] Kunpeng Zhao et al. "Ultrahigh thermoelectric performance in Cu2−ySe0.5S0.5 liquid-like materials". In : *Materials Today Physics* 1 (2017), p. 14-23. issn : 2542-5293. doi : https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.04.003. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542529317300561.

[48] R. Chetty, A. Bali et R. C. Mallik. "Tetrahedrites as thermoelectric materials : an overview". In : *J. Mater. Chem. C* 3 (48 2015), p. 12364-12378. doi : 10.1039/C5TC02537K. url : http://dx.doi.org/10.1039/C5TC02537K.

[49] Gabin Guélou et al. "Recent developments in high-performance thermoelectric sulphides : an overview of the promising synthetic colusites". In : *J. Mater. Chem. C* 9 (3 2021), p. 773-795. doi : 10.1039/D0TC05086E. url : http://dx.doi.org/10.1039/D0TC05086E.

[50] Tian-Ran Wei et al. "Low-cost and environmentally benign selenides as promising thermoelectric materials". In : *Journal of Materiomics* 4.4 (2018), p. 304-320. issn : 2352-8478. doi : https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.07.001. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352847818300431.

[51] Bo Yu et al. "Enhancement of thermoelectric properties by modulation-doping in silicon germanium alloy nanocomposites". In : *Nano letters* 12.4 (2012), p. 2077-2082. url : https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/nl3003045.

[52] Giri Joshi et al. "Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys". In : *Nano Letters* 8.12 (2008). PMID : 18973391, p. 4670-4674. doi : 10.1021/nl8026795. eprint : https://doi.org/10.1021/nl8026795. url : https://doi.org/10.1021/nl8026795.

[53] Jialun Zhang et al. "Multiple-Filling-Induced Full-Spectrum Phonon Scattering and Band Convergence Leading to High-Performance n-Type Skutterudites". In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 13.25 (2021), p. 29809-29819. doi : 10.1021/acsami.1c06267. eprint : https://doi.org/10.1021/acsami.1c06267. url : https://doi.org/10.1021/acsami.1c06267.

[54] Xinfeng Tang et al. "Synthesis and thermoelectric properties of p-type- and n-type-filled skutterudite RyMxCo4–xSb12(R :Ce,Ba,Y ;M :Fe,Ni)". In : *Journal of Applied Physics* 97.9 (2005), p. 093712. doi : 10.1063/1.1888048. eprint : https://doi.org/10.1063/1.1888048. url : https://doi.org/10.1063/1.1888048.

[55] Alizée Visconti et al. "Microstructure investigations and thermoelectric properties of an N-type Half-Heusler alloy sintered by spark plasma sintering". In : *Scripta Materialia* 123 (2016), p. 100-104. issn : 1359-6462. doi : https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.05.045. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646216302354.

[56] Christopher J. Perez et al. "Discovery of multivalley Fermi surface responsible for the high thermoelectric performance in Yb₁₄MnSb₁₁ and Yb₁₄MgSb₁₁". In : *Science Advances* 7.4 (2021), eabe9439. doi : 10.1126/sciadv.abe9439. eprint : https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/sciadv.abe9439. url : https://www.science.org/doi/abs/10.1126/sciadv.abe9439.

[57] Juli-Anna Dolyniuk et al. "Clathrate thermoelectrics". In : *Materials Science and Engineering : R : Reports* 108 (2016), p. 1-46. issn : 0927-796X. doi : https://doi.org/10.1016/j.mser.2016.08.001. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X16300237.

[58] Amin Bahrami, Gabi Schierning et Kornelius Nielsch. "Waste Recycling in Thermoelectric Materials". In : *Advanced Energy Materials* 10.19 (2020), p. 1904159. doi : https://doi.org/10.1002/aenm.201904159. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.201904159. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201904159.

[59] Wikipedia contributors. *Application of silicon-germanium thermoelectrics in space exploration — Wikipedia, The Free Encyclopedia*. [Online ; accessed 9-June-2022]. 2022. url : https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Application_of_silicon-germanium_thermoelectrics_in_space_exploration&oldid=1090991220.

[60] 2022 Global Power Technologies. *GPT*. 2022. url : https://www.globalte.com/ (visité le 09/06/2022).

[61] Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL). *Energy Flow Charts : Charting the Complex Relationships among Energy, Water, and Carbon*. 2022. url : https://flowcharts.llnl.gov/ (visité le 09/06/2022).

[62] Álvaro Casi et al. "Thermoelectric heat recovery in a real industry : From laboratory optimization to reality". In : *Applied Thermal Engineering* 184 (2021), p. 116275. issn : 1359-4311. doi : https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.116275. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431120337546.

[63] Simiao Tang et al. "Experimental investigation of a novel heat pipe thermoelectric generator for waste heat recovery and electricity generation". In : *International Journal of Energy Research* 44.9 (2020), p. 7450-7463. doi : https://doi.org/10.1002/er.5465. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/er.5465. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/er.5465.

[64] Directorate-General for Climate Action - European Commission. *CO_2 emission performance standards for cars and vans*. 2022. url : https://ec.europa.eu/clima/eu-action/transport-emissions/road-transport-reducing-co2-emissions-vehicles/co2-emission-performance-standards-cars-and-vans_en (visité le 09/06/2022).

[65] Hussam Jouhara et al. "Thermoelectric generator (TEG) technologies and applications". In : *International Journal of Thermofluids* 9 (2021), p. 100063. issn : 2666-2027. doi : https://doi.org/10.1016/j.ijft.2021.100063. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S266620272100001X.

[66] Sebastian Wilbrecht et Michael Beitelschmidt. "The potential of a cascaded TEG system for waste heat usage in railway vehicles". In : *Journal of Electronic Materials* 47.6 (2018), p. 3358-3369. url : https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-018-6094-z.

[67] Sridhar Sripadmanabhan Indira et al. "A review on various configurations of hybrid concentrator photovoltaic and thermoelectric generator system". In : *Solar Energy* 201 (2020), p. 122-148. issn : 0038-092X. doi : https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.090. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X20302176.

[68] Kris De Decker. *Poêles thermoélectriques : la fin des panneaux solaires ?* 2020. url : https://solar.lowtechmagazine.com/fr/2020/05/thermoelectric-stoves-ditch-the-solar-panels.html (visité le 17/05/2022).

[69] Audrey Tanguy et Valérie Laforest. *Les frontières du Low-tech : principes-clés identifiés dans la littérature*. Research Report PRC20.1 – L1.1. Mines Saint-Etienne, mars 2021, 21p. url : https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-03264266.

[70] CNRS. *Sciences frugales et innovation basse technologie (Low-Tech)*. 2021. url : https://miti.cnrs.fr/en/appel-projet/sciences-frugales-et-innovation-basse-technologie-low-tech/ (visité le 17/05/2022).

[71] Ding Luo, Zeyu Sun et Ruochen Wang. "Performance investigation of a thermoelectric generator system applied in automobile exhaust waste heat recovery". In : *Energy* 238 (2022), p. 121816. issn : 0360-5442. doi : https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121816. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544221020648.

[72] Cédric Bourgès et al. "High-Performance Thermoelectric Bulk Colusite by Process Controlled Structural Disordering". In : *Journal of the American Chemical Society* 140.6 (2018). PMID : 29332398, p. 2186-2195. doi : 10.1021/jacs.7b11224. eprint : https://doi.org/10.1021/jacs.7b11224. url : https://doi.org/10.1021/jacs.7b11224.

[73] Maria Barbara Maccioni, Roberta Farris et Vincenzo Fiorentini. "Ab initio thermal conductivity of thermoelectric Mg_3Sb_2 : Evidence for dominant extrinsic effects". In : *Phys. Rev. B* 98 (22 déc. 2018), p. 220301. doi : 10.1103/PhysRevB.98.220301. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.220301.

[74] Saneyuki Ohno et al. "Achieving zT > 1 in Inexpensive Zintl Phase Ca9Zn4+xSb9 by Phase Boundary Mapping". In : *Advanced Functional Materials* 27.20 (2017), p. 1606361. doi : https://doi.org/10.1002/adfm.201606361. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adfm.201606361. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201606361.

[75] Saneyuki Ohno et al. "Phase Boundary Mapping to Obtain n-type Mg3Sb2-Based Thermoelectrics". In : *Joule* 2.1 (2018), p. 141-154. issn : 2542-4351. doi : https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.11.005. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542435117301769.

[76] Yonggang G. Yu, Xiuwen Zhang et Alex Zunger. "Natural off-stoichiometry causes carrier doping in half-Heusler filled tetrahedral structures". In : *Phys. Rev. B* 95 (8 fév. 2017), p. 085201. doi : 10.1103/PhysRevB.95.085201. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.085201.

[77] Jonathon N. Baker et al. "Mechanisms governing metal vacancy formation in BaTiO3 and SrTiO3". In : *Journal of Applied Physics* 124.11 (2018), p. 114101. doi : 10.1063/1.5044746. eprint : https://doi.org/10.1063/1.5044746. url : https://doi.org/10.1063/1.5044746.

[78] Michael Y. Toriyama et al. "Defect chemistry and doping of BiCuSeO". In : *J. Mater. Chem. A* 9 (36 2021), p. 20685-20694. doi : 10.1039/D1TA05112A. url : http://dx.doi.org/10.1039/D1TA05112A.

[79] Ziqian Sheng et al. "Routes to High-Carrier-Density Doping in Thermoelectric SnSe". In : *The Journal of Physical Chemistry C* 126.2 (2022), p. 1230-1241. doi : 10.1021/acs.jpcc.1c09915. eprint : https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09915. url : https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09915.

[80] Prashun Gorai, Vladan Stevanović et Eric S Toberer. "Computationally guided discovery of thermoelectric materials". In : *Nature Reviews Materials* 2.9 (2017), p. 1-16.

[81] Luis M Antunes et al. "Machine Learning Approaches for Accelerating the Discovery of Thermoelectric Materials". In : *Machine Learning in Materials Informatics : Methods and Applications*. ACS Publications, 2022, p. 1-32.

[82] V. Johnson et W. Jeitschko. "ZrCuSiAs : A "filled" PbFCl type". In : *Journal of Solid State Chemistry* 11.2 (1974), p. 161-166. issn : 0022-4596. doi : https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90111-X. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002245967490111X.

[83] Rainer Pöttgen et Dirk Johrendt. "Materials with ZrCuSiAs-type Structure". In : *Zeitschrift für Naturforschung B* 63.10 (2008), p. 1135-1148. doi : doi:10.1515/znb-2008-1001. url : https://doi.org/10.1515/znb-2008-1001.

[84] Marcel Palazzi, Claude Carcaly et Jean Flahaut. "Un nouveau conducteur ionique (LaO)AgS". In : *Journal of Solid State Chemistry* 35.2 (1980), p. 150-155. issn : 0022-4596. doi : https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90487-9. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459680904879.

[85] L.N. Kholodkovskaya et al. "BiCuSeO : Synthesis and Crystal Structure". In : *European Powder Diffraction EPDIC 2*. T. 133. Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, jan. 1993, p. 693-696. doi : 10.4028/www.scientific.net/MSF.133-136.693.

[86] Li-Dong Zhao et al. "BiCuSeO oxyselenides : new promising thermoelectric materials". In : *Energy Environ. Sci.* 7 (9 2014), p. 2900-2924. doi : 10.1039/C4EE00997E. url : http://dx.doi.org/10.1039/C4EE00997E.

[87] T. Ohtani, Y. Tachibana et Y. Fujii. "Electrical properties of layered copper oxyselenides (BiO)Cu1 − xSe and (Bi1 − xSrx)OCuSe". In : *Journal of Alloys and Compounds* 262-263 (1997). Proceedings of the Twelfth International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, p. 175-179. ISSN : 0925-8388. DOI : https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00375-7. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838897003757.

[88] K. Ueda et al. "Transparent p-type semiconductor : LaCuOS layered oxysulfide". In : *Applied Physics Letters* 77.17 (2000), p. 2701-2703. DOI : 10.1063/1.1319507. eprint : https://doi.org/10.1063/1.1319507. URL : https://doi.org/10.1063/1.1319507.

[89] T Nomura et al. "Crystallographic phase transition and high-Tc superconductivity in LaFeAsO :F". In : *Superconductor Science and Technology* 21.12 (nov. 2008), p. 125028. DOI : 10.1088/0953-2048/21/12/125028. URL : https://doi.org/10.1088/0953-2048/21/12/125028.

[90] Loreynne Pinsard-Gaudart et al. "Large Seebeck coefficients in iron-oxypnictides : a new route towards n-type thermoelectric materials". In : *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 2.4 (2008), p. 185-187. DOI : https://doi.org/10.1002/pssr.200802125. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssr.200802125. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssr.200802125.

[91] Hidenori Hiramatsu et al. "Crystal Structures, Optoelectronic Properties, and Electronic Structures of Layered Oxychalcogenides MCuOCh (M = Bi, La ; Ch = S, Se, Te) : Effects of Electronic Configurations of M3+ Ions". In : *Chemistry of Materials* 20.1 (2008), p. 326-334. DOI : 10.1021/cm702303r. eprint : https://doi.org/10.1021/cm702303r. URL : https://doi.org/10.1021/cm702303r.

[92] Lin Pan et al. "Realization of n-type and enhanced thermoelectric performance of p-type BiCuSeO by controlled iron incorporation". In : *J. Mater. Chem. A* 6 (27 2018), p. 13340-13349. DOI : 10.1039/C8TA03521K. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C8TA03521K.

[93] AP Novitskii, VV Khovaylo et T Mori. "Recent Developments and Progress on BiCuSeO Based Thermoelectric Materials". In : *Nanobiotechnology Reports* 16.3 (2021), p. 294-307. URL : https://link.springer.com/article/10.1134/S2635167621030150.

[94] T. Zhao et al. "Prediction of higher thermoelectric performance in BiCuSeO by weakening electron–polar optical phonon scattering". In : *J. Mater. Chem. A* 8 (47 2020), p. 25245-25254. DOI : 10.1039/D0TA08839K. URL : http://dx.doi.org/10.1039/D0TA08839K.

[95] Xiaoxuan Zhang et al. "BiCuSeO Thermoelectrics : An Update on Recent Progress and Perspective". In : *Materials* 10.2 (2017). ISSN : 1996-1944. DOI : 10.3390/ma10020198. URL : https://www.mdpi.com/1996-1944/10/2/198.

[96] S. K. Saha et G. Dutta. "Elastic and thermal properties of the layered thermoelectrics BiOCuSe and LaOCuSe". In : *Phys. Rev. B* 94 (12 sept. 2016), p. 125209. DOI : 10.1103/PhysRevB.94.125209. URL : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.125209.

[97] P. Vaqueiro et al. "The role of copper in the thermal conductivity of thermoelectric oxychalcogenides : do lone pairs matter?" In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (47 2015), p. 31735-31740. DOI : 10.1039/C5CP06192J. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C5CP06192J.

[98] Dan Feng et al. "Investigation into the extremely low thermal conductivity in Ba heavily doped BiCuSeO". In : *Nano Energy* 27 (2016), p. 167-174. ISSN : 2211-2855. DOI : https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.07.003. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285516302439.

[99] Yong Liu et al. "Remarkable Enhancement in Thermoelectric Performance of BiCuSeO by Cu Deficiencies". In : *Journal of the American Chemical Society* 133.50 (2011). PMID : 22084827, p. 20112-20115. DOI : 10.1021/ja2091195. eprint : https://doi.org/10.1021/ja2091195. URL : https://doi.org/10.1021/ja2091195.

[100] Zhou Li et al. "Dual Vacancies : An Effective Strategy Realizing Synergistic Optimization of Thermoelectric Property in BiCuSeO". In : *Journal of the American Chemical Society* 137.20 (2015). PMID : 25927811, p. 6587-6593. DOI : 10.1021/jacs.5b01863. eprint : https://doi.org/10.1021/jacs.5b01863. URL : https://doi.org/10.1021/jacs.5b01863.

[101] Jin-Le Lan et al. "Enhanced Thermoelectric Properties of Pb-doped BiCuSeO Ceramics". In : *Advanced Materials* 25.36 (2013), p. 5086-5090. DOI : https://doi.org/10.1002/adma.201301675. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201301675. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201301675.

[102] Yaochun Liu et al. "Enhanced thermoelectric performance of La-doped BiCuSeO by tuning band structure". In : *Applied Physics Letters* 106.23 (2015), p. 233903. DOI : 10.1063/1.4922492. eprint : https://doi.org/10.1063/1.4922492. URL : https://doi.org/10.1063/1.4922492.

[103] Yong Liu et al. "Synergistically Optimizing Electrical and Thermal Transport Properties of BiCuSeO via a Dual-Doping Approach". In : *Advanced Energy Materials* 6.9 (2016), p. 1502423. DOI : https://doi.org/10.1002/aenm.201502423. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aenm.201502423. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201502423.

[104] D.H. Kim, H.Y. Hong et K. Park. "High thermoelectric properties of p-type BiCuSeO co–doped with Ca2+ and Ba2+". In : *Journal of Alloys and Compounds* 876 (2021), p. 159969. ISSN : 0925-8388. DOI : https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159969. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838821013785.

[105] Jing Li et al. "A high thermoelectric figure of merit ZT > 1 in Ba heavily doped BiCuSeO oxyselenides". In : *Energy Environ. Sci.* 5 (9 2012), p. 8543-8547. DOI : 10.1039/C2EE22622G. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C2EE22622G.

[106] Jiehe Sui et al. "Texturation boosts the thermoelectric performance of BiCuSeO oxyselenides". In : *Energy Environ. Sci.* 6 (10 2013), p. 2916-2920. DOI : 10.1039/C3EE41859F. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C3EE41859F.

[107] Yan-Ling Pei et al. "High Thermoelectric Performance Realized in a BiCuSeO System by Improving Carrier Mobility through 3D Modulation Doping". In : *Journal of the American Chemical Society* 136.39 (2014). PMID : 25238235, p. 13902-13908. DOI : 10.1021/ja507945h. eprint : https://doi.org/10.1021/ja507945h. URL : https://doi.org/10.1021/ja507945h.

[108] Shan Li et al. "Defect Engineering for Realizing p-Type AgBiSe2 with a Promising Thermoelectric Performance". In : *Chemistry of Materials* 32.8 (2020), p. 3528-3536. DOI : 10.1021/acs.chemmater.0c00481. eprint : https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00481. URL : https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00481.

[109] Jueming Yang et al. "Low effective mass leading to an improved ZT value by 32% for n-type BiCuSeO : a first-principles study". In : *J. Mater. Chem. A* 2 (34 2014), p. 13923-13931. doi : 10.1039/C4TA02050B. url : http://dx.doi.org/10.1039/C4TA02050B.

[110] Xiaoxuan Zhang et al. "Attempting to realize n-type BiCuSeO". In : *Journal of Solid State Chemistry* 258 (2018), p. 510-516. issn : 0022-4596. doi : https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.11.012. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459617304577.

[111] Christoph Freysoldt et al. "First-principles calculations for point defects in solids". In : *Rev. Mod. Phys.* 86 (1 mars 2014), p. 253-305. doi : 10.1103/RevModPhys.86.253. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.86.253.

[112] Sunghyun Kim et al. "Quick-start guide for first-principles modelling of point defects in crystalline materials". In : *Journal of Physics : Energy* 2.3 (juill. 2020), p. 036001. doi : 10.1088/2515-7655/aba081. url : https://doi.org/10.1088/2515-7655/aba081.

[113] Adrien Stoliaroff, Stéphane Jobic et Camille Latouche. "An Ab Initio Perspective on the Key Defects of CsCu5Se3, a Possible Material for Optoelectronic Applications". In : *The Journal of Physical Chemistry C* 124.8 (2020), p. 4363-4368. doi : 10.1021/acs.jpcc.9b10764. eprint : https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10764. url : https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10764.

[114] Zhenyun Lan et al. "Exploring the Intrinsic Point Defects in Cesium Copper Halides". In : *The Journal of Physical Chemistry C* 125.2 (2021), p. 1592-1598. doi : 10.1021/acs.jpcc.0c11216. eprint : https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11216. url : https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11216.

[115] J. Buckeridge. "Equilibrium point defect and charge carrier concentrations in a material determined through calculation of the self-consistent Fermi energy". In : *Computer Physics Communications* 244 (2019), p. 329-342. issn : 0010-4655. doi : https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.06.017. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465519302048.

[116] FREDERIK Grønvold et al. "Heat capacity and thermodynamic properties of bismuth in the range 300 to 950 K. Fusion characteristics". In : *Acta Chemical Scandinavica A* 29 (1975), p. 945-955.

[117] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Ed vol. 85. Taylor & Francis, 2004. isbn : 9780849304859. url : https://books.google.fr/books?id=WD118hA006AC.

[118] J. Osorio-Guillén et al. "Magnetism without Magnetic Ions : Percolation, Exchange, and Formation Energies of Magnetism-Promoting Intrinsic Defects in CaO". In : *Phys. Rev. Lett.* 96 (10 mars 2006), p. 107203. doi : 10.1103/PhysRevLett.96.107203. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.107203.

[119] *CRC Handbook of Chemistry and Physics 60th ed*. Boca Raton : edited by R. C. Weast et M. J. Astle; CRC Press, 1979.

[120] GUNNAR Malmros. "The crystal structure of a-Bi2O3". In : *Acta Chem. Scand* 24.2 (1970), p. 384.

[121] Geoffrey Tse et Dapeng Yu. "The first principle study : Electronic and optical properties in Bi2Se3". In : *Computational Condensed Matter* 4 (2015), p. 59-63. issn : 2352-2143. doi : https://doi.org/10.1016/j.cocom.2015.09.001. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352214315300071.

[122] Chunxue Hao et al. "Layer structured bismuth selenides Bi2Se3 and Bi3Se4 for high energy and flexible all-solid-state micro-supercapacitors". In : *Nanotechnology* 29.8 (2018), p. 085401.

[123] Jacques Ghijsen et al. "Electronic structure of Cu 2 O and CuO". In : *Physical Review B* 38.16 (1988), p. 11322.

[124] William M Haynes. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2014.

[125] Robert Donald Heyding et Ritchie MacLaren Murray. "The crystal structures of Cu1• 8Se, Cu3Se2, α-and γCuSe, CuSe2, and CuSe2II". In : *Canadian Journal of Chemistry* 54.6 (1976), p. 841-848.

[126] Lubomir Gulay et al. "Crystal structure of Cu2Se". In : *Chemistry of metals and alloys* 4,2116 3-4 (2011), p. 200-205.

[127] Ali Reza Shojaei et al. "Ab initio investigation of the structural and unusual electronic properties of α-CuSe (klockmannite)". In : *Chinese Physics B* 22.12 (2013), p. 127102.

[128] H Boller. "Die kristallstruktur von Bi2O2Se". In : *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly* 104.4 (1973), p. 916-919.

[129] JL Garcia-Munoz et al. "Crystal and magnetic structures of Bi2CuO4". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 2.9 (1990), p. 2205.

[130] Anuj Goyal et al. "A computational framework for automation of point defect calculations". In : *Computational Materials Science* 130 (2017), p. 1-9. issn : 0927-0256. doi : https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.12.040. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025617300010.

[131] J. Buckeridge et al. "Automated procedure to determine the thermodynamic stability of a material and the range of chemical potentials necessary for its formation relative to competing phases and compounds". In : *Computer Physics Communications* 185.1 (2014), p. 330-338. issn : 0010-4655. doi : https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.08.026. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465513002993.

[132] V. Brázdová et D.R. Bowler. *Atomistic Computer Simulations : A Practical Guide*. Wiley, 2013. isbn : 9783527671830. url : https://books.google.fr/books?id=nmItjYu582sC.

[133] Richard M. Martin. *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. doi : 10.1017/CBO9780511805769.

[134] WMC Foulkes et al. "Quantum Monte Carlo simulations of solids". In : *Reviews of Modern Physics* 73.1 (2001), p. 33.

[135] Fumiyasu Oba et Yu Kumagai. "Design and exploration of semiconductors from first principles : A review of recent advances". In : *Applied Physics Express* 11.6 (2018), p. 060101.

[136] Mike Towler. "An introductory guide to Gaussian basis sets in solid-state electronic structure calculations". In : *European Summer School" Ab initio modeling in solid state chemistry", Torino, Italy* (2000).

[137] Fabien Lafond. "Hybrid functionals approach for the study of the properties of complex materials for photovoltaic applications". Theses. Université de Lorraine, déc. 2019. url : https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02860746.

[138] Yoann Peperstraete. "Etude par spectroscopie infrarouge de films minces d'oxydes fonctionnels intégrés sur silicium : apport des modélisations ab initio". Theses. Université Paris-Saclay, juin 2019. URL : https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02180534.

[139] Dmitrij Rappoport et al. "Which functional should I choose?" In : *Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry* 594 (2008), p. 1-25.

[140] Nicola Marzari. *A gentle introduction to DFT calculations*. Avr. 2020. URL : https://www.materialscloud.org/learn/sections/VNL7RL/a-gentle-introduction-to-dft-calculations-april-2020.

[141] Gianfranco Ulian, Sergio Tosoni et Giovanni Valdrè. "Comparison between Gaussian-type orbitals and plane wave ab initio density functional theory modeling of layer silicates : Talc [Mg3Si4O10(OH)2] as model system". In : *The Journal of Chemical Physics* 139.20 (2013), p. 204101. DOI : 10.1063/1.4830405. eprint : https://doi.org/10.1063/1.4830405. URL : https://doi.org/10.1063/1.4830405.

[142] John P. Perdew, Kieron Burke et Matthias Ernzerhof. "Generalized Gradient Approximation Made Simple". In : *Phys. Rev. Lett.* 77 (18 oct. 1996), p. 3865-3868. DOI : 10.1103/PhysRevLett.77.3865. URL : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[143] A. D. Becke. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". In : *Phys. Rev. A* 38 (6 sept. 1988), p. 3098-3100. DOI : 10.1103/PhysRevA.38.3098. URL : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098.

[144] Chengteh Lee, Weitao Yang et Robert G. Parr. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". In : *Phys. Rev. B* 37 (2 jan. 1988), p. 785-789. DOI : 10.1103/PhysRevB.37.785. URL : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785.

[145] Carlo Adamo et Vincenzo Barone. "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model". In : *The Journal of Chemical Physics* 110.13 (1999), p. 6158-6170. DOI : 10.1063/1.478522. eprint : https://doi.org/10.1063/1.478522. URL : https://doi.org/10.1063/1.478522.

[146] Aliaksandr V. Krukau et al. "Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals". In : *The Journal of Chemical Physics* 125.22 (2006), p. 224106. DOI : 10.1063/1.2404663. eprint : https://doi.org/10.1063/1.2404663. URL : https://doi.org/10.1063/1.2404663.

[147] Fabien Bruneval et al. "Pressure, relaxation volume, and elastic interactions in charged simulation cells". In : *Phys. Rev. B* 91 (2 jan. 2015), p. 024107. DOI : 10.1103/PhysRevB.91.024107. URL : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.024107.

[148] Charles Paillard. "Effets photo-induits dans les multiferroïques". Theses. Université Paris Saclay (COmUE), sept. 2016. URL : https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01397815.

[149] James Endres et al. "Valence and Conduction Band Densities of States of Metal Halide Perovskites : A Combined Experimental–Theoretical Study". In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7.14 (2016). PMID : 27364125, p. 2722-2729. DOI : 10.1021/acs.jpclett.6b00946. eprint : https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b00946. URL : https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b00946.

[150] Haowei Peng et al. "Convergence of density and hybrid functional defect calculations for compound semiconductors". In : *Phys. Rev. B* 88 (11 sept. 2013), p. 115201. doi : 10.1103/PhysRevB.88.115201. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.115201.

[151] Stephan Lany et Alex Zunger. "Accurate prediction of defect properties in density functional supercell calculations". In : *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 17.8 (nov. 2009), p. 084002. doi : 10.1088/0965-0393/17/8/084002. url : https://doi.org/10.1088/0965-0393/17/8/084002.

[152] Yanpeng Yao et Huaxiang Fu. "Charged vacancies in ferroelectric $PbTiO_3$: Formation energies, optimal Fermi region, and influence on local polarization". In : *Phys. Rev. B* 84 (6 août 2011), p. 064112. doi : 10.1103/PhysRevB.84.064112. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.064112.

[153] Hannu-Pekka Komsa, Tapio T. Rantala et Alfredo Pasquarello. "Finite-size supercell correction schemes for charged defect calculations". In : *Phys. Rev. B* 86 (4 juill. 2012), p. 045112. doi : 10.1103/PhysRevB.86.045112. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.045112.

[154] Yu Kumagai et Fumiyasu Oba. "Electrostatics-based finite-size corrections for first-principles point defect calculations". In : *Phys. Rev. B* 89 (19 mai 2014), p. 195205. doi : 10.1103/PhysRevB.89.195205. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.195205.

[155] Christoph Freysoldt, Jörg Neugebauer et Chris G. Van de Walle. "Fully Ab Initio Finite-Size Corrections for Charged-Defect Supercell Calculations". In : *Phys. Rev. Lett.* 102 (1 jan. 2009), p. 016402. doi : 10.1103/PhysRevLett.102.016402. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.016402.

[156] Frans B. van Duijneveldt, Jeanne G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt et Joop H. van Lenthe. "State of the Art in Counterpoise Theory". In : *Chemical Reviews* 94.7 (1994), p. 1873-1885. doi : 10.1021/cr00031a007. eprint : https://doi.org/10.1021/cr00031a007. url : https://doi.org/10.1021/cr00031a007.

[157] Roberto Dovesi et al. "Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL". In : *WIREs Computational Molecular Science* 8.4 (2018), e1360. doi : https://doi.org/10.1002/wcms.1360. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/wcms.1360. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.1360.

[158] C. G. BROYDEN. "The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations". In : *IMA Journal of Applied Mathematics* 6.1 (mars 1970), p. 76-90. issn : 0272-4960. doi : 10.1093/imamat/6.1.76. eprint : https://academic.oup.com/imamat/article-pdf/6/1/76/2233756/6-1-76.pdf. url : https://doi.org/10.1093/imamat/6.1.76.

[159] C. G. BROYDEN. "The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms : 2. The New Algorithm". In : *IMA Journal of Applied Mathematics* 6.3 (sept. 1970), p. 222-231. issn : 0272-4960. doi : 10.1093/imamat/6.3.222. eprint : https://academic.oup.com/imamat/article-pdf/6/3/222/1848059/6-3-222.pdf. url : https://doi.org/10.1093/imamat/6.3.222.

[160] R. Fletcher. "A new approach to variable metric algorithms". In : *The Computer Journal* 13.3 (jan. 1970), p. 317-322. issn : 0010-4620. doi : 10.1093/comjnl/13.3.317. eprint : https://academic.oup.com/comjnl/article-pdf/13/3/317/988678/130317.pdf. url : https://doi.org/10.1093/comjnl/13.3.317.

[161] D. Goldfarb. "A family of variable-metric methods derived by variational means". In : *Mathematics of Computation* 24 (1970), p. 23-26. issn : 1088-6842. doi : 10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6. eprint : https://www.ams.org/journals/mcom/1970-24-109/S0025-5718-1970-0258249-6/. url : https://www.ams.org/journals/mcom/1970-24-109/S0025-5718-1970-0258249-6/.

[162] D.F. Shanno. "Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization". In : *Mathematics of Computation* 24 (1970), p. 647-656. issn : 1088-6842. doi : 10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X. eprint : https://www.ams.org/journals/mcom/1970-24-111/S0025-5718-1970-0274029-X/home.html. url : https://www.ams.org/journals/mcom/1970-24-111/S0025-5718-1970-0274029-X/home.html.

[163] M Marsman et al. "Hybrid functionals applied to extended systems". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 20.6 (jan. 2008), p. 064201. doi : 10.1088/0953-8984/20/6/064201. url : https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/6/064201.

[164] Giuseppe Sansone, Andrea Ferretti et Lorenzo Maschio. "Ab initio electronic transport and thermoelectric properties of solids from full and range-separated hybrid functionals". In : *The Journal of Chemical Physics* 147.11 (2017), p. 114101. doi : 10.1063/1.4986398. eprint : https://doi.org/10.1063/1.4986398. url : https://doi.org/10.1063/1.4986398.

[165] Eugene Heifets et al. "Thermodynamic stability of stoichiometric LaFeO3 and BiFeO3 : a hybrid DFT study". In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (5 2017), p. 3738-3755. doi : 10.1039/C6CP07986E. url : http://dx.doi.org/10.1039/C6CP07986E.

[166] K Doll et N.M Harrison. "Chlorine adsorption on the Cu(111) surface". In : *Chemical Physics Letters* 317.3 (2000), p. 282-289. issn : 0009-2614. doi : https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01362-7. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261499013627.

[167] Furio Corà*. "The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry : the case of BaTiO3". In : *Molecular Physics* 103.18 (2005), p. 2483-2496.

[168] Willard R. Wadt et P. Jeffrey Hay. "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi". In : *The Journal of Chemical Physics* 82.1 (1985), p. 284-298. doi : 10.1063/1.448800. eprint : https://doi.org/10.1063/1.448800. url : https://doi.org/10.1063/1.448800.

[169] Hendrik J. Monkhorst et James D. Pack. "Special points for Brillouin-zone integrations". In : *Phys. Rev. B* 13 (12 juin 1976), p. 5188-5192. doi : 10.1103/PhysRevB.13.5188. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188.

[170] G Gilat. "Analysis of methods for calculating spectral properties in solids". In : *Journal of Computational Physics* 10.3 (1972), p. 432-465. issn : 0021-9991. doi : https://doi.org/10.1016/0021-9991(72)90046-0. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021999172900460.

[171] John P. Perdew, Matthias Ernzerhof et Kieron Burke. "Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations". In : *The Journal of Chemical Physics* 105.22 (1996), p. 9982-9985. doi : 10.1063/1.472933. eprint : https://doi.org/10.1063/1.472933. url : https://doi.org/10.1063/1.472933.

[172] Stephan Lany et Alex Zunger. "Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in supercell defect calculations : Case studies for ZnO and GaAs". In : *Phys. Rev. B* 78 (23 déc. 2008), p. 235104. doi : 10.1103/PhysRevB.78.235104. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.235104.

[173] R. Viennois et al. "Lattice Dynamics Study of Thermoelectric Oxychalcogenide BiCuChO (Ch = Se, S)". In : *The Journal of Physical Chemistry C* 123.26 (2019), p. 16046-16057. doi : 10.1021/acs.jpcc.9b04806. eprint : https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04806. url : https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04806.

[174] Ekaterina I. Izgorodina et al. "The Madelung Constant of Organic Salts". In : *Crystal Growth & Design* 9.11 (2009), p. 4834-4839. doi : 10.1021/cg900656z. eprint : https://doi.org/10.1021/cg900656z. url : https://doi.org/10.1021/cg900656z.

[175] Holger Kruse et Stefan Grimme. "A geometrical correction for the inter- and intramolecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems". In : *The Journal of Chemical Physics* 136.15 (2012), p. 154101. doi : 10.1063/1.3700154. eprint : https://doi.org/10.1063/1.3700154. url : https://doi.org/10.1063/1.3700154.

[176] David Berardan et al. "Structure and Transport Properties of the BiCuSeO-BiCuSO Solid Solution". In : *Materials* 8.3 (2015), p. 1043-1058. issn : 1996-1944. doi : 10.3390/ma8031043. url : https://www.mdpi.com/1996-1944/8/3/1043.

[177] S K Mishra, S Satpathy et O Jepsen. "Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 9.2 (jan. 1997), p. 461-470. doi : 10.1088/0953-8984/9/2/014. url : https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/2/014.

[178] Stefan Grimme et al. "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu". In : *The Journal of Chemical Physics* 132.15 (2010), p. 154104. doi : 10.1063/1.3382344. eprint : https://doi.org/10.1063/1.3382344. url : https://doi.org/10.1063/1.3382344.

[179] Erin R. Johnson, Iain D. Mackie et Gino A. DiLabio. "Dispersion interactions in density-functional theory". In : *Journal of Physical Organic Chemistry* 22.12 (2009), p. 1127-1135. doi : https://doi.org/10.1002/poc.1606. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/poc.1606. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/poc.1606.

[180] T. Zhao et al. "Prediction of higher thermoelectric performance in BiCuSeO by weakening electron–polar optical phonon scattering". In : *J. Mater. Chem. A* 8 (47 2020), p. 25245-25254. doi : 10.1039/D0TA08839K. url : http://dx.doi.org/10.1039/D0TA08839K.

[181] Daifeng Zou et al. "Electronic structures and thermoelectric properties of layered BiCuOCh oxychalcogenides (Ch = S, Se and Te) : first-principles calculations". In : *J. Mater. Chem. A* 1 (31 2013), p. 8888-8896. doi : 10.1039/C3TA11222E. url : http://dx.doi.org/10.1039/C3TA11222E.

[182] D. D. Fan et al. "Understanding the electronic and phonon transport properties of a thermoelectric material BiCuSeO : a first-principles study". In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (20 2017), p. 12913-12920. doi : 10.1039/C7CP01755C. url : http://dx.doi.org/10.1039/C7CP01755C.

[183] James E. Saal et al. "Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory : The Open Quantum Materials Database (OQMD)". In : *JOM, The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society (TMS)* 65.11 (2013), p. 1501-1509. issn : 1543-1851. doi : 10.1007/s11837-013-0755-4. url : https://doi.org/10.1007/s11837-013-0755-4.

[184] Scott Kirklin et al. "The Open Quantum Materials Database (OQMD) : assessing the accuracy of DFT formation energies". In : *npj Computational Materials* 1.1 (2015), p. 15010. issn : 2057-3960. doi : 10.1038/npjcompumats.2015.10. url : https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.10.

[185] Stephan Lany. "Semiconductor thermochemistry in density functional calculations". In : *Phys. Rev. B* 78 (24 déc. 2008), p. 245207. doi : 10.1103/PhysRevB.78.245207. url : %C2%B2.

[186] Vladan Stevanovi ć et al. "Correcting density functional theory for accurate predictions of compound enthalpies of formation : Fitted elemental-phase reference energies". In : *Phys. Rev. B* 85 (11 mars 2012), p. 115104. doi : 10.1103/PhysRevB.85.115104. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.115104.

[187] Celine Barreteau, David Berardan et Nita Dragoe. "Studies on the thermal stability of BiCuSeO". In : *Journal of Solid State Chemistry* 222 (2015), p. 53-59. issn : 0022-4596. doi : https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.11.001. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459614004800.

[188] Haibo Xue, Geert Brocks et Shuxia Tao. "Intrinsic defects in primary halide perovskites : A first-principles study of the thermodynamic trends". In : *Phys. Rev. Materials* 6 (5 mai 2022), p. 055402. doi : 10.1103/PhysRevMaterials.6.055402. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.6.055402.

[189] Yuki Oshima et al. "Fabrication of thermoelectric devices using precisely Fermi level-tuned semiconducting single-wall carbon nanotubes". In : *Applied Physics Letters* 107.4 (2015), p. 043106. doi : 10.1063/1.4927748. eprint : https://doi.org/10.1063/1.4927748. url : https://doi.org/10.1063/1.4927748.

[190] Kasper A Borup et al. "Measuring thermoelectric transport properties of materials". In : *Energy & Environmental Science* 8.2 (2015), p. 423-435.

[191] Kasper A. Borup et al. "Measurement of the electrical resistivity and Hall coefficient at high temperatures". In : *Review of Scientific Instruments* 83.12 (2012), p. 123902. doi : 10.1063/1.4770124. eprint : https://doi.org/10.1063/1.4770124. url : https://doi.org/10.1063/1.4770124.

[192] Guang-Kun Ren et al. "Complex electronic structure and compositing effect in high performance thermoelectric BiCuSeO". In : *Nature communications* 10.1 (2019), p. 1-9.

[193] Xiao Xu et al. "Boosting the Thermoelectric Performance of Pseudo-Layered Sb2Te3 (GeTe) n via Vacancy Engineering". In : *Advanced Science* 5.12 (2018), p. 1801514.

[194] Yanzhong Pei et al. "High Thermoelectric Performance in PbTe Due to Large Nanoscale Ag2Te Precipitates and La Doping". In : *Advanced Functional Materials* 21.2 (2011), p. 241-249. doi : https://doi.org/10.1002/adfm.201000878. eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adfm.201000878. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201000878.

[195] Muhammad Siyar et al. "Effect of annealing temperature on the phase transition, band gap and thermoelectric properties of Cu2SnSe3". In : *J. Mater. Chem. C* 6 (7 2018), p. 1780-1788. doi : 10.1039/C7TC05180H. url : http://dx.doi.org/10.1039/C7TC05180H.

[196] Juan Li et al. "Defect Chemistry for N-Type Doping of Mg3Sb2-Based Thermoelectric Materials". In : *The Journal of Physical Chemistry C* 123.34 (2019), p. 20781-20788. doi : 10.1021/acs.jpcc.9b05859. eprint : https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05859. url : https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05859.

[197] J Buckeridge et al. "Intrinsic point defects and the n-and p-type dopability of the narrow gap semiconductors GaSb and InSb". In : *Physical Review B* 100.3 (2019), p. 035207.

[198] Yuanyuan Cui et al. "First-Principles Study of Intrinsic Point Defects and Optical Properties of SmNiO3". In : *The Journal of Physical Chemistry A* 125.1 (2021). PMID : 33356272, p. 356-365. doi : 10.1021/acs.jpca.0c10480. eprint : https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c10480. url : https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c10480.

[199] Jun-Liang Zhao et al. "Convergence of the formation energies of intrinsic point defects in wurtzite ZnO : first-principles study by projector augmented wave method". In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 18.5 (jan. 2006), p. 1495-1508. doi : 10.1088/0953-8984/18/5/002. url : https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/5/002.

[200] Yecheng Zhou et al. "Influence of defects on the thermoelectricity in SnSe : A comprehensive theoretical study". In : *Physical Review B* 97.24 (2018), p. 245202.

[201] Alexandre Berche et Philippe Jund. "Thermoelectric power factor of pure and doped ZnSb via DFT based defect calculations". In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (41 2019), p. 23056-23064. doi : 10.1039/C9CP04397G. url : http://dx.doi.org/10.1039/C9CP04397G.

[202] Paul Erhart et Karsten Albe. "Modeling the electrical conductivity in BaTiO3 on the basis of first-principles calculations". In : *Journal of Applied Physics* 104.4 (2008), p. 044315. doi : 10.1063/1.2956327. eprint : https://doi.org/10.1063/1.2956327. url : https://doi.org/10.1063/1.2956327.

[203] Yu Sun et al. "Study on the intrinsic defects in tin oxide with first-principles method". In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 115 (2018), p. 228-232. issn : 0022-3697. doi : https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.12.044. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002236971731243X.

[204] Tianxin Zhang et al. "Lanthanum-doped SrTiO3 theoretical thermoelectric properties". In : *Ionics* 28.4 (2022), p. 2021-2028. url : https://link.springer.com/article/10.1007/s11581-021-04410-5.

[205] Jifeng Sun et David J. Singh. "Thermoelectric properties of n-type SrTiO3". In : *APL Materials* 4.10 (2016), p. 104803. doi : 10.1063/1.4952610. eprint : https://doi.org/10.1063/1.4952610. url : https://doi.org/10.1063/1.4952610.

[206] Zhenzhen Feng et al. "Thermoelectric optimization of $AgBiSe_2$ by defect engineering for room-temperature applications". In : *Phys. Rev. B* 99 (15 avr. 2019), p. 155203. doi : 10.1103/PhysRevB.99.155203. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.155203.

[207] Xilin Xiong et al. "First-principle investigation on the thermoelectric properties of XCoGe (X = V, Nb, and Ta) half-Heusler compounds". In : *Materials Science in Semiconductor Processing* 140 (2022), p. 106387. issn : 1369-8001. doi : https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106387. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800121007204.

[208] Zhi Li, Xianli Su et Xinfeng Tang. "Doping Achieves High Thermoelectric Performance in SnS : A First-Principles Study". In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 14.5 (2022). PMID : 35080863, p. 6916-6925. doi : 10.1021/acsami.1c24028. eprint : https://doi.org/10.1021/acsami.1c24028. url : https://doi.org/10.1021/acsami.1c24028.

[209] G D Mahan et J O Sofo. "The best thermoelectric." In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 93.15 (1996), p. 7436-7439. doi : 10.1073/pnas.93.15.7436. eprint : https://www.pnas.org/doi/pdf/10.1073/pnas.93.15.7436. url : https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.93.15.7436.

[210] Nevill Francis Mott et Edward A Davis. *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford university press, 2012.

[211] Zhenzhen Feng et al. "Thermoelectric optimization of $AgBiSe_2$ by defect engineering for room-temperature applications". In : *Phys. Rev. B* 99 (15 avr. 2019), p. 155203. doi : 10.1103/PhysRevB.99.155203. url : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.155203.

[212] Céline Barreteau et al. "Structural and Electronic Transport Properties in Sr-Doped BiCuSeO". In : *Chemistry of Materials* 24.16 (2012), p. 3168-3178. doi : 10.1021/cm301492z. eprint : https://doi.org/10.1021/cm301492z. url : https://doi.org/10.1021/cm301492z.

[213] Alexandre Berche et Philippe Jund. "Fully Ab-Initio Determination of the Thermoelectric Properties of Half-Heusler NiTiSn : Crucial Role of Interstitial Ni Defects". In : *Materials* 11.6 (2018). issn : 1996-1944. doi : 10.3390/ma11060868. url : https://www.mdpi.com/1996-1944/11/6/868.

[214] Lin Pan et al. "Influence of Pb doping on the electrical transport properties of BiCuSeO". In : *Applied Physics Letters* 102.2 (2013), p. 023902. doi : 10.1063/1.4775593. eprint : https://doi.org/10.1063/1.4775593. url : https://doi.org/10.1063/1.4775593.

Annexe

Le choix de la fonctionnelle

Certains paramètres physiques obtenus suite aux calculs du composé sans défaut BiCuSeO avec chacune des fonctionnelles PBE, PBE0 et HSE06 sont présentés dans le tableau 6.1 avec leur temps de calcul CPU ("Central Processing Unit" en anglais, il s'agit de la somme des temps de calcul de chacun des processeurs utilisés pour le calcul).

Fonctionnelle	Bande interdite (eV)	a (Å)	c (Å)	z_{Bi} (Å)	z_{Se} (Å)	Temps (h)
Exp (4K)	0,8	3,909	8,899	0,141	0,323	-
PBE	0,33	3,982	9,195	0,138	0,325	15
PBE0	1,89	3,948	9,097	0,137	0,322	110
HSE06	1,27	3,952	9,107	0,137	0,323	381

Tableau 6.1 – Bande interdite, paramètres de maille, positions atomiques relatives selon l'axe z des atomes Bi et Se mesurés expérimentalement et calculés avec différentes fonctionnelles. Le temps de calcul CPU est également précisé.

Temps de calcul

Sans polarisation en spin	PBE0 (heures)	HSE06 (heures)
lacune	5491	13352
substitution	10794	17840
Avec polarisation en spin	PBE0 (heures)	HSE06 (heures)
lacune	8445	20670
substitution	10804	13900

Tableau 6.2 – Temps de calculs CPU obtenus en moyenne pour les lacunes et les substitutions intrinsèques en supermaille 2×2×2, avec et sans polarisation en spin.

Conditions de stabilité de BiCuSeO avec différentes phases compétitives

$$\Delta_f H_{Bi_2O_3} \equiv E^{bulk}_{Bi_2O_3} - 2E_{Bi,s} - \frac{3}{2}E_{O_2,g} \geq 2\Delta\mu_{Bi} + 3\Delta\mu_O \tag{6.5}$$

$$\Delta_f H_{Bi_3Se_4} \equiv E^{bulk}_{Bi_3Se_4} - 3E_{Bi,s} - 2E_{Se_2,g} \geq 3\Delta\mu_{Bi} + 4\Delta\mu_{Se} \tag{6.6}$$

$$\Delta_f H_{CuO} \equiv E^{bulk}_{CuO} - E_{Cu,s} - \frac{1}{2}E_{O_2,g} \geq \Delta\mu_{Cu} + \Delta\mu_O \tag{6.7}$$

$$\Delta_f H_{CuSe} \equiv E^{bulk}_{CuSe} - E_{Cu,s} - \frac{1}{2}E_{Se_2,g} \geq \Delta\mu_{Cu} + \Delta\mu_{Se} \tag{6.8}$$

$$\Delta_f H_{Cu_2O} \equiv E^{bulk}_{Cu_2O} - 2E_{Cu,s} - \frac{1}{2}E_{O_2,g} \geq 2\Delta\mu_{Cu} + \Delta\mu_O \tag{6.9}$$

$$\Delta_f H_{Cu_2Se} \equiv E^{bulk}_{Cu_2Se} - 2E_{Cu,s} - \frac{1}{2}E_{Se_2,g} \geq 2\Delta\mu_{Cu} + \Delta\mu_{Se} \tag{6.10}$$

$$\Delta_f H_{SeO_2} \equiv E^{bulk}_{SeO_2} - \frac{1}{2}E_{Se_2,g} - E_{O_2,g} \geq \Delta\mu_{Se} + 2\Delta\mu_O \tag{6.11}$$

$$\Delta_f H_{Bi_2CuO_4} \equiv E^{bulk}_{Bi_2CuO_4} - 2E_{Bi,s} - E_{Cu,s} - 2E_{O_2,g} \geq 2\Delta\mu_{Bi} + \Delta\mu_{Cu} + 4\Delta\mu_O \tag{6.12}$$

$$\Delta_f H_{Bi_2SeO_2} \equiv E^{bulk}_{Bi_2SeO_2} - 2E_{Bi,s} - \frac{1}{2}E_{Se_2,g} - E_{O_2,g} \geq 2\Delta\mu_{Bi} + \Delta\mu_{Se} + 2\Delta\mu_O \tag{6.13}$$

Équations de formation des défauts

1) La lacune d'oxygène

a) $V_O^{\times}$:

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O = Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + V_O^{\times} + \frac{1}{2}O_2$$

b) V_O°

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O = Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + V_O^{\circ} + e^- + \frac{1}{2}O_2$$

c) $V_O^{\circ\circ}$

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O = Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + V_O^{\circ\circ} + 2e^- + \frac{1}{2}O_2$$

2) La lacune de sélénium

a) $V_{Se}^{\times}$:

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O = Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + O_O + V_{Se}^{\times} + \frac{1}{2}Se_2$$

b) V_{Se}°

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O = Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + O_O + V_{Se}^{\circ} + e^- + \frac{1}{2}Se_2$$

c) $V_{Se}^{\circ\circ}$

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O = Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + O_O + V_{Se}^{\circ\circ} + 2e^- + \frac{1}{2}Se_2$$

3) La lacune de cuivre (exemple avec le réservoir CuSe)

a) $V_{Cu}^{\times}$:

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O + \frac{1}{2}Se_2 = Bi_{Bi} + Se_{Se} + O_O + V_{Cu}^{\times} + CuSe$$

b) $V_{Cu}^{'}$

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O + \frac{1}{2}Se_2 = Bi_{Bi} + Se_{Se} + O_O + V_{Cu}^{'} + h^+ + CuSe$$

c) $V_{Cu}^{''}$

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O + \frac{1}{2}Se_2 = Bi_{Bi} + Se_{Se} + O_O + V_{Cu}^{''} + 2h^+ + CuSe$$

4) La lacune de bismuth (exemple avec le réservoir Bi_2O_3)

a) $V_{Bi}^{\times}$:

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O + \frac{3}{4}O_2 = Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O + V_{Bi}^{\times} + \frac{1}{2}Bi_2O_3$$

b) $V_{Bi}^{'}$

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O + \frac{3}{4}O_2 = Bi_{Bi} + Se_{Se} + O_O + V_{Bi}^{'} + h^+ + \frac{1}{2}Bi_2O_3$$

c) $V_{Bi}^{''}$

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O + \frac{3}{4}O_2 = Bi_{Bi} + Se_{Se} + O_O + V_{BI}^{''} + 2h^+ + \frac{1}{2}Bi_2O_3$$

d) Charged -3 Bi vacancy $V_{Bi}^{'''}$

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O + \frac{3}{4}O_2 = Bi_{Bi} + Se_{Se} + O_O + V_{Bi}^{'''} + 3h^+ + \frac{1}{2}Bi_2O_3$$

5) Substitution du bismuth sur le site du cuivre (exemple avec le réservoir Bi_2O_3)

a) $Bi_{Cu}^{\times}$:

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O + Bi_2O_3 + \frac{1}{2}Se_2 = 2Bi_{Bi} + Bi_{Cu}^{\times} + Cu_{Cu} + 2Se_{Se} + 2O_O + O_2$$

b) Bi_{Cu}°

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O + Bi_2O_3 + \frac{1}{2}Se_2 = 2Bi_{Bi} + Bi_{Cu}^{\circ} + e^- + Cu_{Cu} + 2Se_{Se} + 2O_O + O_2$$

c) $Bi_{Cu}^{\circ\circ}$

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O + Bi_2O_3 + \frac{1}{2}Se_2 = 2Bi_{Bi} + Bi_{Cu}^{\circ\circ} + 2e^- + Cu_{Cu} + 2Se_{Se} + 2O_O + O_2$$

d) $Bi_{Cu}^{\circ\circ\circ}$

$$Bi_{Bi} + Cu_{Cu} + Se_{Se} + O_O + Bi_2O_3 + \frac{1}{2}Se_2 = 2Bi_{Bi} + Bi_{Cu}^{\circ\circ\circ} + 3e^- + Cu_{Cu} + 2Se_{Se} + 2O_O + O_2$$

Étude en PBE0

Système	1/q	E_{totale} (eV)	$\Delta E(q)/q$
Neutre		-3878,825	
Chargé -0,1	10	-3878,867	11,387
Chargé -0,01	100	-3878,829	11,401
Chargé -0,001	1000	-3878,826	11,404

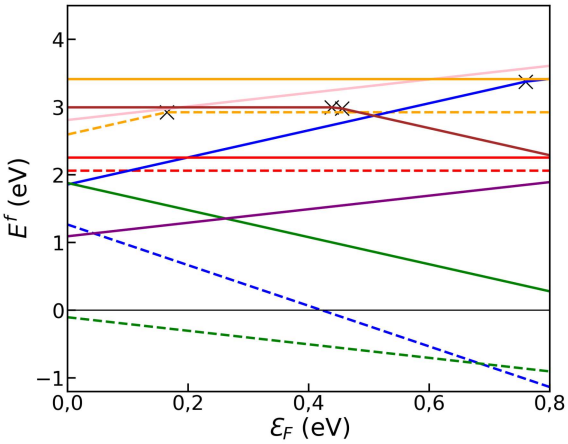
Tableau 6.3 – Convergence du taux de variation de l'énergie totale avec la charge partielle introduite positive q par rapport au système neutre ($\Delta E(q)/q$) dans le système parfait BiCuSeO calculé avec la fonctionnelle PBE0 pour évaluer l'énergie du VBM à partir du théorème de Janak.

Limite triphasée	$\varepsilon_{F,eq}$ (eV)	p (cm^{-3})	n (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[Cu_i^{+1}]$ (cm^{-3})	D_3^q	$c[D_3^q]$ (cm^{-3})
Bi_2O_3–Bi_3Se_4	-0,16	$3{,}52\times10^{21}$	$7{,}68\times10^{14}$	$3{,}52\times10^{21}$	$1{,}12\times10^{14}$	V_{Bi}^{-3}	$1{,}61\times10^{12}$
Bi_3Se_4–CuSe	-0,14	$3{,}25\times10^{21}$	$9{,}00\times10^{14}$	$3{,}25\times10^{21}$	$1{,}08\times10^{14}$	V_{Bi}^{-3}	$4{,}72\times10^{12}$
CuSe–Cu_3Se_2	0,07	$5{,}07\times10^{20}$	$1{,}16\times10^{16}$	$5{,}07\times10^{20}$	$7{,}81\times10^{14}$	V_{Bi}^{-3}	$1{,}00\times10^{16}$
Cu_3Se_2-Bi_2O_3	0,12	$2{,}86\times10^{20}$	$2{,}15\times10^{16}$	$2{,}86\times10^{20}$	$1{,}23\times10^{15}$	V_{Bi}	$3{,}56\times10^{16}$

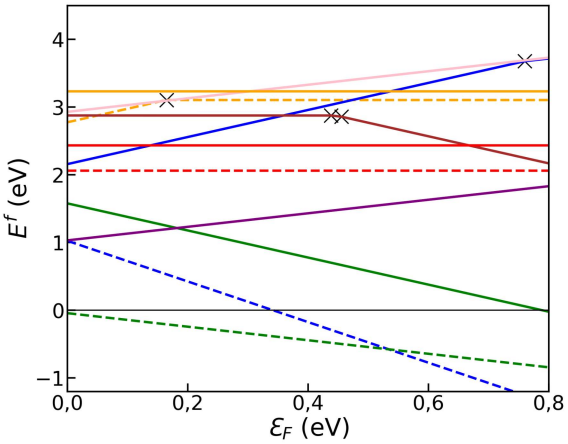
Tableau 6.4 – Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Calculs avec la fonctionnelle **PBE0**. Calculs avec une supermaille 3×3×3, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i.

Limite triphasée	$\epsilon_{F,eq}$ (eV)	p (cm^{-3})	n (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[Cu_i^{+1}]$ (cm^{-3})	D_3^q	$c[D_3^q]$ (cm^{-3})
Bi_2O_3–Bi_3Se_4	-0,16	$3{,}52\times10^{21}$	$7{,}55\times10^{2}$	$3{,}52\times10^{21}$	$1{,}12\times10^{14}$	V_{Bi}^{-3}	$1{,}61\times10^{12}$
Bi_3Se_4–CuSe	-0,16	$3{,}25\times10^{21}$	$1{,}05\times10^{3}$	$3{,}25\times10^{21}$	$1{,}08\times10^{14}$	V_{Bi}^{-3}	$4{,}72\times10^{12}$
CuSe–Cu_3Se_2	-0,05	$5{,}07\times10^{20}$	$6{,}26\times10^{4}$	$5{,}07\times10^{20}$	$7{,}81\times10^{14}$	V_{Bi}^{-3}	$1{,}00\times10^{16}$
Cu_3Se_2-Bi_2O_3	-0,03	$2{,}86\times10^{20}$	$1{,}34\times10^{5}$	$2{,}86\times10^{20}$	$1{,}23\times10^{15}$	V_{Bi}^{-3}	$3{,}56\times10^{16}$

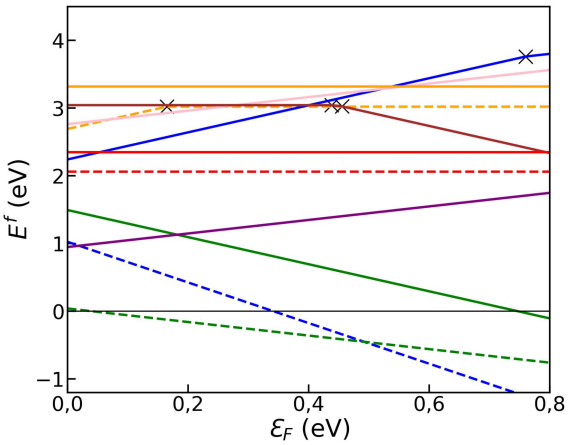
Tableau 6.5 – Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 300$ K avec les concentrations de défauts figées à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Calculs avec la fonctionnelle **PBE0**. Calculs avec une supermaille 3×3×3, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i.



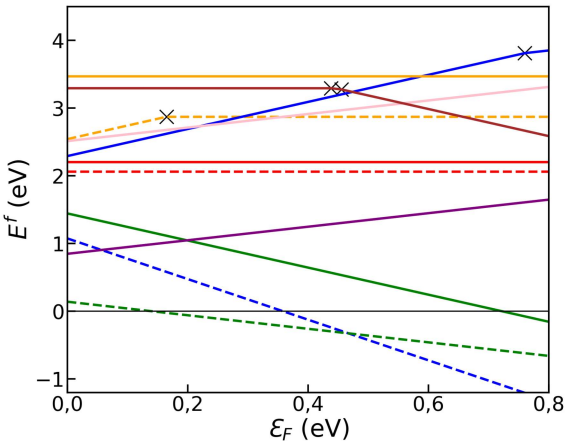
(a) Bi_2O_3–Bi_3Se_4



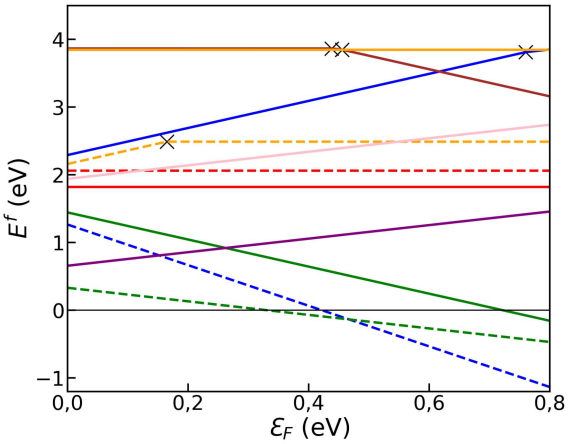
(b) Bi_3Se_4–CuSe



(c) CuSe–Cu_3Se_2

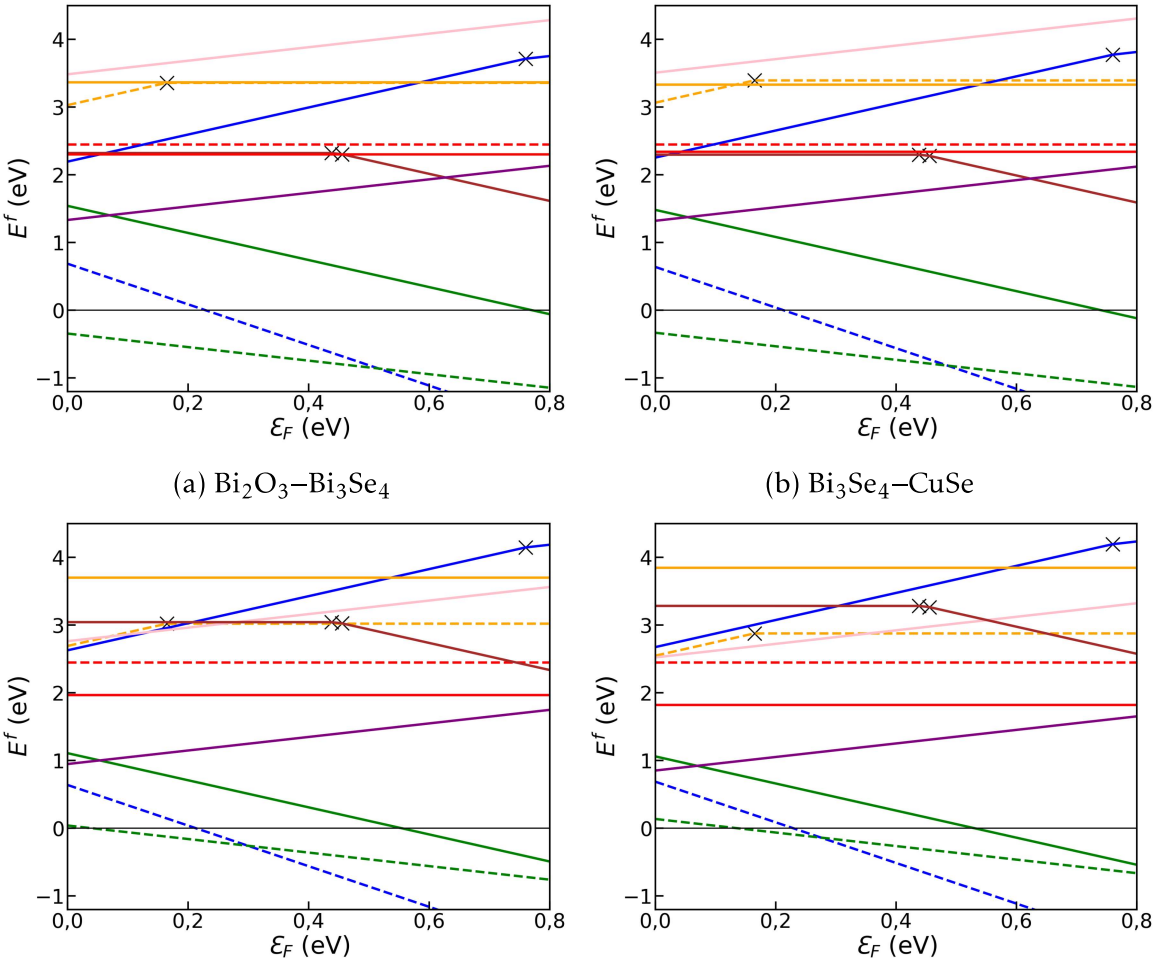


(d) Cu_3Se_2-Cu_2Se



(e) Cu_2Se–Cu

FIGURE 6.14 – Énergies de formation des défauts intrinsèques sélectionnés dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres aux plus riches en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-8}$ atm avec la fonctionnelle PBE0 en supermaille 2×2×2.



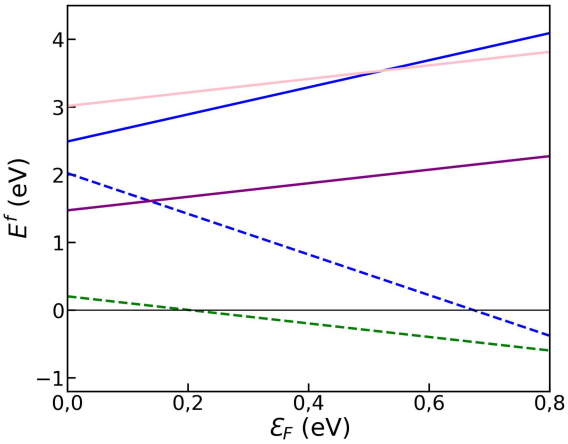
(a) Bi_2O_3–Bi_3Se_4

(b) Bi_3Se_4–CuSe

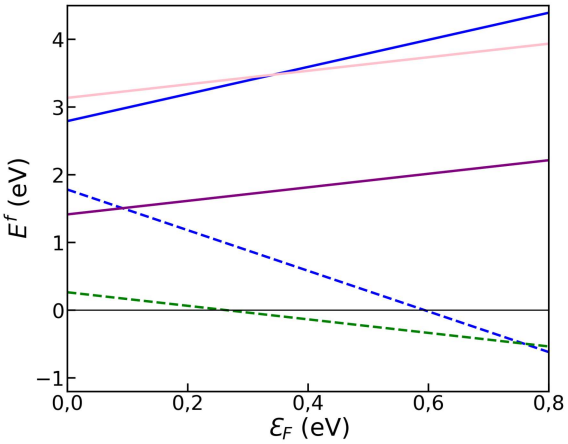
(c) CuSe–Cu_3Se_2

(d) Cu_3Se_2-Cu_2Se

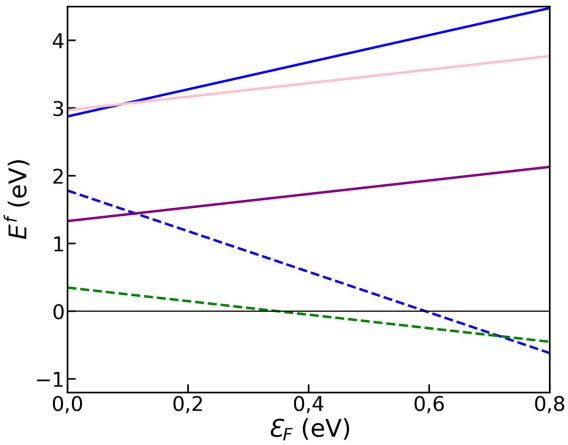
FIGURE 6.15 – Énergies de formation des défauts intrinsèques sélectionnés dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres aux plus riches en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-4}$ atm avec la fonctionnelle PBE0 en supermaille 2×2×2.



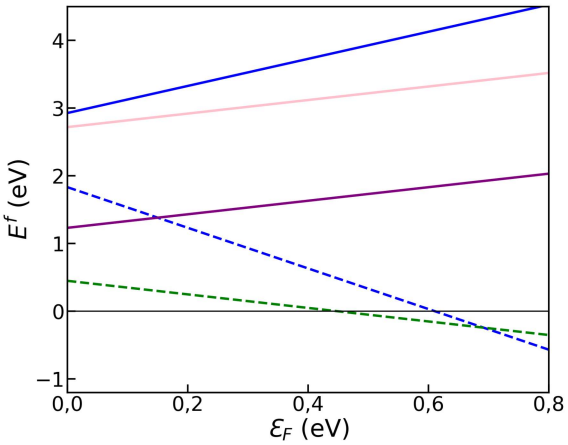
(a) Bi_2O_3–Bi_3Se_4



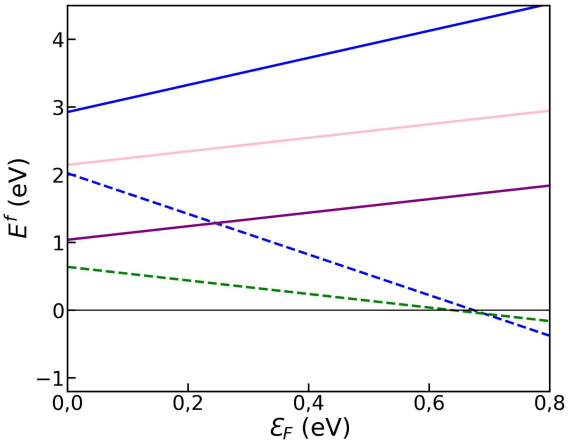
(b) Bi_3Se_4–CuSe



(c) CuSe–Cu_3Se_2

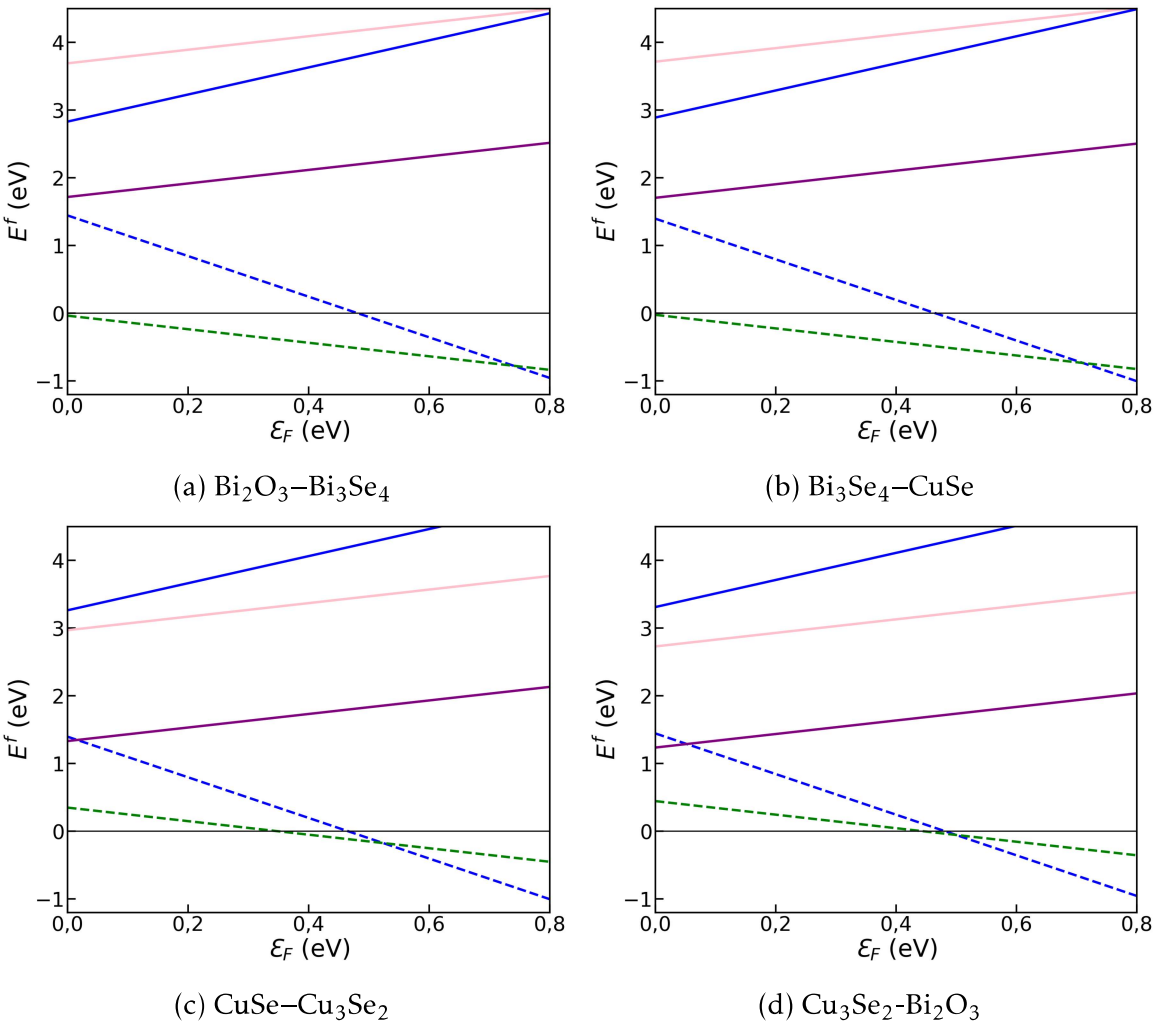


(d) Cu_3Se_2-Cu_2Se



(e) Cu_2Se–Bi_2O_3

FIGURE 6.16 – Énergies de formation des défauts intrinsèques sélectionnés dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres aux plus riches en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-8}$ atm avec la fonctionnelle PBE0 en supermaille 3×3×3.



(a) Bi_2O_3–Bi_3Se_4

(b) Bi_3Se_4–CuSe

(c) CuSe–Cu_3Se_2

(d) Cu_3Se_2-Bi_2O_3

FIGURE 6.17 – Énergies de formation des défauts intrinsèques sélectionnés dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres aux plus riches en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-4}$ atm avec la fonctionnelle PBE0 en supermaille 3×3×3.

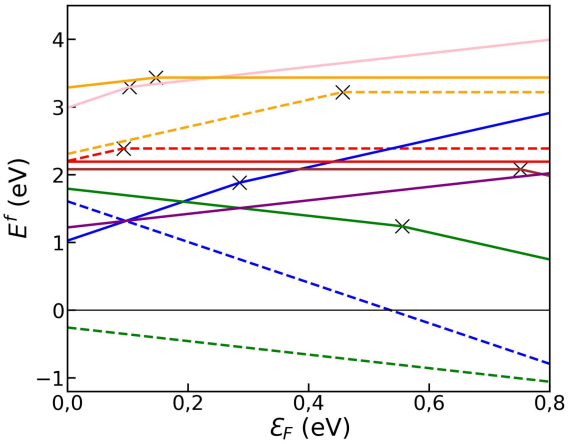
Limite triphasée	$\varepsilon_{F,eq}$ (eV)	p (cm^{-3})	n (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[Cu_i^{+1}]$ (cm^{-3})	D_3^q	$c[D_3^q]$ (cm^{-3})
Bi_2O_3–Bi_3Se_4	-0,20	$4{,}38\times10^{21}$	$4{,}68\times10^{14}$	$4{,}38\times10^{21}$	$3{,}38\times10^{17}$	Bi_{Cu}^{+3}	$9{,}36\times10^{14}$
Bi_3Se_4–CuSe	-0,16	$3{,}52\times10^{21}$	$7{,}68\times10^{14}$	$3{,}52\times10^{21}$	$4{,}21\times10^{17}$	Bi_{Cu}^{+3}	$5{,}90\times10^{12}$
CuSe–Cu_3Se_2	-0,10	$2{,}52\times10^{21}$	$1{,}43\times10^{15}$	$2{,}52\times10^{21}$	$5{,}89\times10^{17}$	V_{Bi}^{-3}	$1{,}55\times10^{15}$
Cu_3Se_2-Cu_2Se	-0,04	$1{,}57\times10^{21}$	$2{,}93\times10^{15}$	$1{,}57\times10^{21}$	$9{,}46\times10^{17}$	V_{Bi}^{-3}	$7{,}38\times10^{15}$
Cu_2Se-Bi_2O_3	0,06	$5{,}66\times10^{20}$	$1{,}02\times10^{16}$	$5{,}68\times10^{20}$	$2{,}61\times10^{18}$	V_{Bi}^{-3}	$3{,}27\times10^{16}$

Tableau 6.6 – Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs avec la fonctionnelle **PBE0**. Calculs avec une supermaille 2×2×2, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i.

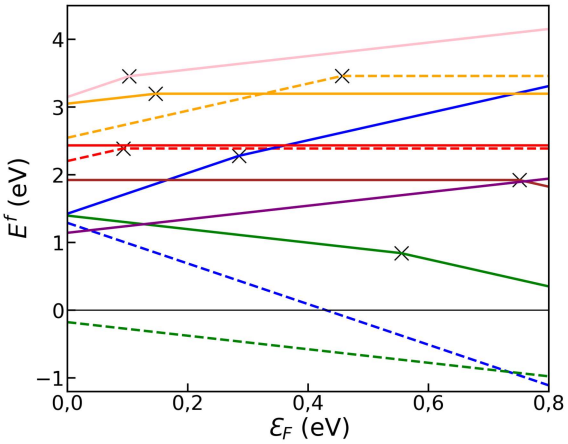
Limite triphasée	$\varepsilon_{F,eq}$ (eV)	p (cm^{-3})	n (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[Cu_i^{+1}]$ (cm^{-3})	D_3^q	$c[D_3^q]$ (cm^{-3})
Bi_2O_3–Bi_3Se_4	-0,39	$8{,}22\times10^{21}$	$5{,}01\times10^{13}$	$8{,}22\times10^{21}$	$1{,}80\times10^{17}$	Bi_{Cu}^{+3}	$1{,}32\times10^{16}$
Bi_3Se_4–CuSe	-0,38	$8{,}05\times10^{21}$	$5{,}53\times10^{13}$	$8{,}05\times10^{21}$	$1{,}84\times10^{17}$	Bi_{Cu}^{+3}	$4{,}79\times10^{15}$
CuSe–Cu_3Se_2	-0,10	$2{,}52\times10^{21}$	$1{,}43\times10^{15}$	$2{,}52\times10^{21}$	$5{,}89\times10^{17}$	V_{Bi}^{-3}	$1{,}63\times10^{17}$
Cu_3Se_2-Bi_2O_3	-0,04	$1{,}57\times10^{21}$	$2{,}93\times10^{15}$	$1{,}57\times10^{21}$	$9{,}47\times10^{17}$	V_{Bi}^{-3}	$7{,}71\times10^{17}$

Tableau 6.7 – Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Calculs avec la fonctionnelle **PBE0**. Calculs avec une supermaille 2×2×2, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i.

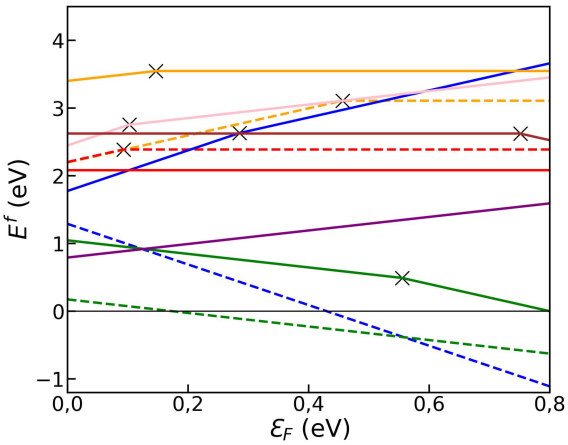
HSE06 haute P(O_2)



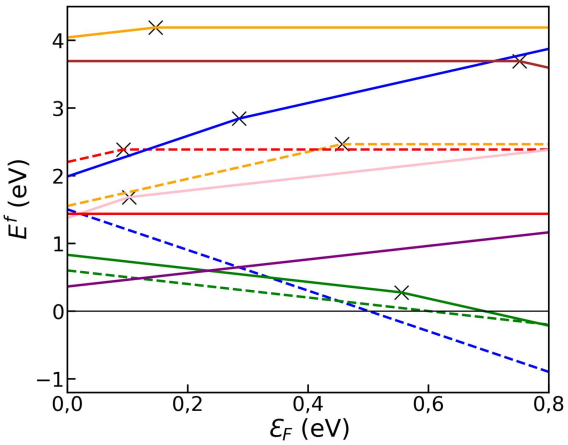
(a) Bi_2O_3–Bi_3Se_4



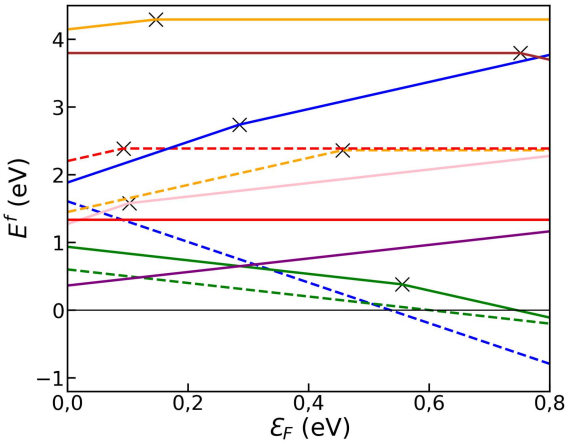
(b) Bi_3Se_4–CuSe



(c) CuSe–Cu_3Se_2

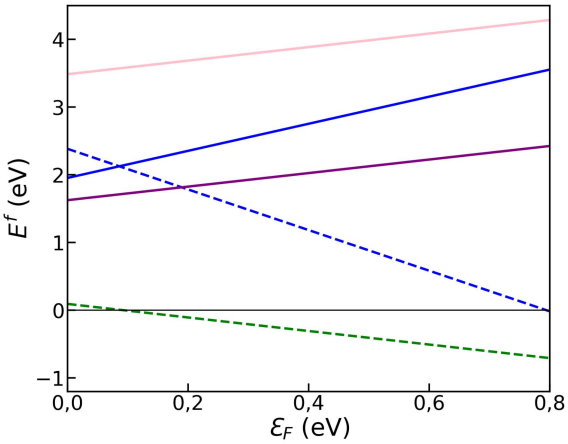


(d) Cu_3Se_2-Cu_2O

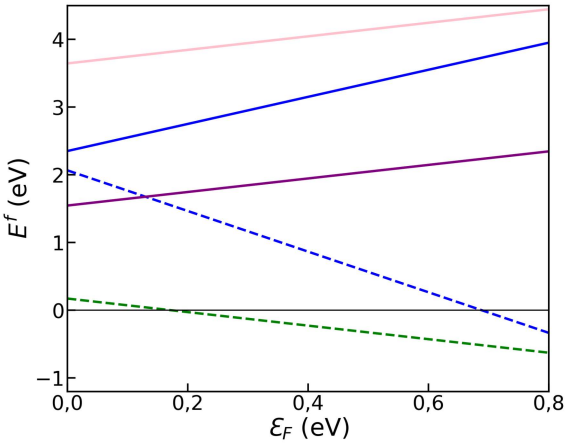


(e) Cu_2O–Bi_2O_3

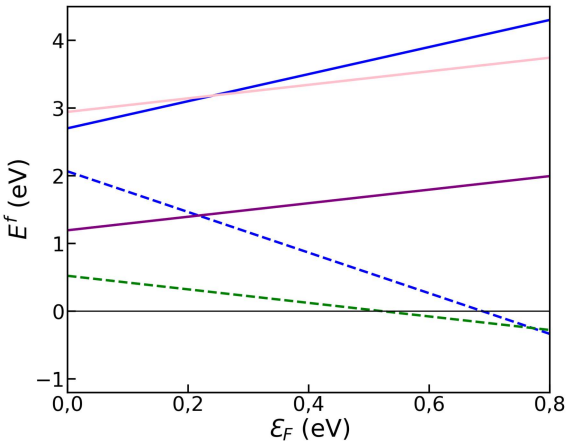
FIGURE 6.18 – Énergies de formation des défauts intrinsèques sélectionnés dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres aux plus riches en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-4}$ atm avec la fonctionnelle HSE06 en supermaille 2×2×2.



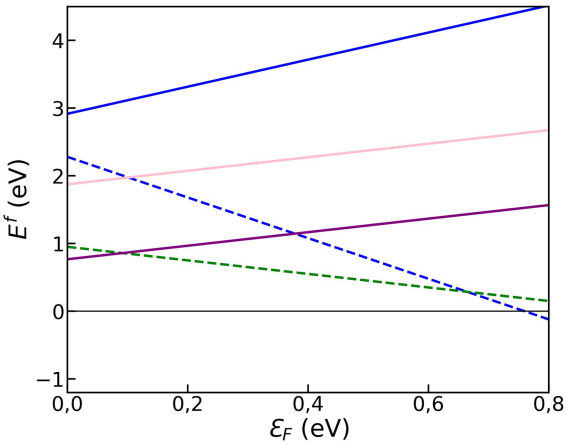
(a) Bi_2O_3–Bi_3Se_4



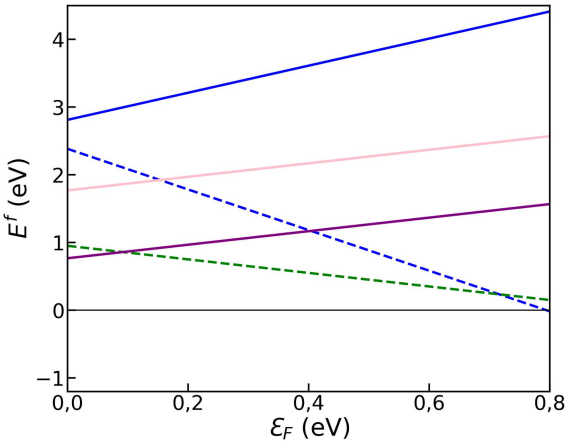
(b) Bi_3Se_4–CuSe



(c) CuSe–Cu_3Se_2



(d) Cu_3Se_2-Cu_2O



(e) Cu_2O-Bi_2O_3

FIGURE 6.19 – Énergies de formation des défauts intrinsèques sélectionnés dans BiCuSeO pour les différentes limites triphasées classées des plus pauvres aux plus riches en cuivre. Calculs avec $P(O_2) = 10^{-4}$ atm avec la fonctionnelle HSE06 en supermaille 3×3×3.

Limite triphasée	$\varepsilon_{F,eq}$ (eV)	p (cm^{-3})	n (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[Cu_i^{+1}]$ (cm^{-3})	D_3^q	$c[D_3^q]$ (cm^{-3})
Bi_2O_3–Bi_3Se_4	-0,28	$6{,}03\times10^{21}$	$1{,}80\times10^{14}$	$1{,}01\times10^{2}2$	$1{,}85\times10^{17}$	Bi_{Cu}^{+3}	$1{,}35\times10^{21}$
Bi_3Se_4–CuSe	-0,26	$5{,}60\times10^{21}$	$2{,}31\times10^{14}$	$5{,}62\times10^{21}$	$3{,}75\times10^{17}$	Bi_{Cu}^{+3}	$5{,}42\times10^{18}$
CuSe–Cu_3Se_2	-0,02	$1{,}27\times10^{21}$	$3{,}84\times10^{15}$	$1{,}27\times10^{21}$	$1{,}47\times10^{18}$	Cu_{Bi}^{-1}	$3{,}97\times10^{16}$
Cu_3Se_2-Cu_2O	0,20	$1{,}16\times10^{20}$	$5{,}49\times10^{16}$	$1{,}22\times10^{20}$	$1{,}53\times10^{19}$	Cu_{Bi}^{-1}	$7{,}85\times10^{18}$
Cu_2O-Bi_2O_3	0,20	$1{,}13\times10^{20}$	$5{,}64\times10^{16}$	$1{,}25\times10^{20}$	$1{,}50\times10^{19}$	Cu_{Bi}^{-1}	$2{,}17\times10^{18}$

Tableau 6.8 – Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Calculs avec une supermaille 2×2×2, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i.

Méthode Frozen

Limite triphasée	$\varepsilon_{F,eq}$ (eV)	p (cm^{-3})	n (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[Cu_i^{+1}]$ (cm^{-3})	D_3^q	$c[D_3^q]$ (cm^{-3})
Bi_2O_3–Bi_3Se_4	-0,12	$1{,}99\times10^{21}$	$4{,}93\times10^{3}$	$1{,}99\times10^{21}$	$1{,}22\times10^{14}$	Bi_{Cu}^{+3}	$1{,}00\times10^{13}$
Bi_3Se_4–CuSe	-0,09	$1{,}34\times10^{21}$	$1{,}22\times10^{4}$	$1{,}34\times10^{21}$	$1{,}82\times10^{14}$	V_{Bi}^{-3}	$1{,}01\times10^{11}$
CuSe–Cu_3Se_2	-0,02	$1{,}90\times10^{20}$	$2{,}19\times10^{5}$	$1{,}90\times10^{20}$	$1{,}29\times10^{15}$	V_{Bi}^{-3}	$7{,}88\times10^{13}$
Cu_3Se_2-Cu_2O	0,05	$1{,}47\times10^{19}$	$3{,}36\times10^{6}$	$1{,}47\times10^{19}$	$1{,}66\times10^{16}$	V_{Bi}^{-3}	$1{,}43\times10^{16}$
Cu_2O-Bi_2O_3	0,05	$1{,}47\times10^{19}$	$3{,}36\times10^{6}$	$1{,}47\times10^{19}$	$1{,}66\times10^{16}$	V_{Bi}^{-3}	$4{,}34\times10^{15}$

Tableau 6.9 – Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 300$ K avec les concentrations de défauts figées à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Calculs avec une supermaille 3×3×3, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i.

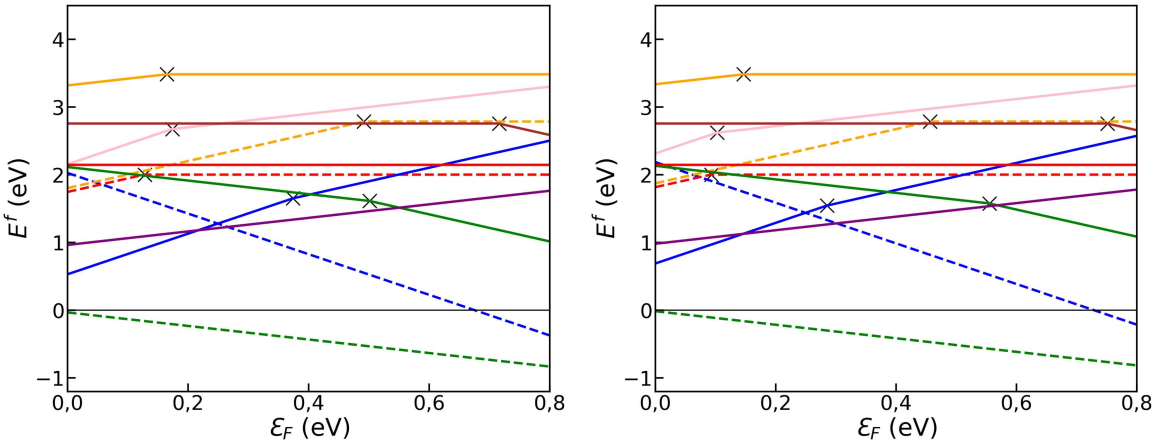
Limite triphasée	$\varepsilon_{F,eq}$ (eV)	p (cm^{-3})	n (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[Cu_i^{+1}]$ (cm^{-3})	D_3^q	$c[D_3^q]$ (cm^{-3})
Bi_2O_3–Bi_3Se_4	-0,15	$3{,}00\times10^{21}$	$1{,}43\times10^{3}$	$3{,}88\times10^{21}$	$5{,}04\times10^{17}$	Bi_{Cu}^{+3}	$2{,}95\times10^{20}$
Bi_3Se_4–CuSe	-0,11	$1{,}85\times10^{21}$	$5{,}98\times10^{3}$	$1{,}85\times10^{21}$	$1{,}03\times10^{18}$	Bi_{Cu}^{+3}	$1{,}68\times10^{16}$
CuSe–Cu_3Se_2	-0,09	$1{,}29\times10^{21}$	$1{,}32\times10^{4}$	$1{,}29\times10^{21}$	$1{,}47\times10^{18}$	Bi_{Cu}^{+3}	$1{,}95\times10^{15}$
Cu_3Se_2-Cu_2Se	0,01	$8{,}53\times10^{19}$	$5{,}39\times10^{5}$	$1{,}03\times10^{20}$	$1{,}81\times10^{19}$	Cu_{Bi}^{-1}	$1{,}33\times10^{17}$
Cu_2Se-Cu	0,02	$5{,}09\times10^{19}$	$9{,}34\times10^{5}$	$7{,}54\times10^{19}$	$2{,}48\times10^{19}$	Cu_{Bi}^{-1}	$2{,}27\times10^{17}$
Cu–Bi_2O_3	0,02	$5{,}08\times10^{19}$	$9{,}35\times10^{5}$	$7{,}56\times10^{19}$	$2{,}48\times10^{19}$	Cu_{Bi}^{-1}	$1{,}85\times10^{16}$

Tableau 6.10 – Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 300$ K avec les concentrations de défauts figées à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-8}$ atm. Calculs avec une supermaille 2×2×2, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i.

Limite triphasée	$\varepsilon_{F,eq}$ (eV)	p (cm^{-3})	n (cm^{-3})	$c[V_{Cu}^{-1}]$ (cm^{-3})	$c[Cu_i^{+1}]$ (cm^{-3})	D_3^q	$c[D_3^q]$ (cm^{-3})
Bi_2O_3–Bi_3Se_4	-0,38	$8{,}00\times10^{21}$	$1{,}82\times10^{-1}$	$1{,}31\times10^{2}2$	$1{,}85\times10^{17}$	Bi_{Cu}^{+3}	$1{,}35\times10^{21}$
Bi_3Se_4–CuSe	-0,30	$6{,}75\times10^{21}$	$3{,}73\times10^{0}$	$6{,}77\times10^{21}$	$3{,}75\times10^{17}$	Bi_{Cu}^{+3}	$5{,}43\times10^{18}$
CuSe–Cu_3Se_2	-0,09	$1{,}29\times10^{21}$	$1{,}32\times10^{4}$	$1{,}29\times10^{21}$	$1{,}47\times10^{18}$	Cu_{Bi}^{-1}	$4{,}74\times10^{16}$
Cu_3Se_2-Cu_2O	0,00	$1{,}16\times10^{20}$	$3{,}86\times10^{5}$	$1{,}22\times10^{20}$	$1{,}53\times10^{19}$	Cu_{Bi}^{-1}	$8{,}05\times10^{18}$
Cu_2O-Bi_2O_3	0,00	$1{,}13\times10^{20}$	$3{,}97\times10^{5}$	$1{,}25\times10^{20}$	$1{,}50\times10^{19}$	Cu_{Bi}^{-1}	$2{,}23\times10^{18}$

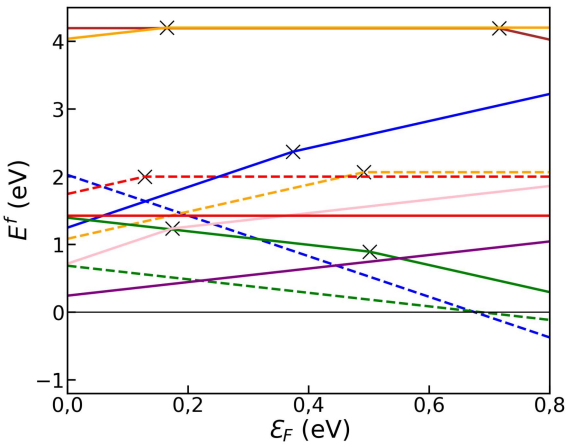
Tableau 6.11 – Énergie de Fermi thermodynamique ($\varepsilon_{F,eq}$), concentrations de trous (p) et d'électrons libres (n) et concentrations des trois défauts les plus concentrés pour chaque limite thermodynamique à $T = 300$ K avec les concentrations de défauts figées à $T = 973$ K pour $P(O_2) = 10^{-4}$ atm. Calculs avec une supermaille 2×2×2, $c[D_3]$ est le troisième défaut le plus concentré à l'équilibre avec V_{Cu} et Cu_i.

Influence des différentes corrections sur les énergies de formation

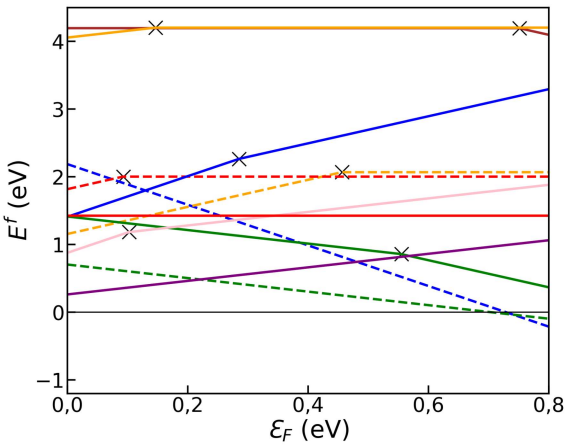


(a) Bi_2O_3–Bi_3Se_4 sans CI

(b) Bi_2O_3–Bi_3Se_4 en HSE06

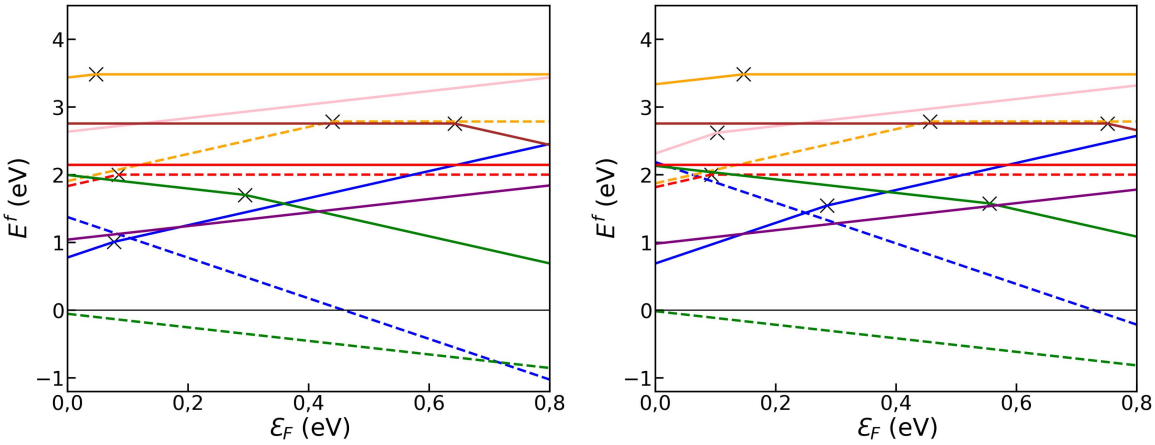


(c) Cu_2Se–Bi_2O_3 sans CI



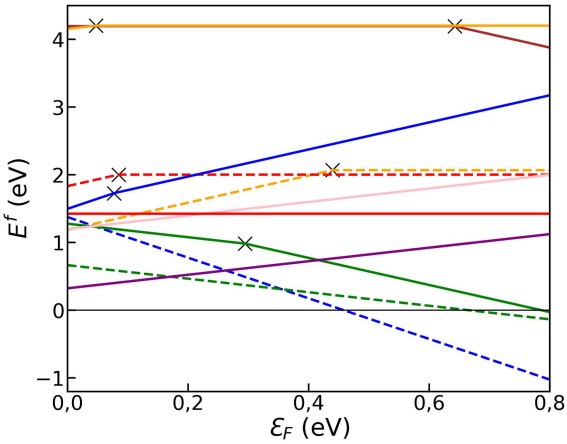
(d) Cu–Bi_2O_3 en HSE06

FIGURE 6.20 – Comparaison pour deux limites triphasées des résultats avec et sans la correction des charge-images (CI).

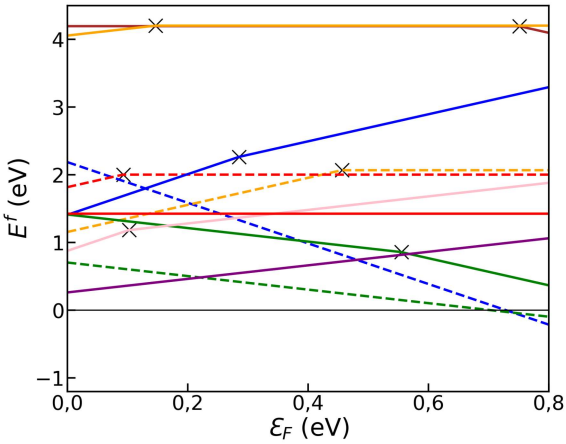


(a) Bi_2O_3–Bi_3Se_4 sans AP

(b) Bi_2O_3–Bi_3Se_4 en HSE06



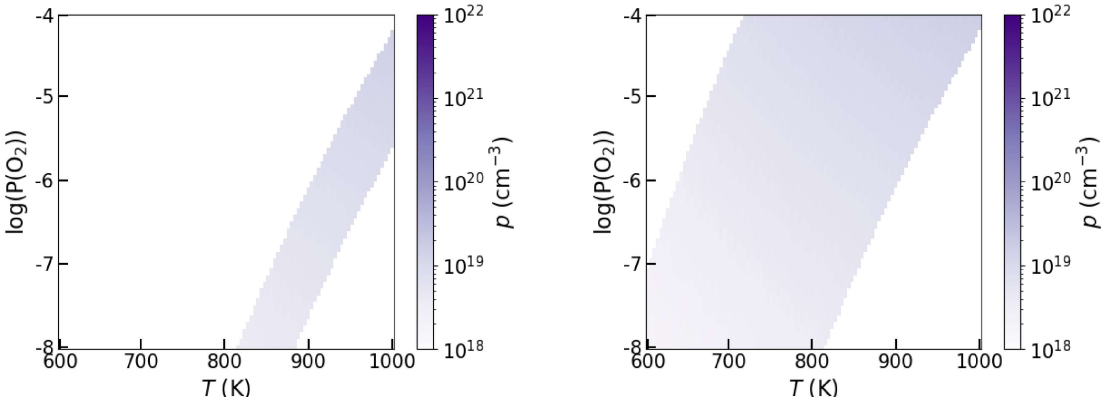
(c) Cu-Bi_2O_3 sans AP



(d) Cu–Bi_2O_3 en HSE06

FIGURE 6.21 – Comparaison pour deux limites triphasées des résultats avec et sans la correction d'alignement du potentiel (AP).

Température

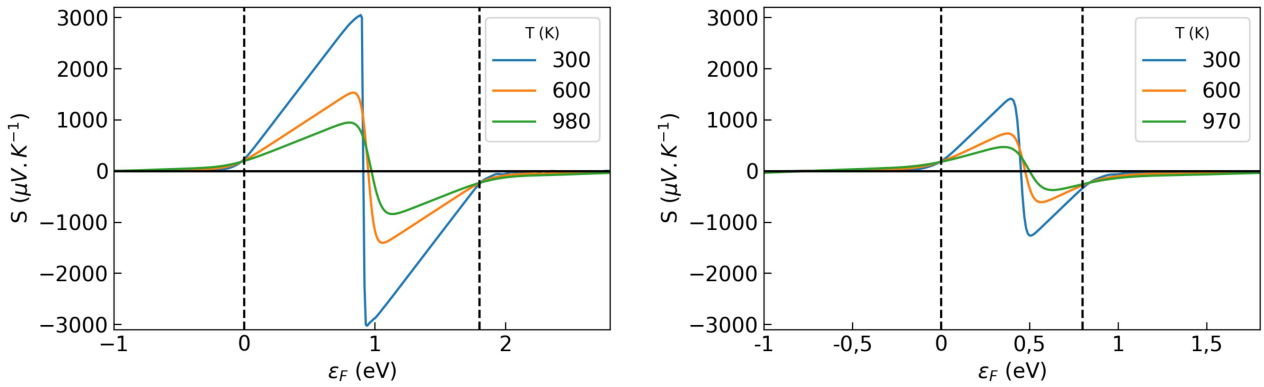


(a) Limite Cu_2O-Cu_2Se (b) Limite Cu_2O-Cu_3Se_2

Figure 6.22 – Concentration de trous en variant T et $P(O_2)$ pour différentes limites triphasées accessibles thermodynamiquement pour certaines gammes de température et de pression partielle de dioxygène.

Justification de l'usage du taux d'échange exact de 13% pour le transport

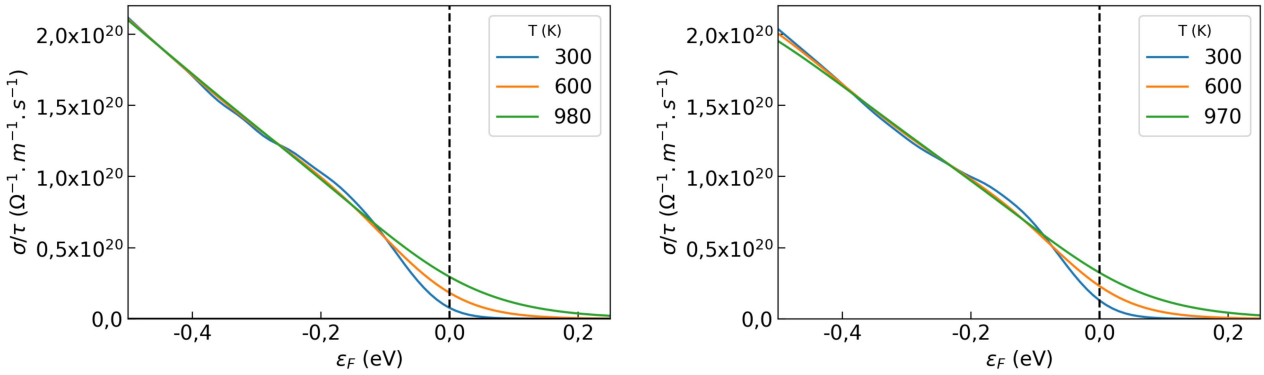
Dans la figure 6.23, nous présentons les résultats de coefficient Seebeck obtenus pour respectivement 25% (figure 6.23a) et 13% (figure 6.23b) d'échange exact dans la fonctionnelle HSE06. Nous observons des différences importantes au milieu de la bande interdite entre ces deux cas, notamment en termes de valeurs maximales obtenues. Cependant les



(a) HSE06-HF25 (b) HSE06-HF13

Figure 6.23 – Comparaison des résultats de coefficient Seebeck selon la direction xx en fonction du niveau de Fermi relatif pour respectivement 25% (a) et 13% (b) d'échange exact dans la fonctionnelle HSE06.

résultats proches de la bande de valence sont similaires, ce qui est également le cas pour les conductivités électriques dans ces deux cas, que nous présentons figure 6.24. Nous faisons donc l'hypothèse que c'est davantage la taille de la bande interdite qui induit les différences au milieu de la bande interdite entre les résultats pour les taux de 25% et 13% et non la différence de dispersions observées en s'éloignant du VBM dans la figure 2.7.



(a) HSE06-HF25 (b) HSE06-HF13

FIGURE 6.24 – Comparaison des résultats de conductivité électrique rapportée à τ_0 selon la direction xx en fonction du niveau de Fermi relatif pour respectivement 25% (a) et 13% (b) d'échange exact dans la fonctionnelle HSE06.

Structure de bande avec la lacune de cuivre

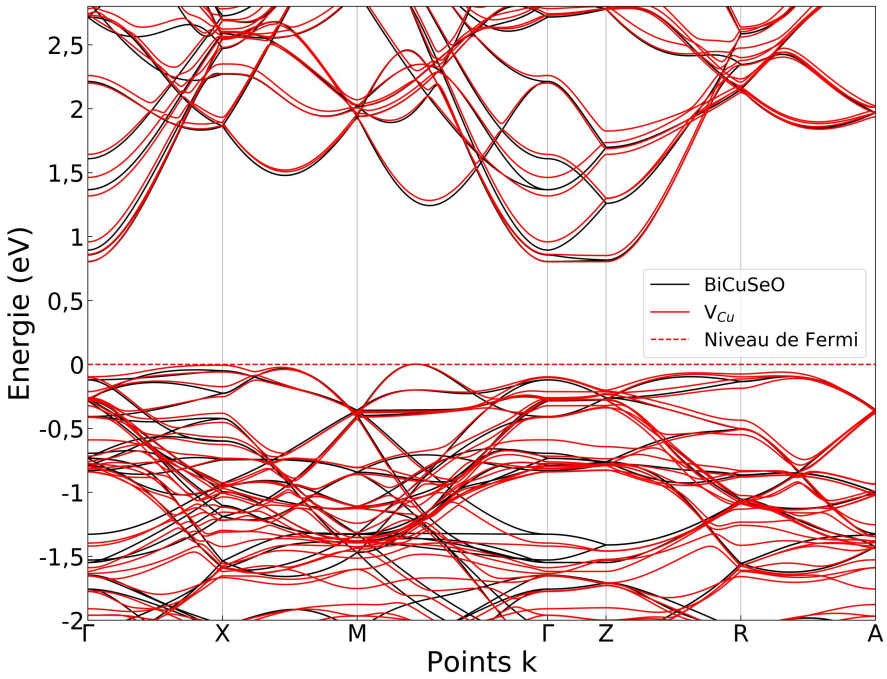


FIGURE 6.25 – Diagrammes de bandes de BiCuSeO parfait et de BiCuSeO avec la lacune de cuivre. Les bandes sont ajustées de sorte que les VBM et les CBM des deux systèmes coïncident. Calculs avec la fonctionnelle HSE06 en supermaille 2×2×2. L'énergie est donnée relativement au niveau de Fermi (E_F), au sens du niveau d'énergie maximum occupé par les électrons.

Défauts extrinsèques

Dans cette dernière section, nous nous intéressons aux conséquences de deux défauts extrinsèques, déjà utilisés expérimentalement comme dopants, sur les propriétés de transport de BiCuSeO. Il s'agit de la substitution d'un atome de strontium sur un atome de bismuth (Sr_{Bi}) d'une part, et la substitution d'un atome de fer sur l'atome de cuivre d'autre part (Fe_{Cu}). Les calculs de ces défauts ont été réalisés avec la fonctionnelle PBE0 en supermaille 2×2×2 dans l'état de charge neutre de ces défauts (les bases choisies pour les atomes Fe et Sr sont tirées de [165]). Les structures électroniques obtenues pour ces calculs sont d'abord présentées et la structure de bandes obtenue est comparée avec celle de BiCuSeO parfait, en PBE0. Puis les propriétés de transport sont comparées avec celles du système parfait en PBE0. Le calcul du composé BiCuSeO parfait a été refait pour l'étude du transport en PBE0 avec un pavage plus fin de 24×24×24 avec une grille de Gilat de 48×48×48 pour remédier à une mauvaise évaluation du niveau de Fermi dans les calculs de transport avec le pavage utilisé jusqu'ici. Pour le calcul de transport, les paramètres finalement retenus sont un pavage de 48×48×48 pour le composé parfait en maille simple et 24×24×24 pour les calculs de défauts en supermaille.

Dopage Sr sur site Bi

Le calcul du défaut Sr_{Bi} a été réalisé avec polarisation en spin avec une différence de spin entre les deux populations fixée à 1 pendant la convergence du calcul pour des différences d'énergies entre les pas supérieurs à 10^{-5}Ha. Pour des différences d'énergies plus faibles, la contrainte est ensuite relâchée. Le spin total reste fixé à 1 jusqu'à la fin du calcul. Les valeurs de spin sont relativement délocalisées dans la couche [CuSe] la plus proche du défaut, d'après nos résultats. Les structures de bandes et DOS sont présentées figure 6.26. Sr_{Bi} introduit deux états dans la bande interdite. Les structures de bandes superposées du système avec Sr^0_{Bi} et du système parfait sont présentées figure 6.27a et 6.27b pour les populations de spin alpha et bêta respectivement. Les maximums de la bande de valence sont alignés et les bandes interdites sont ajustées à celle obtenue expérimentalement. L'hypothèse du modèle en "bandes rigides" dans lequel le défaut ne fait que varier la taille de la bande interdite

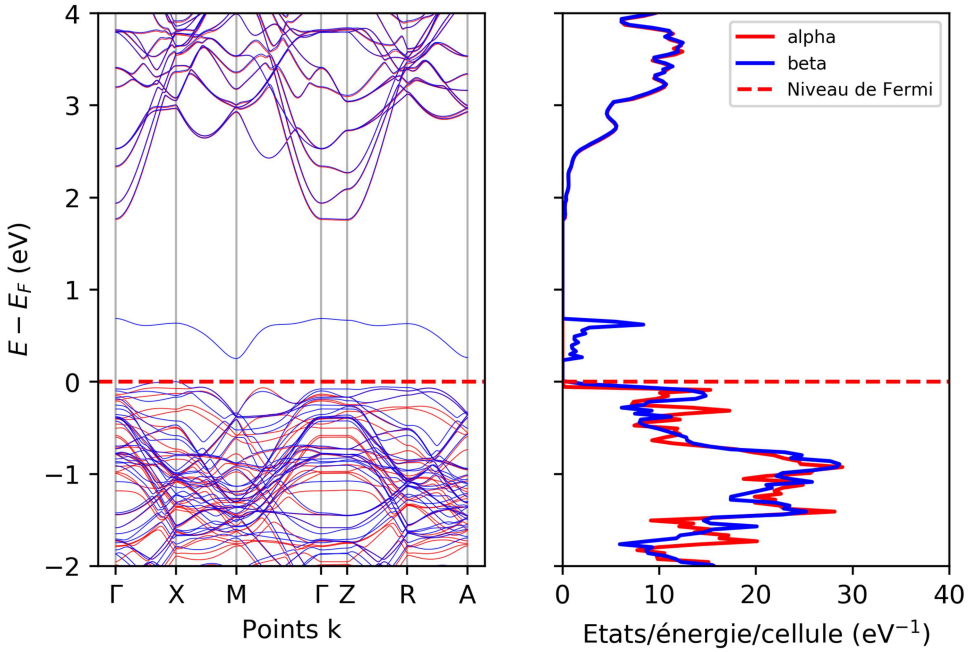
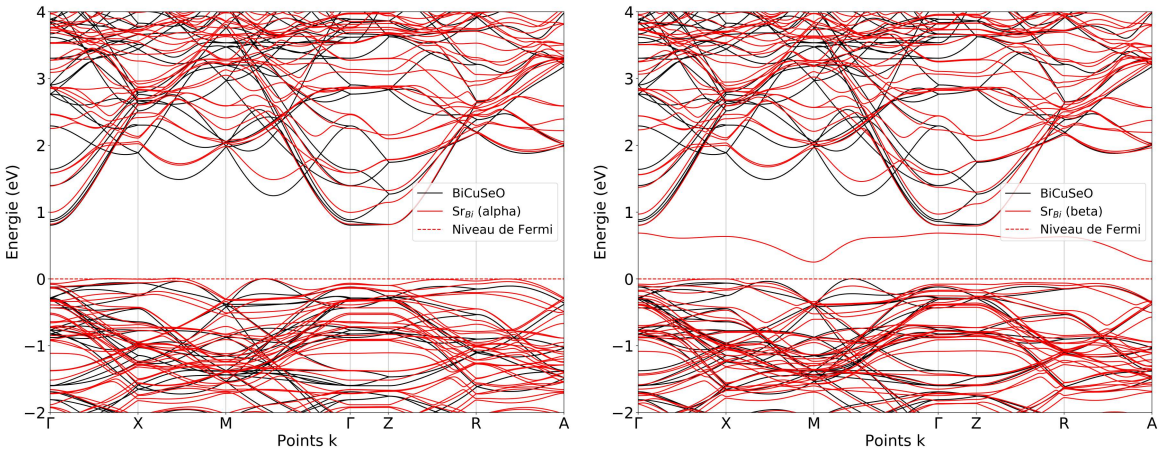


FIGURE 6.26 – Structure électronique de la substitution de Sr sur Bi dans BiCuSeO : diagramme de bandes (a) et densité d'états électroniques (b) obtenus avec la fonctionnelle HSE06. L'énergie est donnée relativement au niveau de Fermi (E_F) au sens du niveau d'énergie maximum occupé par les électrons.



(a) Alpha (b) Beta

FIGURE 6.27 – Comparaison des diagrammes de bandes entre le système avec la substitution de Sr sur Bi pour la population de spin alpha (a) et pour la population de spin bêta (b) avec le système BiCuSeO parfait.

sans changer la dispersion des bandes est proposée dans la littérature, notamment dans les références [212, 214] mais n'est pas manifeste dans nos résultats.

Dopage Fe sur site Cu

De même que pour Sr_{Bi}, le dopant Fe_{Cu} est calculé avec polarisation en spin. La différence entre les deux populations est cette fois fixée à 3 pour des différences d'énergies entre deux pas de convergence de 10^{-5}Ha. D'après nos résultats, le spin total se maintient bien à 3 jusqu'à la fin du calcul et se trouve majoritairement localisé sur l'atome de fer. La structure électronique est présentée figure 6.28. On observe également l'introduction de deux états

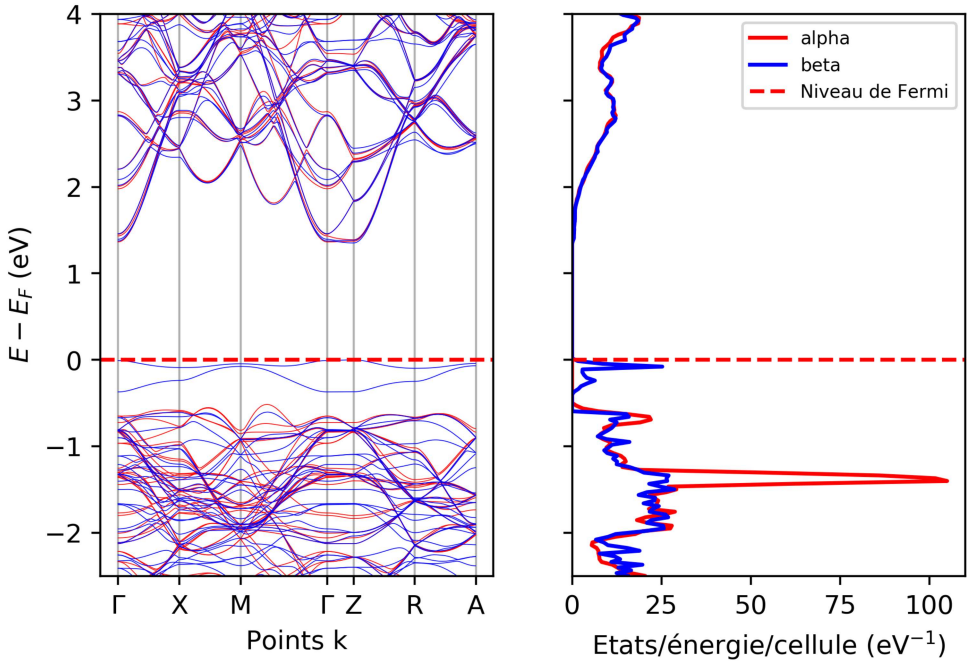
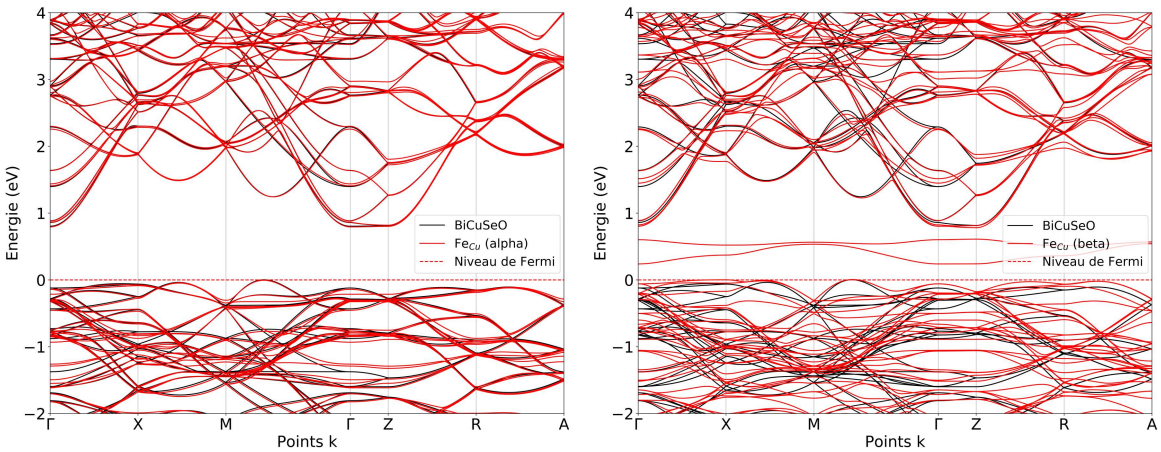


FIGURE 6.28 – Structure électronique de la substitution de Fe sur Cu dans BiCuSeO : diagramme de bandes (a) et densité d'états électroniques (b) obtenus avec la fonctionnelle HSE06. L'énergie est donnée relativement au niveau de Fermi (E_F) au sens du niveau d'énergie maximum occupé par les électrons.

dans la bande interdite. Cette fois-ci cependant, elles sont remplies dans le cas du défaut neutre. Dans les figures 6.29a et 6.29b, nous présentons respectivement les superpositions des diagrammes de bandes du composé dopé et du composé parfait pour les populations de spin alpha et bêta. Comme pour Sr_{Bi}, les VBM sont alignés et la bande interdite ajustée à sa valeur expérimentale. Pour la population de spin alpha, pour laquelle aucun état dans la bande interdite n'est introduit, les dispersions des bandes des deux systèmes sont quasiment identiques. Ceci permet d'établir qu'un modèle en bande rigide pour décrire cette population de spin est possible.



(a) Alpha (b) Beta

FIGURE 6.29 – Comparaison des diagrammes de bandes entre le système avec la substitution de Fe sur Cu pour la population de spin alpha (a) et pour la population de spin bêta (b) avec le système BiCuSeO parfait.

Table des matières

Remerciements **vii**

Sommaire **ix**

Liste des tableaux **xi**

Table des figures **xv**

Introduction **1**

I Contexte et méthodes **5**

1 Contexte **7**
1.1 La thermoélectricité 7
1.1.1 Les origines 7
1.1.2 Principes 8
1.1.3 Les convertisseurs thermoélectriques 10
1.1.4 Les matériaux thermoélectriques 17
1.1.5 Les applications 23
1.2 Apport des calculs *ab initio* à la thermoélectricité 27
1.2.1 Structure électronique 27
1.2.2 Phonons et conductivité thermique 28
1.2.3 "Phase boundary mapping" 29
1.2.4 Calculs de défauts 30
1.2.5 Screening 32
1.3 BiCuSeO 32
1.3.1 Un rapide historique 33
1.3.2 Présentation du composé 34
1.3.3 État de la recherche 35
1.3.4 Questionnements et problématique 38

2 Méthodes **41**
2.1 Thermodynamique des défauts intrinsèques 41
2.2 Méthodologie thermodynamique 47
2.3 Méthode numérique 54
2.3.1 Les méthodes *ab initio* 54
2.3.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité 54
2.3.3 Types de bases pour les orbitales 59
2.3.4 Les fonctionnelles 60
2.3.5 Optimisation géométrique 61

2.3.6 Calcul des défauts 61
2.4 Méthodologie des calculs 64
2.4.1 Choix de la fonctionnelle 65
2.4.2 Le choix des bases d'orbitales 66
2.4.3 Les paramètres de calcul 67
2.4.4 Calculs avec polarisation en spin 68
2.4.5 Calculs des défauts en supermaille 69
2.4.6 Corrections pour les énergies de formation de défaut 70
2.5 Théorie du transport électronique de Boltzmann 75
2.6 Méthodologie transport 78

II Résultats **81**

3 Le composé parfait **83**
3.1 Propriétés structurelles et électroniques 83
3.2 Stabilité thermodynamique 89

4 Thermodynamique des défauts intrinsèques **97**
4.1 Énergies de formation à $P(O_2) = 10^{-8}$ atm 97
4.1.1 Résultats en supermailles 2×2×2 pour les défauts sélectionnés 101
4.1.2 Supermailles 3×3×3 pour les défauts dominants 106
4.2 Équilibre thermodynamique à $T = 973$ K 109
4.3 Influence de la pression : cas à $P(O_2) = 10^{-4}$ atm 113
4.4 Quid de la PBE0 ? 115

5 Effets de la température **119**
5.1 Comparaison aux mesures expérimentales 119
5.2 Relaxation à la température T 123
5.2.1 Une méthode courante... 124
5.2.2 Approche prenant en compte la dépendance de $\Delta\mu_O$ en T et $P(O_2)$ . . . 126

6 Propriétés de transport **137**
6.1 Effets du potentiel chimique électronique 138
6.1.1 Résultats pour le composé parfait 138
6.1.2 Comparaison avec la littérature 146
6.2 Effets de la température 147
6.2.1 Comparaison aux mesures expérimentales 148
6.2.2 Approche totalement numérique 153

Conclusion **161**

Bibliographie **165**

Annexe **183**
Le choix de la fonctionnelle 183
Temps de calcul 184
Conditions de stabilité de BiCuSeO avec différentes phases compétitives 185
Équations de formation des défauts 186
Étude en PBE0 188
HSE06 haute $P(O_2)$ 193

Méthode Frozen 196
Influence des différentes corrections sur les énergies de formation 197
Température 200
Justification de l'usage du taux d'échange exact de 13% pour le transport 201
Structure de bande avec la lacune de cuivre 202
Défauts extrinsèques 203
Dopage Sr sur site Bi 203
Dopage Fe sur site Cu 205

Table des matières **207**