

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعيدة – د. مولاي الطاهر  
UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



Faculté de Technologie

Département d'Electronique

## PROJET DE FIN DE CYCLE

Présenté Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Génie biomédical

Spécialité : Instrumentation Biomédicale

---

# Analyse par éléments finis de la production d'énergie thermoélectrique à partir de la chaleur corporelle

---

Présenté par :

OTMANI Hadjer

MAHSER Ikram Meriem

Soutenu le 24 / 06 / 2024, devant le jury composé de :

Dr Berber Redouane

Président

Dr Khaled Dine

Examineur

Pr Benalou Yassine

Encadreur

Année universitaire 2023/2024

## Résumé

Une nouvelle ère de sources d'énergie s'ouvre grâce à la récupération de la chaleur corporelle, qui est considérée comme une source d'énergie plus fiable pour le fonctionnement des équipements biomédicaux, ce qui permet de fabriquer des dispositifs biomédicaux portables et implantables autoalimentés.

L'énergie du corps humain n'est pas limitée par l'emplacement ou les facteurs environnementaux, elle est sûre, fiable, respectueuse de l'environnement, et elle peut fournir un flux continu d'énergie pour divers dispositifs électroniques.

En utilisant le code COMSOL Multiphysics qui est un logiciel de simulation par éléments finis, nous avons évalué les performances d'un générateur thermoélectrique (TEG), qui permet de convertir l'énergie thermique en énergie électrique en utilisant le coefficient Seebeck des matériaux. Afin de prévoir et de comprendre le comportement du dispositif thermoélectrique, nous allons effectuer des simulations et des analyses 3D en utilisant la méthode des éléments finis, pour diverses structures pour un matériau donné et évaluation microscopique et macroscopique du modèle proposé.

**Mots clés :** dispositifs biomédicaux, éléments finis, TEG, coefficient Seebeck, dispositifs thermoélectrique

## **Abstract**

A new era of energy sources is opening up thanks to the recovery of body heat, which is considered a more reliable source of energy for the operation of biomedical equipment, allowing the manufacture of self-powered portable and implantable biomedical devices.

Human body energy is not limited by location or environmental factors; it is safe, reliable, environmentally friendly, and can provide a continuous flow of energy for various electronic devices.

Using COMSOL Multiphysics, a finite element simulation software, we have evaluated the performance of a thermoelectric generator (TEG), which converts thermal energy into electrical energy using the Seebeck coefficient of materials. To predict and understand the behavior of the thermoelectric device, we will perform 3D simulations and analyses using the finite element method, for various structures for a given material and microscopic and macroscopic evaluation of the proposed model.

**Keywords:** biomedical devices, finite elements, TEG, Seebeck coefficient, thermoelectric devices.

## ملخص

هناك مصادر طاقة جديدة مثالية لاستعادة حرارة الجسم، وتعتبر من أكثر مصادر الطاقة موثوقية لتشغيل المعدات الطبية الحيوية، مما يسمح بتصنيع الأجهزة الطبية الحيوية المحمولة الأوتوماتيكية القابلة للتصرف والقابلة للزرع.

طاقة جسم الإنسان لا تقتصر على الموقع أو العوامل البيئية، فهي آمنة وموثوقة وصديقة للبيئة، ويمكن أن توفر تدفقاً مستمراً للطاقة إلى الأجهزة الإلكترونية المختلفة.

بفضل كود COMSOL Multiphysics وهو برنامج محاكاة العناصر الدقيقة، يمكننا تقييم أداء المولد الكهرو حراري (TEG)، الذي يحول الطاقة الحرارية إلى طاقة كهربائية بفضل معامل مادة Seebeck. قبل إعداد وتنفيذ تركيب الجهاز الحراري، نقوم بالتأثير على جميع عمليات المحاكاة والتحليلات ثلاثية الأبعاد بطريقة العناصر الدقيقة، لتنويع هياكل مادة مختلفة وتقييم النماذج المجهرية والعيانية للنموذج المقترح.

**الكلمات المفتاحية:** الأجهزة الطبية الحيوية، العناصر المحدودة، معامل سيبك، الأجهزة الحرارية.

# Remerciement

*J'offre ma grande gratitude à Allah qui m'a aidé à faire ce travail. J'exprime ma profonde gratitude à mes parents pour leurs encouragements, leurs soutiens et pour les sacrifices qu'ils ont enduré.*

*Je remercie mon promoteur Pr. Benallou yacine et Dr. Khaldi ahmed pour les efforts qu'ils ont déployés, pour nous aider, conseiller, encourager et corriger.*

*Je voudrais remercier les membres de jury d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je remercie aussi tout le corps enseignant dans le département de l'électronique qui a contribué à ma formation universitaire.*

*En fin, Je remercie tous ceux de près ou de loin qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Trouvent ici ma sincère reconnaissance.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail, à mes parents, à ma source de générosité  
Et de patience tout au long de ma carrière scolaire. Que Dieu vous  
protèges, vous prêtez bonne santé et longue vie.*

*A mes frères et sœurs et sa petite famille, qui m'ont toujours indiqué  
La bonne voie et qui ont su m'aider.*

*Aux personnes qui m'ont accompagné durant mon cursus  
universitaire,*

*A mes amies pour ses encouragements Permanents, et leurs  
soutiennent*

**Table des matières**

**Remercîment**

**Dédicace**

**Table Des Matières ..... VII**

**Liste Des Tableaux..... X**

**Liste Des Figures.....XI**

**Liste Des Abréviations..... XIII**

**Introduction Générale ..... 1**

**Chapitre 1 :Théorie de l'art de la thermoélectricité et applications aux dispositifs  
biomédicaux**

**1.1. Introduction .....4**

**1.2. La thermoélectricité .....4**

**1.2.1. Les effets thermoélectrique .....5**

**1.2.1.1. Effet Seebek .....5**

**1.2.1.2. Effet Peltier .....5**

**1.2.1.3. Effet Thomson .....6**

**1.2.2. Les applications médicales de la thermoélectricité .....7**

**1.2.3. Conversion de la chaleur humaine pour alimenter les dispositifs biomédicaux..8**

**1.3. État d'art des matériaux thermoélectriques..... 10**

**1.3.1. Les nouveaux matériaux thermoélectriques.....10**

**1.3.2. Les composés intermétalliques.....11**

**1.3.2.1. Les demi-Heusler ..... 11**

**1.3.2.2. Les clathrates..... 13**

**1.4. Principe d'un générateur thermoélectrique.....13**

**1.4.1. Types de générateur thermoélectrique ..... 13**

**1.5. Applications des dispositifs thermoélectriques (TEC) et des générateurs  
thermoélectriques(TEG)..... 15**

**1.5.1 Applications biomédicales..... 16**

**1.5.1.1. Application portable ..... 16**

1.5.1.2. Application implantable .....	17
1.6. Les applications de la chaleur corporelle .....	17
1.7. Conclusion.....	17
 Chapitre 2 :Formalisme Théorique sur les méthodes de calcul	
2.1. Introduction .....	25
2.2. L'équation de Schrödinger .....	25
2.3. L'approximation de Born-oppenheimer .....	26
2.4. Approximation de Hartree et correction de Hartree Fock .....	28
2.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	29
2.5.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	29
2.5.2. Les équations de Kohn et Sham.....	30
2.5.3. Fonction de corrélation d'échange .....	31
2.5.3.1. L'approximation de la densité locale(LDA) .....	31
2.5.3.2. L'approximation de gradient généralisé(GGA).....	32
2.5.3.3. L'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof(GGA-PBE) .....	32
2.5.3.4. L'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof pour les solides(GGA-PBEsol).....	33
2.5.3.5. Approximation de Tran et Blaha modifiée de Beck et Johnson(TB-mBJ)...	34
2.6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW) .....	35
2.6.1. Principe de la méthode LAPW .....	35
2.7. Conclusion.....	36
 Chapitre 3 Résultats et discussions	
3.1. Introduction .....	40
3.2. Détails de calculs.....	40
3.2.1. Méthode de calculs .....	40
3.2.2. Tests de convergence .....	40
3.2.3. Paramètres de calculs.....	41



3.3. Propriétés structurales.....	41
3.3.1. Structures de bande .....	42
3.3.2. Densités d'états .....	43
3.4. Propriétés thermoélectriques .....	46
3.4.1. Coefficient de Seebeck .....	46
3.4.2. Conductivité électrique .....	47
3.4.3. Conductivité thermique .....	48
3.4.4. Figure de mérite ZT .....	49
3.4.5. Facteur de puissance thermique et le dopage optimal.....	50
3.5. Comsol – Simulation de la production d'énergie thermoélectrique à partir de la chaleur corporelle.....	52
3.5.1. Analyses par la méthode des éléments finis.....	53
3.5.1.1. la méthode des éléments finis .....	54
3.5.1.2. Définition.....	54
3.5.1.3. Type d'éléments.....	55
3.5.2. Modélisation de la géométrie.....	55
3.5.3. Maillage par la méthode des éléments finis.....	57
3.5.4. Distribution de la Température dans les différents modèles.....	59
3.6. Conclusion .....	64
Conclusion Générale.....	65
Références Bibliographique.....	67

**Liste des tableaux**

<b>Tableau.3.1: Paramètres de maille calculés (a) en (Å), le volume V en (Å<sup>3</sup>), B<sub>0</sub> le module de compressibilité (en GPa) et ça dérivé B' et l'énergie d'équilibre en Ryde.....</b>	<b>42</b>
<b>Tableau.3.2: Energies de band interdite (eV) aux points haute symétrie pour ZrRhBi...</b>	<b>43</b>
<b>Tableau.3.3 : Facteur de puissance thermoélectrique S<sup>2</sup>σ/τ (10<sup>14</sup>μW/cm K<sup>2</sup> s) et le niveau optimal de dopage (carrier/unit.Cell.) Pour les types de dopage p et n a 300K, 600 K et 900 K.....</b>	<b>52</b>
<b>Tableau.3.4 : Durée du calcul (S), Potentiel électrique (V), et norme du champ électrique (V/m) pour les différents types de jambes géométriques.....</b>	<b>61</b>

Liste des figures

Figure 1. 1: Représentation schématique de l'effet Seebeck par un thermocouple placé dans un gradient de température générant une différence de potentiel. ....	5
Figure 1. 2: Représentation schématique de l'effet Peltier par un thermocouple traversé par un courant $i$ absorbant et rejetant un flux de chaleur $q$ .....	6
Figure 1.3 : Schéma d'un générateur thermoélectrique avec un seul couple thermoélectrique et deux jambes.....	8
Figure 1.4 : Générateur thermoélectrique massif Euro ca Messtechnik.....	14
Figure 1.5 : Générateur thermoélectrique en couche mince Micro pelt.....	15
Figure 1.6 : Générateur thermoélectrique sur substrat souple Green TEG.....	15
Figure 1.7 : Besoins typiques en puissance de certains dispositifs médicaux implantables..	16
Figure 1.8 : Une illustration de système de surveillance physiologique sans _l.....	16
Figure 3. 1: Structure des bandes du ZrRhBi.....	43
Figure 3. 2: Densités d'états totales du ZrRhBi.....	44
Figure 3. 3: Densités d'états totales et partielles de l'atome Zr du ZrRhBi.....	44
Figure 3. 4: Densités d'états totales et partielles de l'atome Rh du ZrRhBi.....	45
Figure 3.5 : Densités d'états totales et partielles de l'atome Bi du ZrRhBi.....	45
Figure 3.6 : Coefficient de Seebeck $\mu$ V K <sup>-1</sup> en fonction du potentiel chimique du composé ZrRhBi pour les températures 300, 600, 900 K.....	47
Figure 3.7 : Conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) 1020 $\Omega^{-1}$ m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> en fonction du potentiel chimique ( $\mu$ ) à différentes températures (300, 600 et 900 K) pour le ZrRhBi.....	47
Figure 3.8 : Conductivité thermique électronique ( $\kappa_{el}/\tau$ ) 1014 W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> du ZrRhBi aux températures 300 K, 600 K et 900 K en fonction du potentiel chimique $\mu$ .....	49
Figure 3.9 : Facteur de mérite en fonction du potentiel chimique pour différentes températures (300 K, 600 K et 900 K).....	50
Figure 3.10 : Facteur de puissance thermoélectrique $S^2\sigma/\tau$ (10 <sup>14</sup> $\mu$ W/cm K <sup>2</sup> s) en fonction de la concentration électron du dopage négatif à 300K, 600 K et 900 K.....	51

Figure 3.11 : Facteur de puissance thermoélectrique $S^2\sigma/\tau$ ( $10^{14}\mu\text{W}/\text{cm K}^2 \text{ s}$ ) en fonction de la concentration trou du dopage positif à 300K, 600 K et 900 K.....	51
Figure. 3.12 : Organigramme de la méthode de simulation du module thermoélectrique...	53
Figure.3.13 : Représentations schématiques de la jambe rectangulaire du module thermoélectrique.....	56
Figure 3.14 : Représentations schématiques de la jambe circulaire du module thermoélectrique.....	56
Figure.3.15 : Représentations schématiques de la jambe diamant du module thermoélectrique.....	57
Figure.3.16: Maillage de la jambe rectangulaire du module thermoélectrique.....	58
Figure 3.17 : Maillage de la jambe circulaire du module thermoélectrique.....	58
Figure.3.18 : Maillage de la jambe diamant du module thermoélectrique.....	58
Figure.3.19 : Distribution de la Température dans le modèle rectangulaire.....	60
Figure.3.20 : Distribution de la Température dans le modèle circulaire.....	60
Figure.3.21 : Distribution de la Température dans le modèle diamant.....	61
Figure.3.22 : Distribution du potentiel électrique (V) dans les différents modèles A.....	62
Figure.3.23 : Modèle type du générateur thermoélectrique avec notre composé.....	63
Figure.3.24 : A. Coefficient Seebeck B. Variation du courant électrique de sortie en fonction de la différence de température.....	63

## **Liste Des Abréviations**

TEG	Générateur Thermoélectrique
LAST	Lead-Antimony-Silver-Tellurium
TEC	Dispositifs Thermoélectriques
BSN	Body-Sensor-Network
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
KS	Kohn et Sham
LDA	L'approximation de la Densité Locale
GGA	L'approximation de la Gradient Généralisé
PBE	Perdew Burke et Ernzerhof
TB-mBJ	Tran et Blaha modifié de Beck et Johnson

### *Introduction Générale*

Depuis des années, les appareils électroniques sont de plus en plus petits et plus rapides, mais cette tendance ne pourra se poursuivre tant que les sources d'énergies (batteries) ne soit pas miniaturisées et puissantes. Ben que les batteries soient la source d'énergie la plus populaire pour les dispositifs biomédicaux, une énergie constante et passive provenant de sources naturelles peut être la clé pour libérer tout le potentiel des appareils portables et implantables, une source d'énergie naturelle est une candidate idéale pour cette tâche : la chaleur produite par notre corps.

Les équipements médicaux utilisés pour mesurer les fonctions corporelles telles que la fréquence cardiaque, la tension artérielle, la température corporelle, le pouls ou la fréquence respiratoire d'un patient sont normalement fixés pièce par pièce au patient, tous nécessitent leur propre alimentation électrique, cela crée normalement un fouillis de câbles. À l'avenir, cet équipement pourrait fonctionner sans énergie électrique, tirant toute l'énergie nécessaire de la chaleur du corps humain, les données respectives seraient envoyées par un signal radio à la station centrale de surveillance.

Le développement et l'amélioration de la technologie des générateurs thermoélectriques ont récemment fait l'objet d'une grande attention, en raison de la faible différence de température entre les deux côtés des générateurs thermoélectriques et de la résistance thermique élevée entre la peau et la surface chauffée de ces modules, les performances de ces systèmes dépendent fortement de leurs paramètres structurels et de facteurs environnementaux.

Un générateur thermoélectrique (TEG) est un appareil qui convertit une différence de température en tension et gère le flux de courant électrique autour d'un circuit, c'est un moyen de convertir la chaleur perdue en électricité, de tels dispositifs fonctionnent grâce à l'effet Seebeck. Cependant, pour qu'un matériau thermoélectrique fonctionne bien, il doit idéalement avoir un coefficient Seebeck élevé, qui indique l'ampleur de la tension générée pour une différence de température donnée, et il est également important que le matériau ait une conductivité électrique élevée pour permettre à une charge de circuler facilement, ainsi qu'une faible conductivité thermique pour supporter le gradient de température en place. La conception de dispositifs portables alimentés par TEG reste un défi complexe en matière d'ingénierie et de fabrication, pour que le TEG fonctionne aussi bien que possible, l'appareil doit maximiser la quantité de différence de température qu'il peut récupérer sous forme d'énergie.

Les ingénieurs biomédicaux, les concepteurs de dispositifs médicaux, les médecins et autres professionnels de la médecine et de la biotechnologie s'appuient sur les scientifiques des matériaux pour les aider à concevoir et à synthétiser de nouveaux matériaux et systèmes de

matériaux adaptés aux dispositifs biomédicaux. La plupart des défis liés à la production de nouveaux dispositifs médicaux et implants médicaux concernent les matériaux, les idées innovantes ne manquent pas, mais elles ne peuvent devenir réalité sans matériaux fonctionnels biocompatibles, si vous souhaitez être à la base de la bio-ingénierie et du génie biomédical, la science des matériaux est cruciale.

Notre manuscrit est organisé en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre nous verrons un aperçu de la thermoélectricité, ainsi que de nombreuses utilisations contemporaines de la thermoélectricité dans le domaine biomédical, et comment ils ont vu un regain d'attention significatif en tant que source potentielle d'énergie propre, nous examinerons également comment la chaleur corporelle peut être utilisée comme source d'énergie.
- Le second chapitre détaille le cadre théorique dans lequel ce travail a été effectué, les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et son intégration dans le code de calcul Wien2k, ainsi que les équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation.
- Les résultats acquis, leurs interprétations et une comparaison avec d'autres recherches théoriques et expérimentales accessibles dans la littérature sont présentés dans le troisième chapitre. Nous exposons aussi dans ce chapitre en utilisant le logiciel de simulation COMSOL Multiphysics l'évaluation des structures du TEG comme application dans le domaine biomédical ®. avec le matériau concédé
- Finalement, notre travail est clôturé par une conclusion générale résumant tous nos résultats.

---

---

# *Chapitre 1*

*Théorie de la thermoélectricité et applications  
aux dispositifs biomédicaux*

---

---



## **1.1. Introduction :**

L'électronique portable et d'autres appareils Informatique des objets gagnent rapidement en popularité, mais ont besoin d'une puissance énergétique constante. Une solution récemment proposée consiste à produire de l'électricité en utilisant la chaleur du corps humain[1] Les appareils portables, comme les capteurs médicaux, pourraient aussi produire de l'énergie à partir de cellules thermoélectriques qui récupèrent l'énergie émise par la chaleur ambiante. Les cellules thermoélectriques peuvent capter la chaleur du corps et la transférer à des électrons, et déclencher un processus de production d'énergie. « Les cellules peuvent générer 30 à 40 microwatts, soit à peu près autant que des cellules solaires. Et lorsqu'elles sont organisées en séries, elles peuvent générer encore plus d'énergie », a précisé l'ingénieur de TI. « Il faut imaginer une sorte de système portable doté d'un dispositif thermoélectrique. Grâce à la différence de température entre le corps humain et la chaleur ambiante, il est possible de produire l'énergie nécessaire pour alimenter le système »[2].

## **1.2. La thermoélectricité :**

La thermoélectricité est un domaine de la physique qui étudie les phénomènes Propriétés thermiques et électriques des matériaux conducteurs. Une attention particulière est portée à l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson, ce sont des effets thermoélectriques bien connus. L'effet Seebeck également connu sous le nom d'effet thermoélectrique, est provoqué par la différence de température entre deux matériaux conducteurs différents produira la différence de potentiel (tension) entre eux. Cette différence de potentiel est directement proportionnelle à la différence de température et aux propriétés thermoélectriques.

L'effet Peltier lui-même est à l'opposé de l'effet Seebeck : une différence de potentiel appliquée à deux matériaux conducteurs différents crée une différence de température entre eux. Ce phénomène est utilisé dans les appareils de refroidissement, Appareils thermoélectriques, tels que les réfrigérateurs à effet Peltier [3].

L'effet Thomson est l'effet thermoélectrique qui se produit lorsque la température augmente Les propriétés d'un matériau conducteur varient sur sa longueur. Dans ce cas, la différence est Le potentiel électrique est généré dans la direction perpendiculaire au changement température.

## 1.2.1. Les effets thermoélectriques :

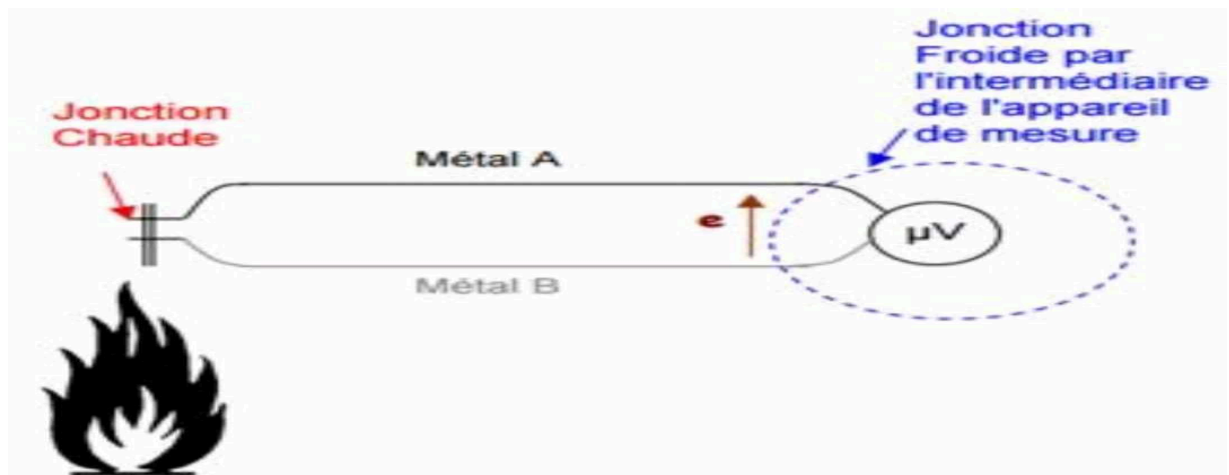
### 1.2.1.1. Effet Seebeck :

En 1821, le physicien allemand Thomas Seebeck observa qu'une aiguille métallique se déviait lorsqu'elle était placée entre deux conducteurs de natures différentes et soumise à un gradient de température. Il attribua ce phénomène à l'apparition d'un champ magnétique et pensa ainsi avoir trouvé une explication au champ magnétique terrestre[4]. Plus tard, on expliqua ce phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température (voir Figure 1.1). Un matériau thermoélectrique permet donc de transformer directement la chaleur en électricité. L'utilisation la plus connue de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple. C'est cet effet qui est à la base de la génération de puissance. Le coefficient Seebeck  $S$  ( $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ) du couple AB est alors défini comme suit :

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.1)$$

$\Delta V$  est la différence de potentiel entre les deux métaux,

$\Delta T$  est la différence de température entre les deux jonctions



**Figure 1.1:** représentation schématique de l'effet Seebeck par un thermocouple placé dans un gradient de température générant une différence de potentiel.

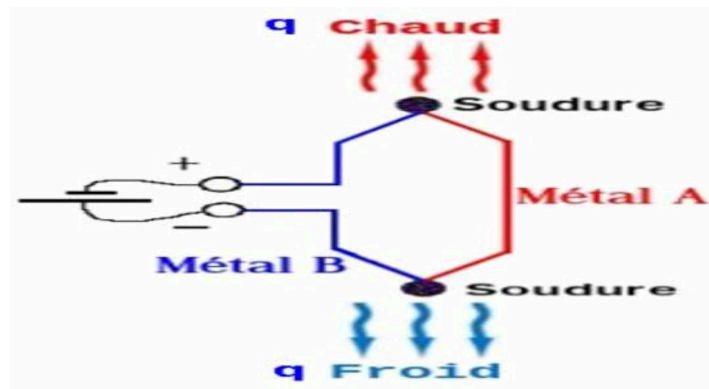
### 1.2.1.2. Effet Peltier :

En 1834, le physicien français Jean Peltier a découvert le deuxième effet thermoélectrique[5]. Une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente lorsqu'ils sont soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permet donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique (voir figure 1.2). Cela se traduit par l'absorption de chaleur à l'une des jonctions du thermocouple, qui traverse ensuite le matériau A pour être finalement éjectée à l'autre jonction. Coefficient Peltier du couple AB est défini comme :

$$\pi_{AB} = \frac{q}{I} \quad (1.2)$$

Où est le flux de chaleur rejeté

I est l'intensité de courant



**Figure 1.2:** représentation schématique de l'effet Peltier par un thermocouple traversé par un courant  $i$  absorbant et rejetant un flux de chaleur  $q$

### 1.2.1.3. Effet Thomson :

En 1851, le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) a montré que les effets Seebeck et Peltier sont liés. Cette correspondance est mise en évidence lorsqu'on applique simultanément un gradient de température et un courant électrique, ce qui entraîne la génération ou l'absorption de chaleur dans chaque segment du thermocouple. L'effet Thomson se distingue des deux premiers effets car il concerne un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction. Ce phénomène se produit lorsque du courant électrique circule non pas à travers une jonction de deux matériaux comme dans l'effet Peltier, mais à travers un conducteur électrique homogène placé entre des objets à deux températures différentes. Selon la direction du courant,

de la chaleur est absorbée ou dissipée par le volume du conducteur. Par exemple, si les électrons sont les porteurs de courant et se déplacent vers des températures plus élevées, pour maintenir l'équilibre thermique, ils doivent absorber de la chaleur de l'extérieur. La situation est inverse dans la direction opposée du flux de courant. Le modèle quantitatif de cet effet est décrit par[6] :

$$Q_t = -\mu_t \cdot I \cdot \frac{dt}{dx} \quad (1.3)$$

Où  $\mu_t$  est le coefficient de Thomson

L'influence de l'effet Thomson sur les performances des dispositifs thermoélectriques est

Très faible, mais elle existe et ne peut pas être négligée pour les gradients de température très élevés.

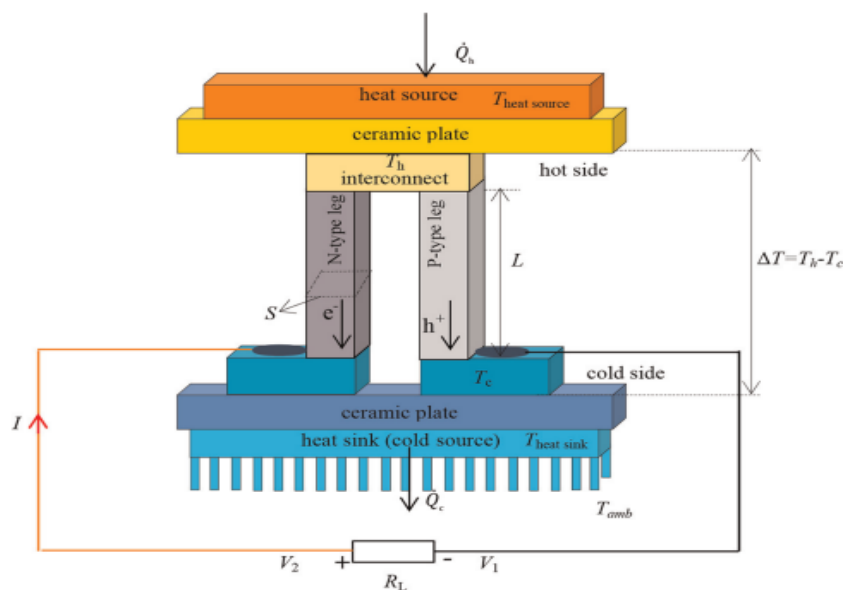
### **1.2.2. Les applications médicales de la thermoélectricité :**

La récupération d'énergie verte vise à fournir de l'électricité aux systèmes électroniques à partir de sources d'énergie présentes sans connexion au réseau ni utilisation de batteries. La technologie de récupération d'énergie thermoélectrique exploite l'effet Seebeck, qui décrit la conversion du gradient de température en énergie électrique aux jonctions des éléments thermoélectriques d'un générateur thermoélectrique. Cet appareil est un convertisseur d'énergie robuste et très fiable, qui vise à générer de l'électricité dans des applications où la chaleur serait autrement dissipée. La demande importante de récupération d'énergie thermoélectrique est justifiée par le développement de nouveaux matériaux thermoélectriques et la conception de nouveaux dispositifs à générateur thermoélectrique. De plus, les dispositifs de récupération d'énergie thermoélectrique sont utilisés pour la récupération de la chaleur perdue dans des applications à micro-échelle. Les applications potentielles du générateur thermoélectrique en tant que modules de récupération d'énergie sont largement utilisées dans les dispositifs médicaux, où le mouvement des porteurs de charge (électrons et trous) entraîne une différence de température à travers ce dispositif.

Le générateur thermoélectrique est composé d'un ou plusieurs couples thermoélectriques, le plus simple se compose d'un thermocouple, comprenant une paire de thermo-éléments de type P et de type N ou jambes connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. La différenciation entre les matériaux dopés N et P est importante : la jambe de type P a un coefficient Seebeck positif et un excès de trous, tandis que la jambe de type N a un coefficient de Seebeck négatif et un excès d'électrons libres [7]. Les deux jambes sont reliées entre elles d'un côté par un conducteur électrique formant une jonction ou une interconnexion, généralement une

bande de cuivre. La tension à la borne extérieure connectée à la branche de type N du côté froid du générateur thermoélectrique est notée  $V_2$ , tandis que la tension à la borne externe connectée à la jambe de type P du côté froid du générateur thermoélectrique est  $V_1$ .

Une charge électrique ayant une résistance  $R_L$  est connectée en série avec les bornes de sortie du générateur thermoélectrique, créant un circuit électrique. Lorsque le courant électrique circule dans cette charge électrique, une tension électrique est générée à ses bornes. Le générateur thermoélectrique générera de l'électricité tant qu'il existe un gradient de température entre ses côtés. Lorsque la différence de température à travers le générateur thermoélectrique augmente, plus de puissance de sortie électrique sera générée [8].



**Figure 1.3 :** Schéma d'un générateur thermoélectrique avec un seul couple thermoélectrique et deux jambes [8].

### 1.2.3. Conversion de la chaleur humaine pour alimenter les dispositifs biomédicaux :

La récupération de la chaleur corporelle ouvre une nouvelle ère d'appareils portables autoalimentés. Elle est considérée comme une source d'énergie plus fiable pour le fonctionnement à vie des dispositifs biomédicaux, augmentant la conformité et la sécurité. À chaque battement de cœur, à chaque pas, les êtres humains dissipent de l'énergie tout le temps. Les chercheurs tentent de récupérer l'énergie du corps humain et de la convertir en électricité, qui peut être fournie à des appareils médicaux électroniques étroitement liés à la santé humaine. Une telle forme de recyclage d'énergie est actuellement un point névralgique de la recherche dans les domaines de la récupération d'énergie et de la bioélectronique.

Les technologies de récolte thermoélectrique sont des moyens prometteurs de produire une puissance minimale à partir des différences de température (effet Seebeck). Cette puissance est suffisante pour les dispositifs bio-implantables, tels que les stimulateurs nerveux et musculaires implantés, les prothèses auditives cochléaires et les diagnostics sans fil des patients. Un générateur thermoélectrique contient un grand nombre de thermocouples connectés électriquement en série avec une résistance thermique élevée et forme thermiquement en parallèle une thermopile.

Des efforts importants ont été déployés pour améliorer les performances technologiques de ces systèmes. Cependant, la plage de puissance des récolteurs thermoélectriques lorsqu'ils exploitent la chaleur humaine est faible et ne dépasse généralement pas quelques centaines de microwatts lorsqu'une différence thermique inférieure à 5K est appliquée. Stark et Stordeur [9]. Une solution disponible, proposée par Thermo [10], implique un appareil pouvant produire jusqu'à 30 W (10 A avec une chute de tension de 3 V) lorsqu'une différence de température de 5K est appliquée. Cet appareil a un volume de 95 mm et un poids de 0,23 g.

Pour les applications de dispositifs implantables, actuellement le transfert d'énergie sans fil est considéré comme la méthode robuste qui peut être utilisée pour alimenter les dispositifs implantés au lieu des batteries. Il existe trois méthodes principales, que nous avons décrites en détail :

1. Transmission par ultrasons : Cette méthode moderne de récupération d'énergie est relativement sûre pour le corps humain et ne provoque pas d'interférences électroniques avec d'autres appareils électromagnétiques. Phillips [11] a conçu un dispositif qui permet aux ultrasons pulsés de fournir des courants de l'ordre du milliampère dans les dispositifs piézoélectriques. Tour [12] a produit un dispositif qui peut convenir à une surveillance potentielle, cet appareil convertit l'énergie d'un faisceau d'ultrasons appliqué en surface en une courante haute fréquence.
2. Approche de liaison de couplage capacitif : Elle est utilisée pour transférer des données et de l'alimentation vers les dispositifs implantés lors de courtes communications sans fil. Le principe de cette approche repose sur deux plaques alignées parallèles qui se comportent comme des condensateurs. La première plaque est fixée à l'extérieur du corps et fixée sur la peau, la seconde plaque est implantée à l'intérieur du corps et connectée au dispositif implanté. Culurciello et Andreou [13] ont utilisé cette approche pour transférer la puissance aux.

### **1.3. État d'art des matériaux thermoélectriques :**

L'état actuel des matériaux thermoélectriques est crucial dans la lutte pour atteindre l'objectif de zéro net en termes d'émissions de gaz à effet de serre. Le zéro net, qui vise à équilibrer les émissions produites et retirées de l'atmosphère, est un objectif que de nombreuses entreprises et pays, dont le Royaume-Uni, la Suède, la France, le Danemark, la Nouvelle-Zélande et la Hongrie, ont inscrit dans leur loi. Par exemple, en 2019, le Royaume-Uni est devenu la première grande économie à adopter une loi sur les émissions zéro net [14].

Les matériaux thermoélectriques, qui exploitent les différences de température pour générer de l'électricité, sont essentiels pour récupérer la chaleur résiduelle des processus industriels et domestiques, réduisant ainsi les émissions de gaz à effet de serre. Avec environ les deux tiers de l'énergie primaire gaspillés sous forme de chaleur, les technologies comme la thermoélectricité sont cruciales pour atteindre les objectifs mondiaux de zéro émission nette.

Bien que ces matériaux soient plus facilement exploitables dans les environnements industriels à haute température, près de la moitié de l'énergie utilisée dans les foyers est perdue principalement sous forme de chaleur [15]. C'est pourquoi le développement de nouveaux matériaux thermoélectriques est en cours et le marché de cette technologie est en expansion [16], offrant ainsi une opportunité précieuse pour étendre leur utilisation dans la société et nous rapprocher du zéro net.

#### **1.3.1. Les nouveaux matériaux thermoélectriques :**

Une approche novatrice pour renforcer la durabilité des dispositifs thermoélectriques se concentre sur l'intégration énergétique, l'abondance, et la non-toxicité des matériaux thermoélectriques. Ainsi, la recherche explore des matériaux pouvant être traités à des températures plus basses, fabriqués à partir d'éléments abondants, et, dans de nombreux cas, pouvant être imprimés. Cette démarche a suscité un intérêt pour plusieurs nouvelles classes de matériaux thermoélectriques : les matériaux organiques [17], les matériaux 2D [18] tels que le Graphene, les nanotubes de carbone [19], les composites polymère-carbone [20], les pérovskites aux halogénures [21], et les charpentes organiques métalliques [22].

La recherche sur de nouveaux matériaux a exploré différentes gammes de température, mais c'est particulièrement la gamme de températures intermédiaires qui a vu l'émergence du plus grand nombre de matériaux. Une vue d'ensemble rapide de ces nouveautés sera présentée, avec un accent plus marqué sur les matériaux adaptés à la température ambiante [23].

Parmi les nouveaux matériaux adaptés à la température ambiante, on trouve, sans être exhaustif, les familles de matériaux appelées skutterudites, Clathrates, et LAST pour Lead-Antimony-Silver-Tellurium (composés à base de plomb-antimoine-argent-tellure). Les deux premières familles sont liées au concept du PGEC, qui implique des structures complexes contenant des éléments lourds pour mieux diffuser les phonons. Les skutterudites peuvent être de type p ou n en fonction de leur composition, mais ce sont les skutterudites de type n qui présentent les facteurs de mérite les plus élevés [24]. Quant aux Clathrates, ce sont principalement des matériaux de type n pouvant atteindre un ZT allant jusqu'à 1,35 [25], tandis que les matériaux LAST sont de type n avec un ZT pouvant atteindre 2,2 [26].

À des températures plus élevées, de nouveaux matériaux sont apparus, tels que les demi-Heusler, les composés à phase Zintl, et les oxydes. Les alliages demi-Heusler sont des matériaux de type n de la classe des intermétalliques, avec un ZT autour de 1. Les composés à phase Zintl sont des matériaux de type p, avec une concentration optimale en porteurs de charge pouvant atteindre un ZT de 1,3. Les matériaux à base d'oxyde de type p peuvent quant à eux obtenir un ZT de 1,4 après optimisation de la texturation [23].

### **1.3.2. Les composés intermétalliques :**

Les Composés Intermétalliques représentent une classe de substances composées de proportions définies de deux ou plusieurs métaux élémentaires, contrairement aux solutions solides dont les proportions sont continuellement variables. Les structures cristallines et les propriétés des composés intermétalliques diffèrent souvent de manière significative de celles de leurs constituants. En plus des valences normales de leurs composants, les tailles relatives des atomes et le rapport du nombre total d'électrons de valence ont des effets importants sur la composition des composés intermétalliques.

#### **1.3.2.1. Les demi-heusler :**

Les efforts pour trouver des solutions énergétiques propres afin de lutter contre le changement climatique suscitent un intérêt croissant. La demande de technologies énergétiques alternatives met en lumière les matériaux thermoélectriques qui convertissent la chaleur résiduelle en électricité. Ces dispositifs sont composés de matériaux thermoélectriques de type n et p qui sont connectés électriquement en série, tandis que les gradients de chaleur appliqués sont parallèles au dispositif. Un matériau thermoélectrique à haute performance doit avoir une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique pour maintenir un gradient de température



robuste. Pour évaluer l'efficacité d'un matériau thermoélectrique, on utilise une figure de mérite thermoélectrique sans dimension. Cependant, augmenter la conductivité électrique va généralement de pair avec une augmentation de la composante électronique de la conductivité thermique, ce qui rend difficile l'amélioration et l'optimisation de la figure de mérite [27]. À ce jour, il existe peu de stratégies fiables pour améliorer le ZT, telles que la convergence des bandes, la manipulation de la diffusion et la réduction de la conductivité thermique du réseau [28].

Il y a eu de nombreuses études sur les matériaux thermoélectriques potentiels, allant des métaux aux polymères. Tous ces matériaux partagent une caractéristique commune : ils ont des propriétés semi-conductrices essentielles pour les propriétés thermoélectriques. Cette caractéristique ouvre de vastes possibilités pour optimiser l'efficacité dans la conception de matériaux et de bandes interdites. Cependant, les matériaux utilisés pour fabriquer des Chalcogénures et des skutterudites thermoélectriques à haute performance peuvent être coûteux et toxiques pour l'environnement [29]. De plus, ces matériaux peuvent être thermiquement instables au-dessus de la température ambiante et ont tendance à former des phases secondaires en raison de l'instabilité de l'interface, ce qui peut nuire aux performances thermoélectriques nécessitant souvent un traitement post-chimique et des coûts de maintenance [30].

Les thermoélectriques à base de demi-Heusler offrent une stabilité thermique et des propriétés mécaniques souhaitables. Un autre avantage est que leur jonction avec des électrodes métalliques est robuste par rapport aux semi-conducteurs non demi-Heusler. L'utilisation de thermoélectriques demi-Heusler pourrait être un moyen viable de réduire les coûts cachés et l'utilisation de métaux toxiques pour convertir l'énergie thermique résiduelle en électricité. Un récent travail a développé un demi-Heusler de type p, atteignant un ZT record de 1,52 à 973K [31]. Les composés demi-Heusler ont une composition fondamentale 1 :1 :1, avec la formule générale XYZ, où X est l'élément le moins électronégatif à partir de la gauche, sauf dans le cas où Y est l'élément de terre rare le plus électronégatif, dans ce cas, la formule est YXZ. Les éléments X et Y sont des métaux de transition, tandis qu'Y comprennent également les métaux des terres rares du bloc f. Enfin, Z se compose d'éléments du groupe principal du bloc P. Cependant, cette nomenclature peut ne pas s'appliquer à certains composés demi-Heusler, il est donc nécessaire de faire preuve de prudence lors de la détermination des paramètres atomiques et des positions de réseau pour les prédictions théoriques. En général, cette formule donne un aperçu systématique des interactions entre les atomes X, Y et Z.

### **1.3.2.2. Les Clathrates :**

Les Clathrates sont des composés qui allient la beauté esthétique de leurs structures cristallines à des propriétés thermoélectriques prometteuses, ce qui en fait l'une des familles de composés les plus étudiées. Ils sont considérés comme la base pour les générateurs thermoélectriques destinés aux applications à moyenne et haute température. Ces composés présentent une faible conductivité thermique similaire au verre, mais une conductivité électrique et un coefficient de Seebeck élevés, ce qui les rend précieux en tant que matériaux thermoélectriques capables de convertir un gradient de température en énergie électrique [32].

Toutes les structures cristallines des Clathrates reposent sur des polyèdres fermés avec de 20 à 28 sommets. Diverses combinaisons de ces polyèdres conduisent à un remplissage complet de l'espace, une caractéristique distinctive des Clathrates.

### **1.4. Principe d'un générateur thermoélectrique :**

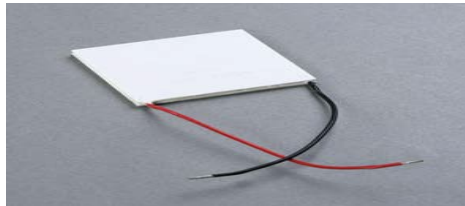
Un générateur thermoélectrique basé sur l'effet Seebeck convertit directement la chaleur en énergie électrique. Un TEG est constitué de  $N$  paires d'éléments semi-conducteurs de type p et de type n qui sont connectés électriquement en série, afin de générer une tension plus élevée et une puissance électrique plus importante, et thermiquement en parallèle pour maintenir chaque jonction formée par les éléments semi-conducteurs p-n au même gradient thermique. Ces éléments semi-conducteurs sont généralement pris en sandwich entre deux plaques céramiques où la chaleur est transférée du côté chaud vers le côté froid [33-37]. La structure de base d'un TEG formé par l'association de 2 paires d'éléments semi-conducteurs p-n avec une charge électrique résistive reliée à ses bornes est présentée à la Figure 1.4. Lorsque la température du côté chaud est plus élevée que celle du côté froid (présence d'un gradient de température), un flux de chaleur circule à travers le TEG [38], comme le montre la Figure 1.4. La circulation de ce flux de chaleur à travers les éléments semi-conducteurs p-n provoque un déplacement des porteurs de charge (électrons et trous) dans des directions opposées et donc l'apparition d'un courant électrique  $I$  traversant la charge  $RL$  connectée à la sortie du TEG [36].

#### **1.4.1. Types de générateurs thermoélectriques :**

Les générateurs thermoélectriques constituent le cœur des systèmes de récupération d'énergie, plusieurs générations de générateurs thermoélectriques ont existé à ce jour. Ces derniers sont surtout connus pour leur mode de fabrication, même si les matériaux thermoélectriques utilisés sont très courants. Le premier lot de générateurs produits appartenait à

Appartient à la catégorie dite des grands générateurs. Technologies récentes de dépôt et de micro-usinage. La production de générateurs de couches minces miniaturisés a été réalisée, exemple de grand générateur fourni par Eureka Messtechnik [39]

Comme le montre la figure 1.4. La taille de ces générateurs et la puissance, ces TEG supportent la température Jusqu'à 200°C. Compte tenu de ces propriétés, ces TEG conviennent à un large éventail d'applications Champ d'application.



**Figure 1.4 :**Générateur thermoélectrique massif Eureka Messtechnik.

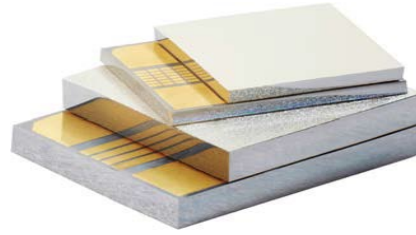
L'essor de la technologie de microfabrication permet désormais de produire des générateurs Corps thermoélectriques de taille beaucoup plus petite que les grands générateurs [40 41]. Cette technologie offre la possibilité de cibler des applications impliquant plus d'objets Format de poche. De plus, il présente l'avantage d'intégrer plusieurs paires de composants semi-conducteurs p-n est important. Un grand générateur possède en moyenne des dizaines d'Il existe des paires de jonctions p-n par centimètre carré et des générateurs de couches minces. Plus d'une centaine de paires peuvent être intégrées par millimètre carré [42]. Par conséquent, ce type fournit une tension utilisable à partir de gradients de température relativement élevés

Faible. D'un autre côté, un grand nombre de paires de jonctions p-n augmente la résistance L'électricité du générateur limite la puissance produite.

La figure 1.8 donne un exemple de générateur de couches minces et le tableau 1.3 donne les caractéristiques d'un générateur fourni par Micropelt. Dynamo

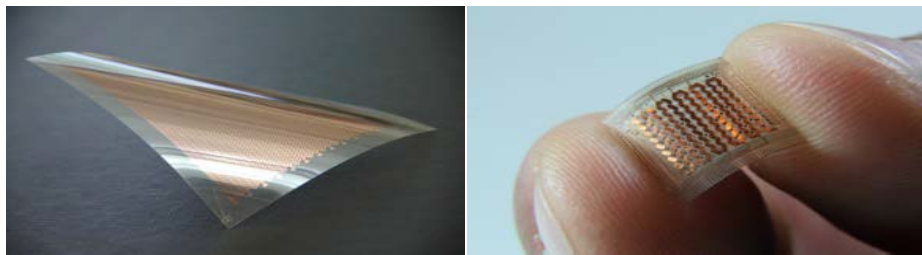
Micropelt a une température de fonctionnement maximale de 200°C. Son facteur de mérite est 3 à 4 fois inférieur à celui typique des grands générateurs, de sorte que la puissance produite pour le même gradient de température est inférieure.

D'autre part, les gros générateurs nécessitent un gradient de température d'au moins 20 °C pour produire une tension en circuit ouvert de 1 V, tandis que les générateurs à couches minces nécessitent un gradient de température de 8 °C pour produire la même tension en circuit ouvert[43].



**Figure 1.5 :** Générateur thermoélectrique en couche mince Micro pelt [44].

D'autres générateurs peuvent être fabriqués sur des substrats flexibles. GreenTEG développe actuellement des générateurs thermoélectriques flexibles à intégrer dans des vannes de chauffage intelligentes et autoalimentées. La figure 1.9 en montre un exemple. Différentes tailles et géométries du fabricant GreenTEG. Cependant, cette technologie n'est pas encore disponible commercialement [45].



**Figure 1.6 :** Générateur thermoélectrique sur substrat souple GreenTEG [45].

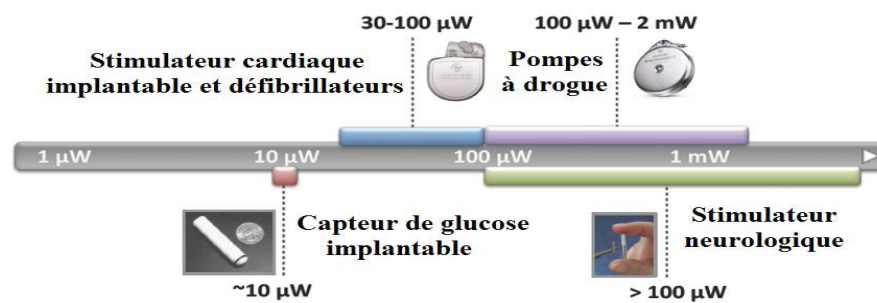
### **1.5. Applications des dispositifs thermoélectriques (TEC) et des générateurs thermoélectriques (TEG) :**

Les dispositifs thermoélectriques (TEC), également appelés dispositifs Peltier, offrent une solution compacte de refroidissement/chauffage sans pièces mobiles. Ils sont largement utilisés dans le domaine médical pour les vaccins, les tissus organiques, et la conservation du sang. De plus, ils sont employés dans le contrôle thermique des CPU, le refroidissement des lasers à diode, et même dans les sièges chauffants/refroidissants des voitures. Les TEC trouvent aussi leur place dans des domaines tels que l'imagerie infrarouge, la vision nocturne, la PCR pour l'amplification rapide de l'ADN, et l'hypothermie thérapeutique pour le traitement de l'encéphalopathie néonatale. En ce qui concerne les générateurs thermoélectriques (TEG), ils sont utilisés pour récupérer la chaleur résiduelle dans diverses applications, du faible à la haute puissance :

Faible Puissance : Applications telles que les capteurs autonomes et les montre-bracelet thermiques qui sont alimentées par la chaleur corporelle.

**Moyenne Puissance :** Principalement dans le secteur automobile pour la récupération de la chaleur perdue, avec des groupes tels que Volkswagen et Ford développant des systèmes de TEG pour améliorer l'économie de carburant.

**Haute Puissance :** Utilisation dans la production d'énergie géothermique, ainsi que dans les systèmes hybrides photovoltaïque-TEG.



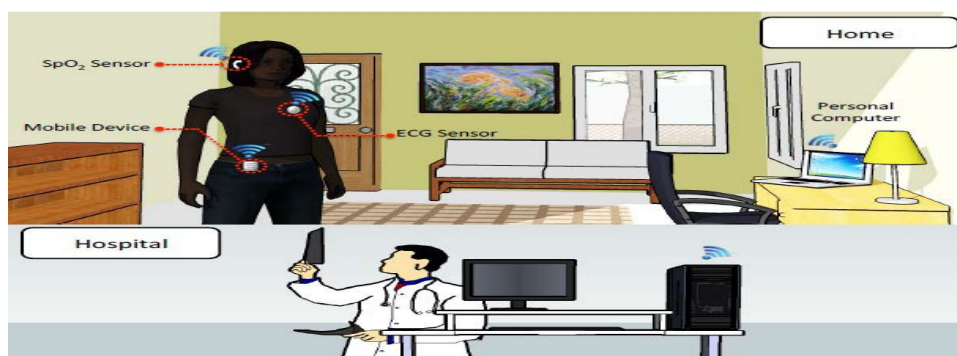
**Figure 1.7 :** Besoins typiques en puissance de certains dispositifs médicaux implantables [46].

### 1.5.1. Applications biomédicales :

Dans le domaine biomédical, les TEC et TEG sont explorés pour diverses applications, notamment les dispositifs autoalimentés et implantables :

#### 1.5.1.1. Application portable :

Ils sont utilisés dans les réseaux de capteurs sans fil (BSN) pour surveiller les patients hospitalisés, les maladies chroniques et les personnes âgées. Les TEG peuvent contribuer à augmenter la capacité de stockage d'énergie des BSN en exploitant les différences de température entre le corps et l'environnement.



**Figure 1.8 :** Une illustration de système de surveillance physiologique sans \_1 (BSN) [46].

### **1.5.1.2. Application implantable :**

Les TEG ont été utilisés en remplacement des batteries zinc-mercure dans les stimulateurs cardiaques, offrant une durée de vie plus longue. Cela a ouvert la voie à des appareils implantables durables sans les risques liés aux batteries traditionnelles. Il existe un potentiel pour les TEG à récupérer la chaleur du corps humain pour alimenter ces dispositifs implantables, offrant une alternative aux batteries au lithium à durée de vie limitée.

### **1.6. Les applications de la chaleur corporelle :**

TEG a été de grand intérêt pour alimenter diverses applications, notamment capteurs de surveillance de la santé portables tels que capteur d'électrocardiogramme [47], capteur de glucose [48], électronique-peau [49], capteur de pression [50] et capteurs de température [51], où, il peut servir d'extension d'une batterie ou de semelle source d'énergie pour les opérations à long terme.

### **1.7. Conclusion :**

Ce chapitre a été consacré à l'étude des généralités sur le générateur thermoélectrique. Cette source d'énergie thermique renouvelable présente une opportunité pour une production d'énergie gratuite et écologique à partir de la chaleur. L'optimisation des performances du TEG et l'amélioration de son e capacité sont basées sur la performance des matériaux thermoélectriques qui le constituent. Différents types de générateurs thermoélectriques existent à ce jour, comme les générateurs sous forme massive, ou sous forme de couches minces. Les générateurs thermoélectriques sont utilisés dans une large gamme d'applications, allant de la faible à la moyenne puissance, en raison de leur grande fiabilité, de leur petite taille, et de leur stabilité.

**References :**

- [1] Yang, Y., & Xie, Y. (2016). Triboelectric nanogenerators for flexible and wearable electronics. *Advanced Materials*, 28(22), 4480-4513.
- [2] Leonov, V. (2011). Thermoelectric energy harvesting of human body heat for wearable sensors. *IEEE Sensors Journal*, 11(3), 634-640.
- [3] Rowe, D. M. (2006). *CRC handbook of thermoelectrics*. CRC press.
- [4] T. Seebeck. *Proceedings of Prussian Academy of Sciences*, 1822. Pp. 265–373.
- [5] J. Peltier. *Ann. Chem.*, 1834. LVI, 371.
- [6] Lovell M. C., Avery A. J., Vernon M. W. (1981). *Physical properties of materials*, Van Nostrand Reinhold Company, University Press, Cambridge 1981.
- [7] von Lukowicz M, Abbe E, Schmiel T, Tajmar M. Thermoelectric generators on satellites—An approach for waste heat recovery in space. *Energies*. 2016; 9(7):1-14. DOI: 10.3390/en9070541
- [8] Diana Enescu (January 21st 2019). *Thermoelectric Energy Harvesting: Basic Principles and Applications*, *Green Energy Advances*, Diana Enescu, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.83495. Available from: <https://www.intechopen.com/chapters/65239>
- [9] Stark I, Stordeur M: New micro thermoelectric devices based on bismuth telluride-type thin solid films. In *Proceeding of the 18th Int. Conf. Thermoelectric*. Baltimore, MD, USA: 1999:465–472.
- [10] Disponible en ligne. [<http://www.poweredbythermolife.com>]
- [11] Phillips WB, Towe BC, Larson PJ: An ultrasonically-driven piezoelectric neural stimulator. In *Proceeding of the 25th IEEE Annual Int. Conf. of Eng, in Medi. and Biology Society (EMBS)*; 2. 2003:1983–1986
- [12] Tower BC, Larson PJ, Gulick DW: Wireless Ultrasound-Powered Biotelemetry for Implants. In *Proceeding of the 31st Annual International Conference of the IEEE (EMBS)*. Minneapolis, Minnesota, USA: 2009:5421–5424.



- [13] Culurciello E, Andreou AG: Capacitive inter-chip data and power transfer for 3- D VLSI. IEEE Journal and Magazine 2006, 53(12):1348–1352.
- [14] Finn PA, Asker C, Wan K, Bilotti E, Fenwick O and Nielsen CB (2021), Thermoelectric Materials: Current Status and Future Challenges. Front. Electron. Mater. 1:677845. doi: 10.3389/femat.2021.677845
- [15] Forman, C., Muritala, I. K., Pardemann, R., and Meyer, B. (2016). Estimating the Global Waste Heat Potential. Renew. Sust. Energ. Rev. 57, 1568–1579.
- [16] Harrop, P., and Das, R. (2020). Thermoelectric Energy Harvesting and Sensing 2020-2030 New Principles, New Applications, Forecasts. Available at: <https://www.idtechex.com/en/research-report/thermoelectric-energy-harvesting-and-sensing-2020-2030/699>.
- [17] Cowen, L. M., Atoyo, J., Carnie, M. J., Baran, D., and Schroeder, B. C. (2017). Review-Organic Materials for Thermoelectric Energy Generation. ECS J. Solid State. Sci. Technol. 6, N3080–N3088. doi: 10.1149/2.0121703jss
- [18] Li, D., Gong, Y., Chen, Y., Lin, J., Khan, Q., Zhang, Y., et al. (2020). Recent Progress of Two-Dimensional Thermoelectric Materials. Nano-micro Lett. 12, 36. doi:10.1007/s40820-020-0374-x
- [19] Statz, M., Schneider, S., Berger, F. J., Lai, L., Wood, W. A., Abdi-Jalebi, M., et al. (2020). Charge and Thermoelectric Transport in Polymer-Sorted Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Networks. ACS Nano 14, 15552–15565. doi:10.1021/acsnano.0c06181
- [20] Cho, C., Wallace, K. L., Tzeng, P., Hsu, J.-H., Yu, C., and Grunlan, J. C. (2016). Outstanding Low Temperature Thermoelectric Power Factor from Completely Organic Thin Films Enabled by Multidimensional Conjugated Nanomaterials. Adv. Energ. Mater. 6, 1502168. doi :10.1002/aenm.201502168
- [21] Liu, T., Zhao, X., Li, J., Liu, Z., Liscio, F., Milita, S., et al. (2019). Enhanced Control of Self-Doping in Halide Perovskites for Improved Thermoelectric Performance. Nat. Commun. 10, 5750. doi:10.1038/s41467-019-13773-3



- [22] Sun, L., Liao, B., Sheberla, D., Kraemer, D., Zhou, J., Stach, E. A., et al. (2017). A Microporous and Naturally Nanostructured Thermoelectric Metal-Organic Framework with Ultralow Thermal Conductivity. *Joule* 1, 168–177. doi: 10.1016/j.joule.2017.07.018
- [23] : Synthèses et caractérisations de matériaux thermoélectriques nanostructurés, Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à Centrale Supélec, 16 avril 2018
- [24] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Chao, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang et L. Chen. Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimising electrical and thermal transport. *Journal of American Chemical Society*, 2011, vol. 133, p. 7837-7846
- [25] A. Saramat, G. Svensson, A. E. Palmavist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G. K. Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan et G. D. Stucky. Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski grown clathrates Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>. *Journal of Applied Physics*, 2006, vol. 99, p. 023708
- [26] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis et M. G. Kanatzidis. Cubic AgPbmSbTe<sub>2+m</sub>: bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 2004, vol. 303, p. 818-821.
- [27] Lim WYS, Zhang D, Duran SSF, Tan XY, Tan CKI, Xu J and Suwardi A (2021) A Systematic Approach for Semiconductor Half-Heusler. *Front. Mater.* 8:745698. doi: 10.3389/fmats.2021.745698
- [28] Jia, N., Cao, J., Tan, X. Y., Dong, J., Liu, H., Tan, C. K. I., et al. (2021). Thermoelectric Materials and Transport Physics. *Mater. Today Phys.* 21, 100519. doi: 10.1016/j.mtphys.2021.100519
- [29] Zheng, Y., Slade, T. J., Hu, L., Tan, X. Y., Luo, Y., Luo, Z. Z., et al. (2021). Defect Engineering in Thermoelectric Materials: What Have We Learned. *Chem. Soc. Rev.* 50, 9022–9054.
- [30] Al Malki, M. M., Shi, X., Qiu, P., Snyder, G. J., and Dunand, D. C. (2021). Creep Behavior and post-creep Thermoelectric Performance of the N-type Skutterudite alloy Yb<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. *J. Materiomics* 7, 89–97. doi: 10.1016/j.jmat.2020.07.012

- [31] Zhu, H., Mao, J., Li, Y., Sun, J., Wang, Y., Zhu, Q., et al. (2019). Discovery of TaFeSb-Based Half-Heuslers with High Thermoelectric Performance. *Nat. Commun.* 10, 270. doi:10.1038/s41467-018-08223-5
- [32] Andrei V. Shevelkov, *Thermoelectrics for Power Generation - A Look at Trends in the Technology* (2016), DOI: 10.5772/62753..
- [33] M. H. Elsheikh, D. A. Shnawah, M. F. M. Sabri, S. B. M. Said, M. H. Hassan, M. B. A.Bashir, and M. Mohamad, \_A review on thermoelectric renewable energy : Principle parameters that affect their performance, \_ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30, pp. 337\_355, 2014. 12, 15
- [34] C. Knight, J. Davidson, and S. Behrens, \_Energy options for wireless sensor nodes, \_ *Sensors*, vol. 8, no. 12, pp. 8037\_8066, 2008.12
- [35] H. A. Sodano, G. E. Simmers, R. Dereux, and D. J. Inman, \_Recharging batteries using energy harvested from thermal gradients, \_ *Journal of Intelligent material systems and structures*, vol. 18, no. 1, pp. 3\_10, 2007. 12
- [36] A. Dewan, S. U. Ay, M. N. Karim, and H. Beyenal, \_Alternative power sources for remote sensors : A review, \_ *Journal of Power Sources*, vol. 245, pp. 129\_143, 2014.12
- [37] C. Knight and M. Collins, \_Results of a water based thermoelectric energy harvesting device for powering wireless sensor nodes, \_ *Proceedings of SPIE-Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems*, vol. 7288, p. 72880Y, 2009. 12
- [38] K. Sun, L. Ni, M. Chen, H. Wu, Y. Xing, and L. Rosendahl, \_Evaluation of high stepup power electronics stages in thermoelectric generator systems, \_ *Journal of Electronic Materials*, vol. 42, no. 7, p. 2157, 2013. 12
- [39] Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T., & O'Quinn, B. (2001). Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 413(6856), 597-602.

- [40] H. Bottner, \_Thermoelectric micro devices : current state, recent developments and future aspects for technological progress and applications,\_ in 21st IEEE International Conference on Thermoelectrics (ICT), pp. 511\_518, 2002. 18
- [41] H. Bottner, \_Micropelt miniaturized thermoelectric devices : small size, high cooling power densities, short response time,\_ in 24th IEEE International Conference on Thermoelectrics (ICT), pp. 1\_8, 2005. 18
- [42] H. Bottner, J. Nurnus, A. Schubert, and F. Volkert, \_New high density micro structured thermogenerators for stand alone sensor systems,\_ in 26th International Conference on Thermoelectrics (ICT), pp. 306\_309, 2007. 18
- [43] R. Monthéard, Récupération d'énergie aéroacoustique et thermique pour capteurs sans\_1 embarqués sur avion. PhD thesis, Toulouse, INSA, 2014. vii, 9, 10, 19
- [44] Kim, S. J., We, J. H., & Cho, B. J. (2014). A wearable thermoelectric generator fabricated on a glass fabric. *Energy & Environmental Science*, 7(6), 1959-1965.
- [45] Leonov, V. (2008). Thermoelectric energy harvesting of human body heat for wearable sensors. *IEEE Sensors Journal*, 8(1), 155-162.
- [46] A. Chen, Thermal energy harvesting with thermoelectrics for self-powered sensors:with applications to implantable medical devices, body sensor networks and aging in place. University of California, Berkeley, 2011. vii, 21, 22
- [47] C. S. Kim et al., "Self-powered wearable electrocardiography using a wearable thermoelectric power generator," *ACS Energy Letters*, vol. 3, no. 3, pp. 501-507, 2018.
- [48] J. Kim et al., "Self-charging wearables for continuous health monitoring," *Nano Energy*, vol. 79, p. 105419, 2021.
- [49] J. Yuan, R. Zhu, and G. Li, "Self-Powered Electronic Skin with Multisensory Functions Based on Thermoelectric Conversion," *Advanced Materials Technologies*, vol. 5, no. 9, p. 2000419, 2020.

[50] Y. Wang et al., "Self-powered wearable pressure sensing system for continuous healthcare monitoring enabled by flexible thin-film thermoelectric generator," *Nano Energy*, vol. 73, p. 104773, 2020.

[51] R. Feng, F. Tang, N. Zhang, and X. Wang, "Flexible, high-power density, wearable thermoelectric nanogenerator and self-powered temperature sensor," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 11, no. 42, pp. 38616-38624, 2019.

---

---

# *Chapitre 2*

*Formalisme Théorique sur les méthodes de  
calcul*

---

---

## 2.1. Introduction :

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs méthodes ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

## 2.2. L'équation de Schrödinger :

L'équation traditionnelle de la dynamique décrit le mouvement des objets solides. Cette équation approuvée sa validité à l'échelle macroscopique. Le défi consistait à la transformer pour qu'elle puisse s'appliquer à des particules se comportant comme des ondes, tout en conservant sa forme générale afin que le changement d'échelle puisse être transféré de la formulation ondulatoire à la formulation traditionnelle. Schrödinger a procédé par analogie. Soit  $p$  la quantité de mouvement de la particule. Le principe de dualité nous dit que la fréquence de l'onde associée à cette particule est liée à  $p$  par l'équation :

$$P = \frac{h\nu}{c} \quad (2.1)$$

L'équation générique décrivant une onde harmonique s'écrit :

$$\psi(r, t) = \psi e^{i(kr - \omega t)} \quad (2.2)$$

$k$  étant une quantité appelée nombre d'onde. Cette équation peut se réécrire de la manière suivante en introduisant la quantité  $\hbar k = p$ ,  $\hbar$  étant la *constante de Planck* :

$$\psi(r, t) = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(pr - Et)} \quad (2.3)$$

En dérivant cette équation par rapport au temps et à l'espace on voit que :

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{i}{\hbar}\mathbf{E}\psi(\mathbf{r}, t) \quad \text{et} \quad \nabla\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.4)$$

La généralisation de ces équations nous permet de définir l'énergie et la quantité de mouvement d'une onde sous la forme d'opérateurs mathématiques :

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \text{et} \quad \hat{P} = -i\hbar \nabla \quad (2.5)$$

L'équation de Schrödinger s'obtient en partant de l'équation de la conservation de l'énergie d'une particule :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

$m$  étant la masse de la particule et  $V_r$  un potentiel scalaire quelconque dans lequel évolue la particule. Si on remplace  $E$  et  $p$  par les opérateurs définis ci-dessus il vient :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.7)$$

On trouve souvent cette équation écrite sous la forme :

$$\hat{H}\psi = \hat{E}\psi \quad (2.8)$$

$\hat{H}$  (avec un accent circonflexe) étant l'**opérateur hamiltonien** défini comme suit[2] :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

### 2.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] est l'un des concepts de base sous-jacents à la description des états quantiques des molécules, cette approximation permet de séparer le mouvement des noyaux et le mouvement des électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer néglige le mouvement des noyaux atomiques lors de la description des électrons dans une molécule, la base physique de l'approximation de Born-Oppenheimer est le fait que la masse d'un noyau atomique dans une molécule est beaucoup plus grande que la masse d'un électron (plus de 1000 fois), en raison de cette différence, les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons, de plus en raison de leurs charges opposées, il existe une force d'attraction

mutuelle, agissant sur un noyau atomique et un électron, cette force provoque l'accélération des deux particules, puisque l'amplitude de l'accélération est inversement proportionnelle à la masse,  $a = f/m$ , l'accélération des électrons est grande et l'accélération des noyaux atomiques est petite, la différence est d'un facteur supérieur à 1000. Par conséquent, les électrons se déplacent et réagissent très rapidement aux forces, contrairement aux noyaux, vous pouvez imaginer courir une course de 100 mètres contre quelqu'un dont l'accélération est 1000 fois supérieure à la vôtre, cette personne pourrait littéralement tourner en rond autour de vous, une bonne approximation consiste donc à décrire les états électroniques d'une molécule en pensant que les noyaux ne bougent pas, c'est-à-dire qu'ils sont immobiles.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger après avoir fait l'approximation de Born-Oppenheimer, l'opérateur Hamiltonien est regroupé en trois termes :

$$H = T_E + V_{EE} + V_{EN} \quad (2.10)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|R_i - R_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|R_i - R_\alpha|} \right] \Psi = E \Psi \quad (2.11)$$

$E$  représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Bon nombre des problèmes les plus importants que vous souhaitez résoudre en mécanique quantique concernent tous les atomes et/ou les molécules, ces problèmes impliquent un certain nombre d'électrons autour d'un certain nombre de noyaux atomiques malheureusement, une solution quantique complète d'un tel système de toute taille non triviale est très difficile, cependant des approximations peuvent être faites, la véritable compétence que vous devez maîtriser est de résoudre la fonction d'onde pour les électrons compte tenu des positions des noyaux, mais même compte tenu des positions des noyaux, une solution par force brute pour tout nombre non trivial d'électrons s'avère extrêmement laborieuse.

La méthode pour trouver les meilleures fonctions d'onde à un électron possible qui a été publiée par Douglas Hartree en 1928 [4], et améliorée deux ans plus tard par Vladimir Fock [5], pour que l'équation de Schrödinger soit résoluble analytiquement, les variables doivent être séparables, les variables qui sont les coordonnées des électrons, pour séparer les variables de manière à conserver les informations sur les interactions électron-électron, le terme électron-électron doit être approximé afin qu'il ne dépende que des coordonnées d'un électron, un tel hamiltonien approximatif peut rendre compte de l'interaction des électrons de manière moyenne, les fonctions



propres exactes à un électron de cet hamiltonien approximatif peuvent alors être trouvées en résolvant l'équation de Schrödinger (2.11).

#### 2.4. Approximation de Hartree et correction de Hartree-Fock :

La méthode de Hartree-Fock est une approche pour résoudre l'équation de Schrödinger d'un système quantique à N particules en utilisant le principe de variation. Elle représente la fonction d'onde approximative sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\xi_1) & \phi_2(\xi_1) & \dots & \phi_N(\xi_1) \\ \phi_1(\xi_2) & \phi_2(\xi_2) & \dots & \phi_N(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\xi_N) & \phi_2(\xi_N) & \dots & \phi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

Les spinorbitales  $\phi_i(\xi_i)$  sont les solutions des équations de Hartree-Fock, sont déterminées à l'opérateur de Fock :

$$\hat{F} \phi_i(\xi_i) = \epsilon_i \phi_i(\xi_i) \quad (2.13)$$

Où  $\hat{F}$  est l'opérateur de Fock. Dans le contexte des atomes et des molécules,

L'opérateur de Fock comprend plusieurs termes :

$$\hat{F} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + \hat{V}_{eN}(r_i) + \sum_j \hat{J}_j - \hat{K}_j \quad (2.14)$$

Y compris  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2$  l'énergie cinétique, le potentiel électrostatique et des termes de correction dus à l'interaction entre les électrons.

$$\hat{J}_j = \int \phi_j^*(\xi_2) \frac{1}{|r_2 - r_1|} \phi_j(\xi_2) d\xi_2 \quad (2.15)$$

$$\hat{K}_j \phi_i(\xi_1) = \int \phi_j^*(\xi_2) \frac{1}{|r_2 - r_1|} \phi_i(\xi_2) \phi_j(\xi_1) d\xi_2 \quad (2.16)$$

La méthode de Hartree-Fock est une approximation de champ moyen qui dépend de manière itérative des solutions des spins orbitaux.

Le théorème de Koopmans lie les valeurs propres de l'opérateur de Fock aux énergies d'ionisation.

$$P_i = \epsilon_i \quad (2.17)$$

Les fonctions d'onde Hartree-Fock satisfont aux théorèmes d'Hellmann-Feynman et du viriel. Cette méthode trouve des applications dans divers domaines, y compris la physique nucléaire [6].

### 2.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a émergé au début de la mécanique quantique, avec les travaux pionniers de Thomas et Fermi. Ils ont proposé l'utilisation de la densité électronique plutôt que de la fonction d'onde, comme dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock, pour exprimer l'énergie totale d'un système. Cependant, leurs résultats étaient moins précis en raison de l'absence du terme d'échange-corrélation. En 1930, Dirac a introduit un terme de correction basé sur l'énergie d'échange des électrons dans un gaz homogène pour améliorer la fonctionnelle de Thomas-Fermi. Malgré cela, une correction supplémentaire pour représenter les effets de corrélation électronique était nécessaire. Wigner a proposé un terme d'énergie de corrélation en 1938. Bien que le modèle de Thomas-Fermi soit un premier pas vers une approche simplifiée remplaçant le calcul complexe de la fonction d'onde par celui de la densité électronique, il présente des limitations, notamment pour les phases condensées, où l'énergie totale est sous-estimée et le profil de densité diverge près du noyau [7].

#### 2.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La théorie de la DFT est une reformulation du problème quantique à N corps qui, comme son nom l'indique, repose sur l'utilisation exclusive de la densité électronique comme fonction fondamentale, contrairement à la méthode de Hartree et Hartree-Fock qui utilise la fonction d'onde. Le principe de base de la DFT consiste à substituer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique pour les calculs. Cette approche repose sur les théorèmes de P. Hohenberg et W.Kohn[8]. Selon le premier théorème de Hohenberg-Kohn, l'équation de Schrödinger est reformulée en termes de densité électronique plutôt que de fonctions d'onde. Ce théorème établit que pour un potentiel externe donné  $V_{\text{ext}}(r)$ , l'énergie totale  $E$  du système à  $N$  électrons dans son état fondamental est une fonction unique, de la densité électronique  $P(r)$  de l'état du solide et peut être écrite sous la forme :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r)V_{\text{ext}}(r)d^3r \quad (2.18)$$

$F(P)$  est une fonction universelle de la densité électronique  $P$ .

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie  $E(\rho)$ , et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.19)$$

Étant donné que l'énergie fondamentale du système dépend uniquement de sa densité électronique, il est possible d'exprimer l'énergie sous forme d'une fonctionnelle de la densité. Le minimum de cette fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental du système. Ainsi, en minimisant l'énergie du système par rapport à sa densité, on peut déterminer à la fois l'énergie et la densité de l'état fondamental. Cependant, malgré les efforts déployés pour évaluer cette fonctionnelle, il est important de souligner qu'aucune fonctionnelle exacte n'a encore été identifiée [8].

### 2.5.2. Les équations de Kohn et Sham :

En 1965 Kohn et Sham (KS) [9] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$  et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$ . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (2.20)$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction,  $E_H[\rho(\vec{r})]$  désigne le terme de Hartree des électrons,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right)\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (2.21)$$

Où le potentiel effectif est défini par :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.22)$$

Avec  $V_H[\rho(r)]$  est le potentiel de Hartree des électrons défini par :

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (2.23)$$

$V_{xc}[\rho(r)]$  est le potentiel d'échange et de corrélation.

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.24)$$

$\varphi_i(r)$  sont les états d'une seule particule et la densité électronique  $\rho(r)$  est donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (2.25)$$

### 2.5.3. Fonction de corrélation d'échange :

Les équations précédentes fournissent une méthode théoriquement exacte pour trouver l'énergie de l'état fondamental d'un système en interaction à condition que la forme de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$  soit connue, malheureusement la forme de  $E_{xc}$  est en général inconnue et sa valeur exacte n'a été calculée que pour quelques systèmes très simples. Dans la structure électronique, le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation repose sur certain nombre d'approximations. Cette énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  est alors calculée à l'aide de fonctionnelles et généralement séparé en deux terme distincts, l'un d'échange  $E_x$  et l'autre corrélation  $E_c$  :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (2.26)$$

#### 2.5.3.1. L'Approximation de la densité locale (LDA) :

La fonctionnelle la plus ancienne, la plus simple et probablement la plus importante est l'approximation de la densité locale (LDA)[10], qui a été proposée par Hohenberg et Kohn dans leur article DFT original [8]. La LDA consiste à approximer localement l'énergie d'échange et de corrélation d'un système par l'énergie d'échange-corrélation associée à un gaz d'électrons homogène de même densité. Le gaz homogène est le seul système pour lequel la forme de l'énergie d'échange et de corrélation est connue avec précision. La LDA ne dépend que de la densité locale et l'énergie totale s'écrit généralement comme suit :

$$E_{sc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (2.27)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de  $\varepsilon_{xc}$  est purement locale, cette énergie est divisée en :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.28)$$

Ou  $\varepsilon_x(\rho)$  est l'énergie d'échange, et  $\varepsilon_c(\rho)$  est l'énergie de corrélation. Le principal avantage de la LDA par rapport à des méthodes telles que Hartree-Fock est que la LDA fonctionne bien (les effets de corrélation sont bien pris en compte), de nombreuses propriétés physiques expérimentalement pertinentes peuvent être déterminées avec un niveau de précision utile, des difficultés surgissent lorsqu'il n'est pas clair si la LDA est applicable. Par exemple, bien que le LDA fonctionne bien dans les semi-conducteurs en vrac, il n'est pas immédiatement clair dans quelle mesure il fonctionne sur les surfaces de ces matériaux.

### 2.5.3.2. L'approximation de gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  mais aussi de son gradient  $|\nabla\rho(r)|$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \varepsilon[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \quad (2.29)$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [11,12].

### 2.5.3.3. L'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) :

Le produit de l'énergie d'échange par électron, généralement dans l'approximation LSDA [13] (l'approximation LDA traitée en tant que spin-DFT) et d'un facteur  $F_X$  dépendant du gradient réduit de la densité, est appelé fonctionnelle d'échange GGA.

$$E_X^{GGA}[p] = \int_{\Omega} p(r) \varepsilon_x[p] f_X(s) dr \quad (2.30)$$

L'énergie d'échange d'un électron est  $\varepsilon_x[p]$  et lorsque le gradient diminue, il est écrit :

$$S[p] = \frac{|\nabla p(r)|}{|2k_F(r)p(r)|} \quad (2.31)$$

Le vecteur d'onde de fermi est  $k_f$  :

$$k_f(r) = [3\pi^2 p(r)]^{\frac{1}{3}} \quad (2.32)$$

#### 2.5.3.4. L'approximation du gradient généralisé de Perdew,Burke et Ernzerhof pour les solides (GGA-PBE) :

L'importance de la séparation des énergies dans les molécules et de l'énergie cohérente dans les solides pour permettre un échange atomique précis des énergies a été observée par Perdew [14,15] et ses collègues. Toute fonctionnelle de densité en théorie de la densité doit réduire le gradient d'expansion des densités qui varie lentement, ce qui s'applique aux solides et à leurs surfaces. Par conséquent, une approche fonctionnelle modifiée des paramètres de la maille doit être appliquée, en particulier pour les solides. Cela implique le gradient d'expansion pour l'échange sur divers gradients de densité, contrairement aux suggestions précédentes.

La restauration du gradient d'expansion d'échange nécessite une modification complémentaire pour la corrélation. En tant qu'alternative, la fonctionnelle GGaPBEsol maintient la forme de GGA-PBE, mais modifie les paramètres d'échange et de corrélation pour conserver de nombreuses conditions exactes satisfaites par la PBE. De plus, elle récupère le gradient d'expansion d'échange pour une large gamme de gradients de densité. Le facteur  $\mu$  est réduit à la valeur  $\mu_{ge} = 0.123457$ , appropriée pour le gradient d'expansion [16] du second ordre pour l'échange dans le gaz d'électrons faiblement inhomogène.

La fonctionnelle de corrélation GGA qui récupère la limite uniforme du gaz est définie par l'équation :

$$E_C^{GGA}[p] = \int_C P^2 \otimes \{ \varepsilon_c[p(r)] + \beta t^2 (sr) + \dots \} \quad (2.33)$$

Où  $\beta$  est un coefficient, et  $t$  est le gradient réduit de la densité de corrélation approprié défini par

$$t = \frac{|\nabla P|}{2K_{TFP}} \quad (2.34)$$

Avec :

$$k_{TF} = \sqrt{4k_F/\pi} \quad (2.35)$$

Une satisfaction exacte des études de Perdew [14] et al. Donnerait  $\beta = 0,0375$ , mais une valeur de compromis sera choisie pour satisfaire d'autres contraintes pertinentes pour les applications de l'état solide [17].

### 2.5.3.5. Approximation de Tran et Blaha modifiée de Beck et Johnson(TB-mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange proposée initialement par Becke et Johnson [18], modifié mbj ou aussi potentiel TB : Tran-Blaha, cette nouvelle a été récemment publiée par Tran et Blaha, il s'agit du potentiel mbj « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha). L'introduction du potentiel d'échange et de corrélation de semi-locale de de Becke-Johnson (mBJ) et sa nouvelle forme modifiée pour Tran et Blaha (TB-mBJ) donne des bons résultats pour les valeurs du gap énergétiques des semi-conducteur et les isolants. Tran et Blaha présentent de manière succincte en 2009 une nouvelle mise au point de la densité fonctionnelle, cette fonctionnelle a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides), donnant ainsi des largeurs de bande avec une très grande précision.

Les auteurs proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson sous la forme :

$$v_{x,\sigma}^{MBJ}(r) = c v_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (3.36)$$

Où  $\rho_{\sigma}(r)$  est la densité électronique :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (3.37)$$

Et  $t_{\sigma}(r)$  est la densité d'énergie cinétique :

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma} \quad (3.38)$$

$v_{x,\sigma}^{BR}(r)$  Est le potentiel de Becke-Roussel [19] donné par l'expression :

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_{\sigma}(r)} (1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)}) \quad (3.39)$$

$x_{\sigma}(r)$  dans l'équation (3.31) est déterminée à partir de l'équation impliquant les termes  $\rho_{\sigma}$ ,  $\nabla \rho_{\sigma}$ ,  $\nabla^2 \rho_{\sigma}$ ,  $t_{\sigma}$ , et  $b_{\sigma}$  calculée à partir de :

$$b_{\sigma} = \left[ \frac{x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}}}{8\pi \rho_{\sigma}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.40)$$

## 2.6. Laméthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

### 2.6.1. Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linearisées (LAPW: LinearizedAugmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

L'énergie  $E_l$  est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in II \end{cases} \dots \dots (3.41)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[ \epsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\epsilon, r) = 0 \dots \dots (3.42)$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left( -\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) \frac{d^2}{dr^2} + r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \dots \dots (3.43)$$

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$ , ils sont de la même nature que  $A_{lm}$

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U(r) = U_l(\epsilon_l, r) + (\epsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\epsilon - E_l)^2) \dots \dots (3.44)$$

Avec :  $O((\epsilon - E_l)^2)$  Représente l'erreur quadratique énergétique.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.



### 2.7. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons examiné la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique de la matière. Bien que la DFT soit essentielle pour déterminer l'énergie d'échange et de corrélation, cette quantité reste imprécise, nécessitant ainsi des méthodes complémentaires pour améliorer cette précision. Au cours de la dernière décennie, la DFT s'est imposée comme une méthode potentiellement capable de fournir des résultats très précis à un coût relativement faible. Cependant, des approximations sont nécessaires pour mettre en œuvre cette théorie, ce qui entraîne une précision variable. Il est donc crucial de mener des études d'étalonnage pour établir la précision probable dans une classe donnée de systèmes.

Pour étudier les matériaux à l'échelle atomique, on part souvent d'un cristal idéal et on calcule sa structure électronique en utilisant la DFT. Cela permet un traitement quantique de la physique, mettant en évidence des propriétés telles que la stabilité relative, la relaxation des atomes, les transitions de phase, ainsi que les comportements électrique, mécanique, optique ou magnétique, entre autres. Pour résoudre les équations de la DFT, plusieurs méthodes ont été développées.

Parmi elles, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées est l'une des plus précises. Elle est intégrée dans le code informatique WIEN2k, désormais utilisé mondialement pour analyser les propriétés des cristaux à l'échelle atomique et explorer les diverses propriétés physiques de la matière.

### References:

- [1] W. K. P. Hohenberg, Phys. Rev, p. 136. 864, 1969
- [2] Feynman, R. P. (1939). Forces in Molecules. Physical Review, 56(4), 340-343. [3] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” Annalen der Physik, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [4] D. R. Hartree, Proc. R. Soc. London A113, 621 (1928).
- [5] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).
- [6] Feynman, R. P. (1939). Forces in Molecules. Physical Review, 56(4), 340-343.
- [7] BOUHLALA, Aicha. Investigation des propriétés physiques de l’oxyde de cérium dopé par des métaux de transition via la méthode ab-initio FP-LAPW. 2024. Thèse de doctorat.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 867 (1964)
- [9] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [10] L. Sham and W. Kohn, « One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas, » Physical review, vol. 145, p. 561, 1966.
- [11] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [12] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [13] A. D. Becke, “Density functional calculations of molecular bond energies,” The Journal of Chemical Physics, vol. 84, no. 8, pp. 4524–4529, 1986. :GGA PBE
- [14] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, « Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, » Physical Review B, vol. 46, p. 6671, 1992.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, « Generalized gradient approximation made simple, » Physical Review Letters, vol. 77, p. 3865, 1996
- [16] E. H. Lieb and S. Oxford, « Improved lower bound on the indirect Coulomb energy, » International journal of quantum chemistry, vol. 19, pp. 427-439, 1981.
- [17] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces,” Phys. Rev. Lett., vol. 100, p. 136406, Apr 2008

[18] A. D. Becke and E. R. Johnson, « A simple effective potential for exchange, » ed : American Institute of Physics, 2006.

[19] A. D. Becke and M. R. Roussel, “Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model,” Phys. Rev. A, vol. 39, pp. 3761–3767, Apr 1989.

---

# *Chapitre 3*

*Résultats et discussions*

---

### 3.1. Introduction :

L'introduction de cette étude met en avant l'importance de l'étude des propriétés thermoélectriques du matériau ZrRhBi. Elle explique que les matériaux thermoélectriques sont des matériaux qui peuvent convertir directement l'énergie thermique en énergie électrique et vice versa, offrant ainsi la possibilité de récupérer de l'énergie perdue sous forme de chaleur. L'étude vise à étudier les propriétés thermoélectriques spécifiques du matériau ZrRhBi et à comprendre comment elles peuvent être influencées par différents facteurs tels que la composition, la température et la pression. Cette étude fournira des informations pertinentes pour le développement de nouvelles applications utilisant ces matériaux et soulignera également les limitations et les défis potentiels de leur utilisation [1].

### 3.2. Détails de calculs :

#### 3.2.1. Méthode de calculs :

Le calcul a été effectué dans ce mémoire en utilisant le code Wien2k [2], qui représente une application de la méthode FP-LAPW dans le contexte de la DFT [3]. Des calculs semi relativistes ont été réalisés (l'effet de spin-orbite est ignoré). On utilise l'approximation GGA paramétrée par Perdew-Burke-Ernzerhof pour les solides (PBEsol) [4] afin d'étudier le potentiel d'échange et de corrélation. Les programmes d'initialisation sont une série de programmes qui créent des fichiers d'entrées afin de déterminer une densité de départ pour déterminer le potentiel, ce qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Ensuite, on obtient une nouvelle densité en utilisant les fonctions propres calculées.

#### 3.2.2. Tests de convergence :

Avant d'entamer de longs calculs, il est essentiel d'améliorer les paramètres d'entrée qui régissent la densité initiale de calcul. En règle générale, il faut faire deux modifications :

- Le choix de l'énergie de coupure permet de mesurer la taille de la base (nombre d'ondes planes) afin d'obtenir une approximation précise des fonctions propres.

- Évaluer la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin en définissant le nombre d'échantillons, afin de déterminer les conditions de calcul :  $RMT \cdot KMAX$  (RMT représente le rayon minimum des sphères muffin-tin et KMAX représente le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque), ainsi que le nombre de points  $k$  qui garantissent la convergence de l'énergie

totale Etot, le module de compression B et le paramètre de maille a0 du système avec la meilleure précision possible.

### 3.2.3. Paramètres de calculs :

La structure cristalline du composé ZrRhBi est une pérovskite dont le groupe de symétrie spatiale est F-43m. La configuration atomique de l'atome Bi est (0, 0,0), celle de l'atome Rh est (0,25, 0.25, 0.25) et celle de l'atome Zr est (0.5, 0.5, 0.5). Les rayons RMT (le rayon le plus petit des sphères muffin-tin.) de 2,5 ua, 2.18 ua et 2.38 ua ont été utilisés respectivement pour les atomes Zr, Rh et Bi. Selon les tests de convergence, on sélectionne les RMT\*KMAX à 8.0 pour tous les composés, tandis que les k points des composés sont sélectionnés à 4000 pour obtenir l'échantillonnage de la zone de Brillouin. Le test de convergence a une limite de  $10^{-5}$  Rydberg.

### 3.3. Propriétés structurales :

Comme mentionné précédemment dans le code wien2k, nous commençons par la création du fichier (strict) en utilisant les données intrinsèques des éléments (méthode ab-initio) qui forment la maille élémentaire du matériau, ainsi que les données structurales (positions atomiques, groupe de symétrie spatiale, rayon muffin-tin de chaque atome et paramètres du réseau). Une fois que nous avons défini la structure, nous passons à l'étape d'initiation du calcul. Il est nécessaire de vérifier les éléments suivants : le chevauchement entre les atomes, la symétrie, l'énergie de séparation entre les états du cœur et les états de valence, ainsi que la détermination de RMT\*KMAX, du nombre de points k et du type de potentiel d'échange corrélation. Une fois que l'initialisation est terminée, nous passons à l'optimisation de l'énergie totale en fonction de la quantité. Ensuite, les points Etot (V) calculés sont ajustés par rapport à l'équation d'état de Murnaghan [5] pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre : le paramètre du réseau a0, le module de compression B0 (Bulkmodulus) et sa dérivée  $eB'_0$

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (3.1)$$

$E_0$  : L'énergie d'équilibre.

$V_0$  : Volume d'équilibre.

B : Module de compression d'équilibre.

$B'$  : Dérivée du module de compression par rapport à la pression à l'équilibre.

Le module de compression est évalué au minimum de la courbe  $E(v)$  par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \dots (3.2)$$

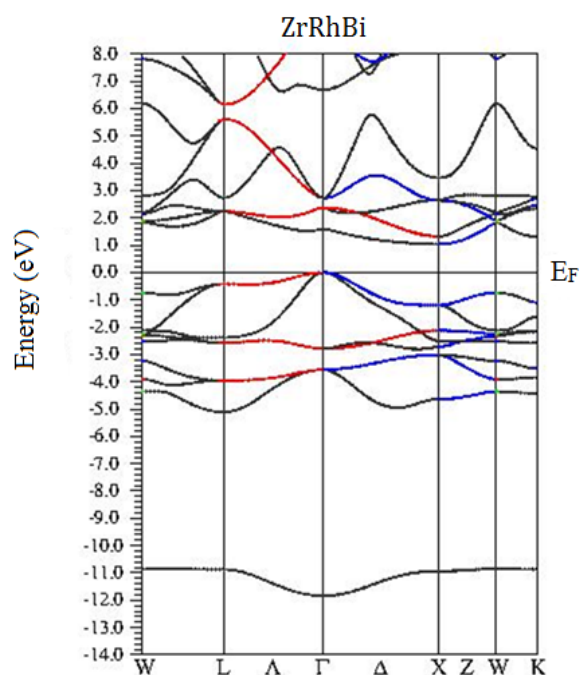
Dans le Tableau (3.1) Nous avons inséré les grandeurs à l'équilibre ( $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B_0$  et  $B'$ ) calculées, nous avons aussi inclus les valeurs théoriques et expérimentales quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison. Nous remarquons que Le paramètre de maille prédit de 6.365 Å est en parfaite accord avec la valeur expérimentale mesurée montrant ainsi les très bonnes performances de GGA-PBEsol.

		ZrRhBi
A (Å)	Travail présent	6.366
	Expérimental [6]	6.381
	Autres travaux théoriques [6]	6.462
B (GPa)	Travail present	135.52
B'	Travail présent	4.8769
$E_0$	Travail présent	-59912.02
$V_0$	Travail présent	64.512

**Tableau 3.1 :** Paramètres de maille calculés (a) en (Å), le volume V en (Å<sup>3</sup>), B<sub>0</sub> le module de compressibilité (en GPa) et sa dérivé B' et l'énergie d'équilibre en Ry.

### 3.3.1. Structures de bande :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde ces bandes sont donc représentées dans un espace réciproque et pour simplifier, seules les directions entre les points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs, le spectre est caractérisé par la présence de trois bandes : la bande de valence, la bande interdite ou le gap et la bande de conduction, de l'énergie la plus basse vers les énergies supérieures, respectivement.



**Figure 3.1:** Structure de bande du ZrRhBi.

Le composé ZrRhBi est un semi-conducteur à gap indirecte ( $X \rightarrow \Gamma = 1.03$  eV) moins que le résultat expérimental par Romain Gautier et al [6] à cause de la GGA qui sous-estime le gap. Pour la structure de bandes du composé, dans la figure (3.2) on remarque l'existence de bandes plates entre les directions  $\Gamma$  et L qui implique l'existence de bonnes performances thermoélectriques pour ce composé. Tous résultats prédits pour le gap sont illustrés sur le tableau

Phase	Type du gap	Points de Symétries	Gap (eV)	Autres travaux (eV)
	Gap Direct	$w \rightarrow w$	2.56	1.59[6]
		$L \rightarrow L$	2.65	
		$K \rightarrow K$	2.40	
		$\Gamma \rightarrow \Gamma$	1.56	
		$X \rightarrow X$	2.20	
	Gap Indirect	$X \rightarrow \Gamma$	1.03	1.28[6]
		$L \rightarrow \Gamma$	2.23	

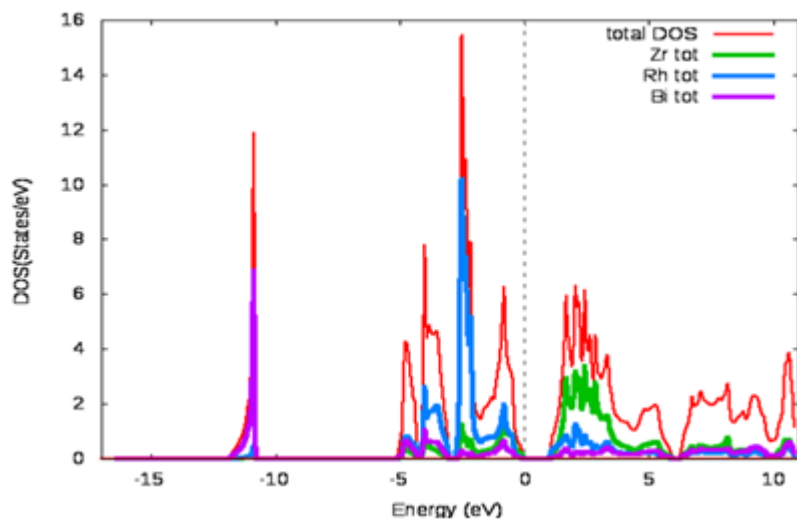
**Tableau 3.2 :** Energies de band interdite (eV) aux points haute symétrie pour ZrRhBi

### 3.3.2. Densités d'états :

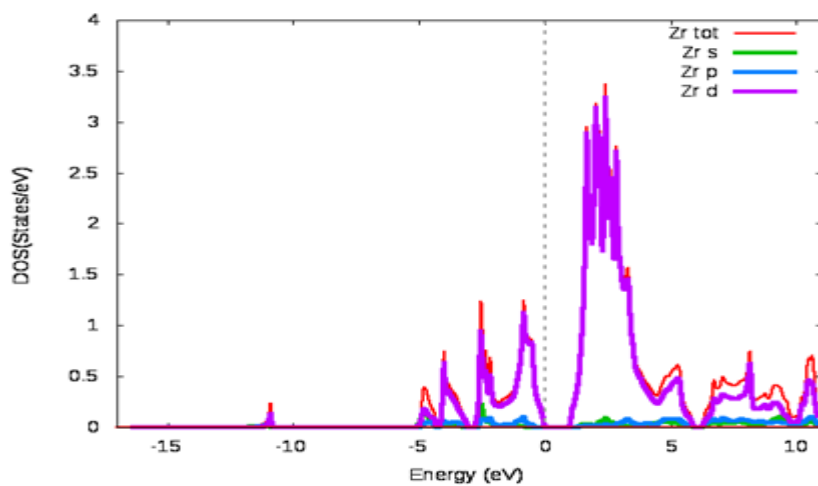
La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre les états électroniques dans le matériau et leur influence sur ses propriétés physiques. La majeure partie des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau



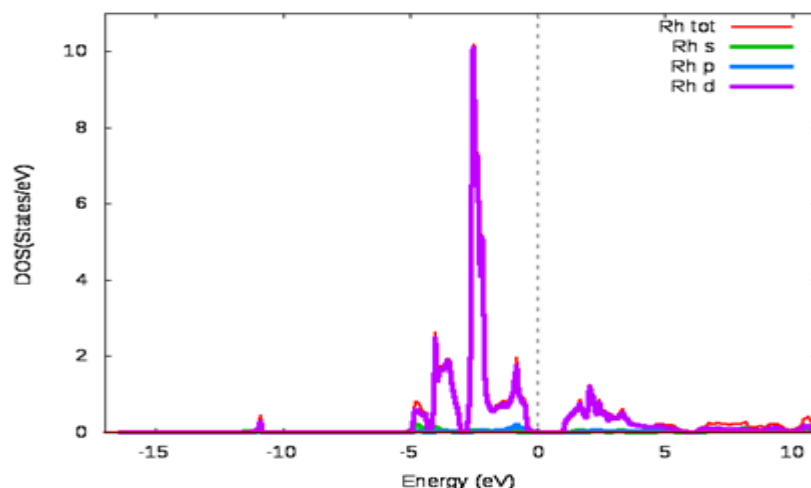
(calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.



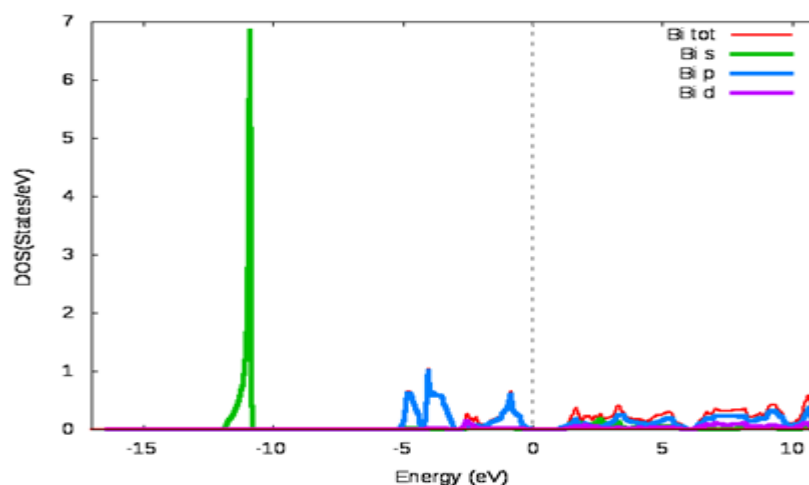
**Figure 3.2 :** Densités d'états totales du ZrRhBi.



**Figure 3.3 :** Densités d'états totales et partielles de l'atome Zr du ZrRhBi.



**Figure 3.4 :** Densités d'états totales et partielles de l'atome Rh du ZrRhBi.



**Figure 3.5 :** Densités d'états totales et partielles de l'atome Bi du ZrRhBi.

En examinant les courbes des densités d'états partielles d'un matériau, il est possible de déterminer les états électroniques qui contribuent aux différents pics et sous-bandes de la densité d'états totale de ce matériau. D'après ces Figures, il est évident qu'il existe trois régions différentes séparées par les espaces vides pour le composé ZrRhBi. La première région se trouve aux environs de  $[-13,00 \text{ eV}, -12.1 \text{ eV}]$ , elle est entièrement constituée des états de l'atome Bi. La région située entre  $[-5.00 \text{ eV}, 0 \text{ eV}]$  est principalement occupée par les états d de l'atome Rh. La bande de conduction finale  $[0 \text{ eV}, 10 \text{ eV}]$  est principalement composée d'états majoritaires d de l'atome Zr et d'états minoritaires p du Bi et d de l'atome Rh.

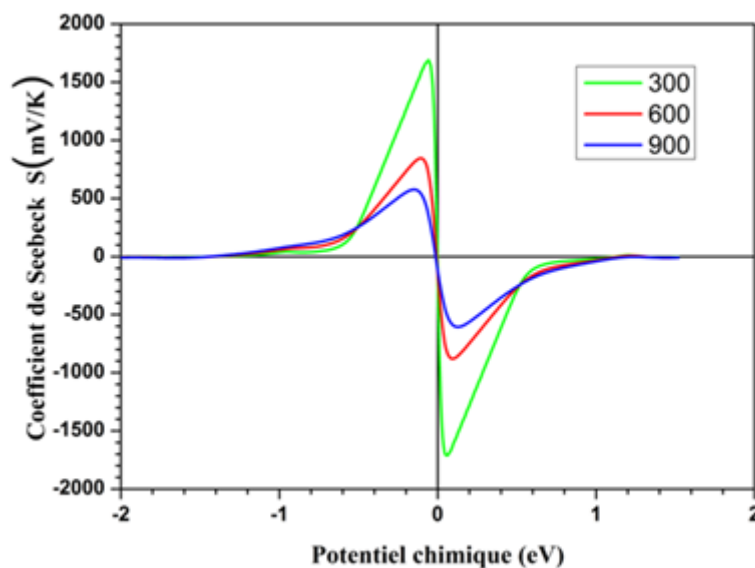
### 3.4. Propriétés thermoélectriques :

#### 3.4.1. Coefficient de Seebeck :

On peut observer un effet Seebeck entre deux conducteurs chimiques ou des semi-conducteurs en contact avec des températures différentes, où les électrons circulent du milieu chaud vers la zone de température inférieure. La force thermo électromotrice produite par ce déplacement électronique varie en fonction de la composition chimique des matériaux et de la différence de température entre les deux jonctions. Il est indispensable d'avoir un coefficient de Seebeck élevé pour un dispositif thermoélectrique de qualité.

Les courbes de coefficients de Seebeck du composé ZrRhBi à 300 K, 600 K et 900 K sont représentées dans la figure 3.6, en fonction du potentiel chimique  $\mu$  (eV). Il est évident que, pour le composé pur,  $\mu = 0$  c'est-à-dire que les valeurs du coefficient Seebeck  $S$  sont toutes égales à 0  $\mu\text{VK}^{-1}$ . Cela implique que cette substance n'est ni du type p, ni du type n. Les structures de bande des composés indiquent que le coefficient de Seebeck est positif en raison de l'existence d'une bande de valence à plat le long de la direction  $\Gamma$ -L. On obtient des pics entre les potentiels chimiques de -1,40 et 1,12 (eV), tandis qu'à l'extérieur de cette plage, la courbe tend rapidement vers le zéro.

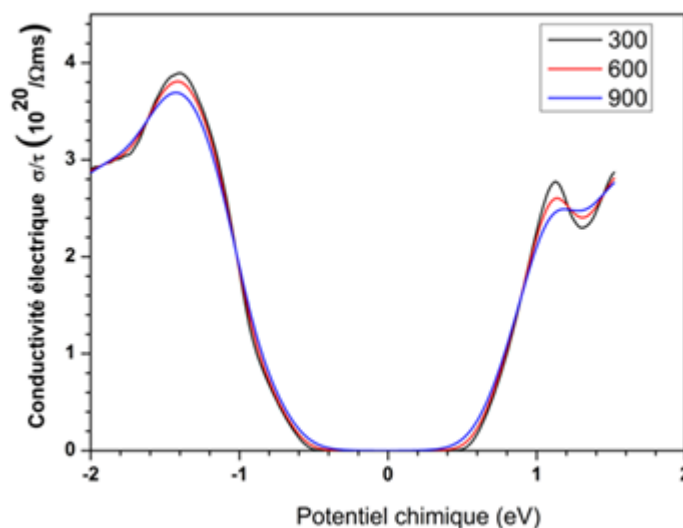
Il est évident que le coefficient Seebeck maximal pour le matériau est fixé à 300 K. Les valeurs maximales des coefficients de Seebeck sont de  $1690\mu\text{V K}^{-1}$  pour le ZrRhBi de type p et de  $1710\mu\text{V K}^{-1}$  pour le ZrRhBi de type n à température ambiante, ce qui démontre les excellentes performances thermoélectriques de ce matériau. Ces figures montrent également que la valeur maximale de  $S$  diminue avec l'augmentation de la température. Cela donne à penser que le comportement thermoélectrique sera bon pour le dopage de type p ainsi que dopage de type n dans ce composé



**Figure 3.6 :** Coefficient de Seebeck  $\mu\text{V K}^{-1}$  en fonction du potentiel chimique du composé ZrRhBi pour les températures 300, 600, 900 K.

### 3.4.2. Conductivité électrique :

La conductivité électrique est due à la circulation des porteurs de charges libres dans un matériau à cause de la chaleur. Une conductivité électrique élevée favorise un matériau thermoélectrique de qualité, ce qui permet de réduire l'effet de chauffage de Joule [7].



**Figure 3.7 :** Conductivité électrique  $(\sigma/\tau)$   $10^{20} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$  en fonction du potentiel chimique ( $\mu$ ) à différentes températures (300, 600 et 900 K) pour le ZrRhBi

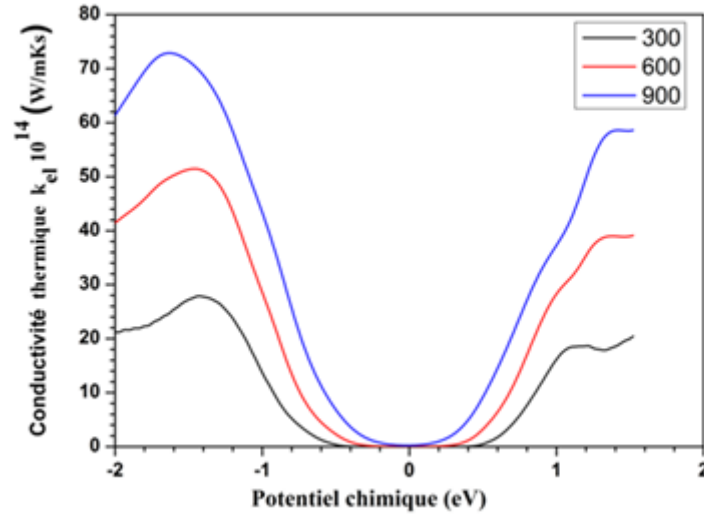
Les parcelles de conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ )  $10^{20} \Omega^{-1} m^{-1} s^{-1}$  sont représentées dans la figure 3.7 en fonction du potentiel chimique ( $\mu$ ) à différentes températures (300, 600 et 900 K) pour le ZrRhBi. Le comportement du matériau aux températures données est à peu près identique et  $\sigma/\tau$  augmente de la même façon avec  $\mu$  pour toutes les valeurs de température.

La concentration croissante des porteurs entraîne une augmentation du potentiel chimique  $\mu$ , ce qui entraîne une conductivité élevée. Pour les valeurs négatives de  $\mu$ , la conductivité électrique est légèrement supérieure à celle des valeurs positives de  $\mu$ . Cela signifie que le composé avec le dopage positif a une conductivité supérieure à celle du composé dopé de type négatif.

D'après la figure, il est évident que la conductivité électrique est nulle pour les deux types p et n entre -0,55  $\mu$  (eV) et 0,5  $\mu$  (eV). En plus de ces éléments, la conductivité électrique augmente et ce composé offrira les propriétés thermoélectriques les plus avantageuses. Enfin, la conductivité électrique maximale obtenue est de  $3,89 \times 10^{20} \Omega^{-1} m^{-1} s^{-1}$  à -1,40  $\mu$  (eV), -1,45  $\mu$  (eV).

### 3.4.3. Conductivité thermique ;

La conductivité thermique est l'aptitude d'un matériau à transmettre la chaleur, cette conduction de chaleur est principalement causée par les électrons et les vibrations du réseau sous l'influence de la chaleur. Il est essentiel que le gradient de température soit constant afin d'obtenir un dispositif thermoélectrique de qualité, ce qui requiert une conductivité thermique réduite. En fonction du potentiel chimique  $\mu$ , la figure 3.8 représente la conductivité thermique ( $K_{el}/\tau$ ) de  $10^{14} W K^{-1} m^{-1} s^{-1}$  du ZrRhBi à des températures telles que 300 K, 600 K et 900 K. Ces graphiques montrent aussi que le coefficient  $k_{el}/\tau$  augmente avec  $\mu$  pour toutes les températures. D'après les figures, il est évident que la conductivité thermique est nulle entre -0,45 et une valeur de 0,50  $\mu$  (eV) pour toutes les températures. Ce sont les endroits où ces matériaux peuvent fournir un système thermoélectrique de haute qualité. Par ailleurs, à l'extérieur de ces zones, la conductivité thermique augmente. Cependant, ces valeurs sont plus élevées dans le matériau type p que dans le matériau type n. Cela implique que le composé dopé présentera des valeurs de conductivité thermique plus faibles, mais cela sera également influencé par les valeurs de conductivité électrique. Les valeurs maximales pour ZrRhBi type p sont de  $27,88 \times 10^{14} W k^{-1} m^{-1} s^{-1}$ ,  $51,46 \times 10^{14} W k^{-1} m^{-1} s^{-1}$  et  $72,88 \times 10^{14} W k^{-1} m^{-1} s^{-1}$  pour les températures de 300 K et 600 K et 900 K respectivement.



**Figure 3.8 :** Conductivité thermique ( $\kappa_{el} / \tau$ )  $10^{14} \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  du ZrRhBi aux températures 300 K, 600 K et 900 K en fonction du potentiel chimique  $\mu$ .

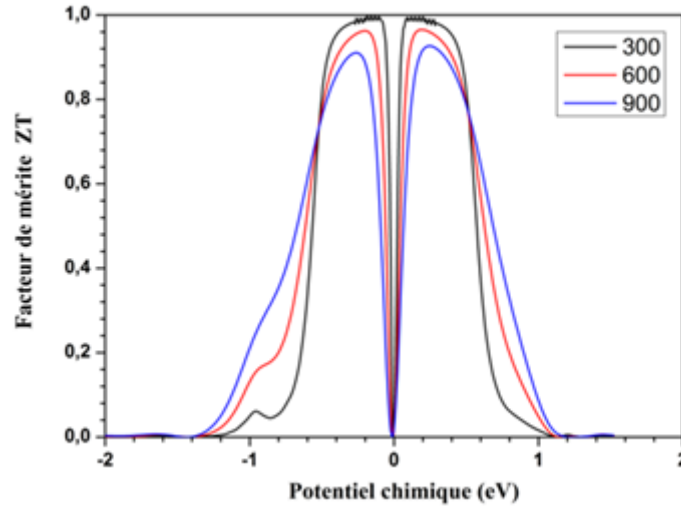
#### 3.4.4. Figure de mérite ZT :

La performance d'un matériau thermoélectrique est représentée par le facteur de mérite (ZT), qui est associé au coefficient de Seebeck, à la conductivité électrique et à la conductivité thermique selon la relation suivante :

$$ZT = \sigma S^2 T / \kappa \quad (3.3).$$

Le coefficient de Seebeck est  $S$ , la conductivité électrique est  $\sigma$ , la température est  $T$  et la conductivité thermique est  $\kappa$ . On considère qu'un matériau est approprié pour les dispositifs thermoélectriques lorsque son ZT est d'environ ou plus de l'unité [8-9].

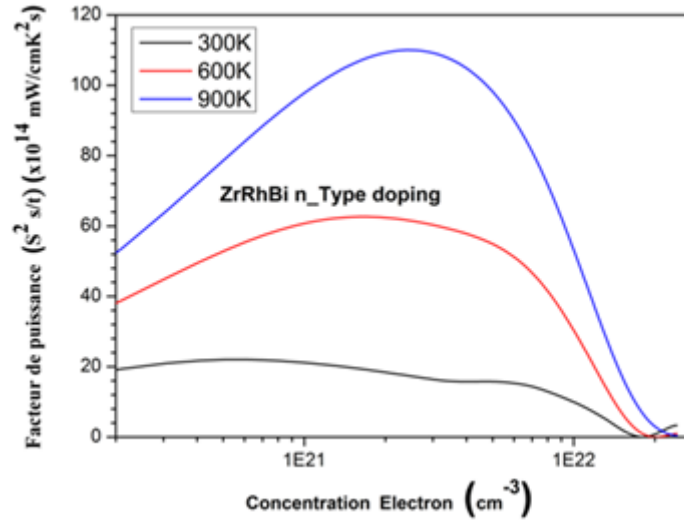
Le graphe de ZT en fonction du potentiel chimique à diverses températures (300 K, 600 K et 900 K) est illustré dans la Figure 3.9. D'après cette illustration, il est possible de constater approximativement le même comportement de ZT pour les diverses températures. À température ambiante, ZT est très proche de l'unité. Cela témoigne de l'intérêt de ce matériau pour les dispositifs thermoélectriques. Lorsque le potentiel chimique s'éloigne du zéro, ZT augmente de manière significative et la valeur de pic est observée à  $-0,1$  et  $0,099 \mu$  (eV). Effectivement, la conductivité thermique est proche de zéro et le coefficient Seebeck offre des valeurs maximales dans ces zones de potentiel chimique.



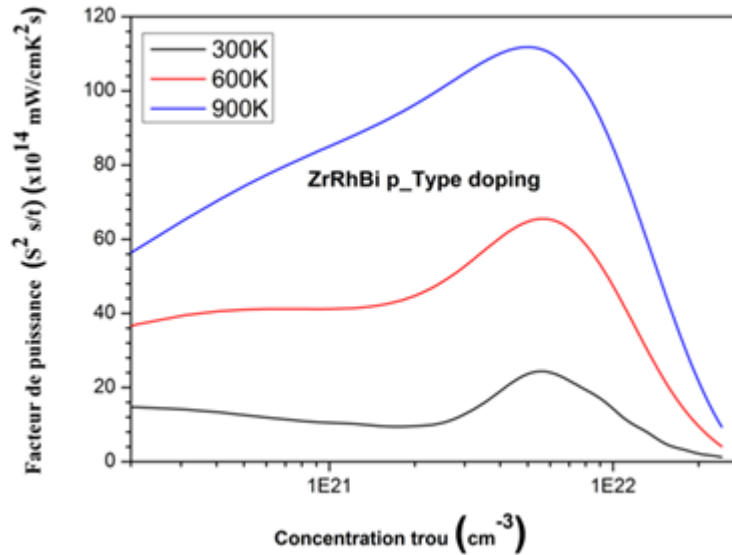
**Figure 3.9:** facteur de mérite en fonction du potentiel chimique pour différentes températures (300 K, 600 K et 900 K).

### 3.4.5. Facteur de puissance thermique et le dopage optimal :

Les performances thermoélectriques d'un matériau sont évaluées par son facteur de puissance thermoélectrique, défini comme  $(S^2\sigma/\tau) 10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Ce facteur de puissance doit avoir des valeurs élevées pour améliorer les propriétés de transport et obtenir d'excellents dispositifs thermoélectriques. Comme observé, le coefficient Seebeck  $S$  est élevé pour les valeurs négatives de  $\mu$ , suggérant que le dopage de type p offrira un meilleur comportement thermoélectrique que le dopage de type n. Cela a motivé notre étude du dopage de ces matériaux pour trouver le niveau de dopage optimal permettant d'obtenir les meilleures propriétés thermoélectriques. Pour rechercher le niveau de dopage optimal, nous avons calculé les coefficients de Seebeck et la conductivité électrique pour différentes concentrations de dopage, allant de  $10^{19}$  à  $2.41 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ , avec un pas de  $0.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  pour les dopages de type n et de type p.



**Figure 3.10:** Facteur de puissance thermoélectrique  $S^2\sigma/\tau$  ( $10^{14}\mu\text{W}/\text{cm K}^2 \text{ s}$ ) en fonction de la concentration électron du dopage négatif à 300K, 600 K et 900 K.



**Figure3.11 :** Facteur de puissance thermoélectrique  $S^2\sigma/\tau$  ( $10^{14}\mu\text{W}/\text{cm K}^2 \text{ s}$ ) en fonction de la concentration trou du dopage positif à 300K, 600 K et 900 K.

Le niveau de dopage optimal est déterminé au point où le facteur de puissance thermoélectrique atteint une valeur maximale. Ensuite, le facteur thermoélectrique ( $S^2\sigma/\tau$ ) est calculé et tracé pour les dopages de type n et de type p. La Figure 3.11 montre les variations du facteur de puissance thermoélectrique en fonction de la concentration de porteurs pour le dopage de type p, tandis que la Figure 3.10 montre ce facteur pour le dopage de type n à 300 K, 600 K et 900 K.



	Température	Dopage Type p		Dopage Type n	
		Niveau de dopage	Facteur de puissance	Niveau de dopage	Facteur de puissance
ZrRhBi	300	0.3619	024.34	0.0393	022.01
	600	0.3619	065.52	0.1103	062.65
	900	0.3232	111.80	0.1554	110.03

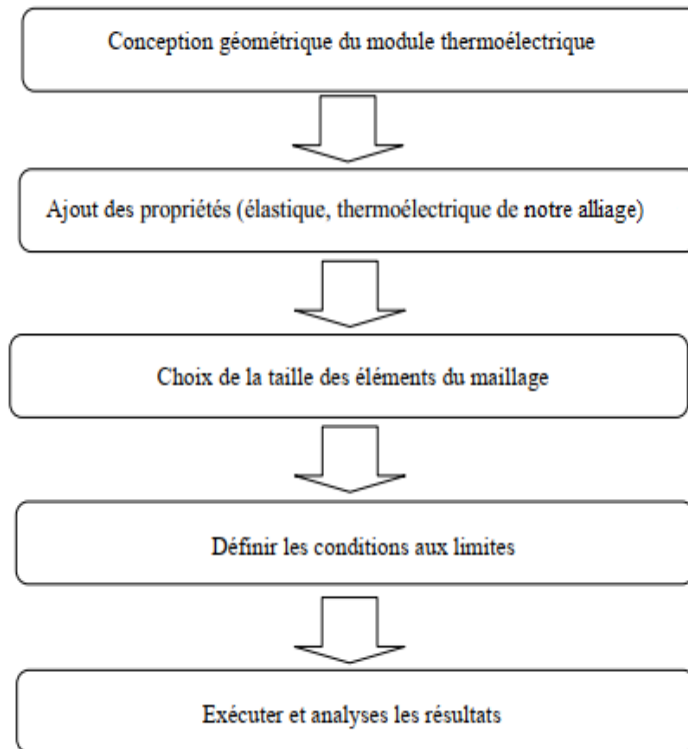
**Tableau 3.3 :** Facteur de puissance thermoélectrique  $S^2\sigma/\tau$  ( $10^{14}\mu\text{W}/\text{cm K}^2 \text{ s}$ ) et le niveau optimal de dopage (carrier/unit. Cell.) pour les types de dopage p et n à 300K, 600 K et 900 K.

Le tableau 3.3 résume les résultats du facteur thermoélectrique maximum avec les niveaux de dopage optimal correspondants pour le matériau ZrRhBi, sur la base de ces valeurs prédites dans le tableau 3.3, il est évident que les valeurs de crête du facteur thermoélectrique sont légèrement plus élevées pour le dopage de type p que pour le dopage de type n. Ainsi, pour ce matériau, les deux types de dopage conduisent à des grandeurs presque équivalentes du facteur de thermoélectricité. Cependant, les niveaux maximaux de thermoélectricité peuvent être atteints avec des concentrations beaucoup plus faibles dans le dopage de type n par rapport au dopage de type p.

### 3.5. Comsol – Simulation de la production d'énergie thermoélectrique à partir de la chaleur corporelle :

Dans divers domaines de l'ingénierie, de la fabrication, et de la recherche scientifique, les ingénieurs et les chercheurs utilisent COMSOL Multiphysics® pour modéliser des conceptions, des dispositifs, et des processus. COMSOL Multiphysics® est une plateforme de simulation offrant des capacités de modélisation multi physiques, basée sur l'analyse par éléments finis et dotée d'une vaste gamme de fonctions d'analyse et de solution. Ce logiciel comprend divers modules, notamment pour le transfert de chaleur, l'électromagnétisme, l'acoustique, les sciences de la Terre, le génie chimique et les mécaniques structurelles. Il propose également de nombreuses fonctionnalités de pré et post-traitement, créant un environnement de travail convivial pour résoudre des problèmes scientifiques complexes et des problèmes d'ingénierie à grande échelle. Grâce à ces atouts, il est considéré comme un logiciel de premier choix pour tout domaine multi physique. Dans cette partie, COMSOL Multiphysics® est utilisé pour effectuer des simulations et analyses 3D d'un dispositif thermoélectrique, le module thermoélectrique

servant à modéliser l'effet Seebeck et à calculer le courant électrique et la tension. L'organigramme de la méthode de simulation pour notre module thermoélectrique est représenté sur la figure suivante :



**Figure. 3.12 :** Organigramme de la méthode de simulation du module thermoélectrique.

### 3.5.1. Analyses par la méthode des éléments finis :

L'analyse par éléments finis implique l'utilisation de calculs, de modèles et de simulations pour prévoir et comprendre le comportement d'un objet sous diverses conditions physiques. Les ingénieurs s'en servent pour identifier les vulnérabilités dans leurs prototypes de conception. Cette méthode numérique divise la structure d'un objet en plusieurs éléments, ensuite reconnectés en des points appelés nœuds, créant ainsi un ensemble d'équations algébriques pour effectuer l'analyse. Les comportements structuraux, fluides et thermiques d'un produit sont souvent décrits par des équations aux dérivées partielles. L'analyse par éléments finis a émergé comme une méthode pour les ordinateurs de résoudre ces équations, qu'elles soient linéaires ou non linéaires. Cependant, cette méthode offre une solution approximative aux équations.

L'analyse repose sur des principes comprenant les conditions aux limites, comme les forces et les pressions, et trois équations principales : les équations d'équilibre (déterminant l'équilibre des

forces), les relations déformation-déplacement (mesurant la déformation sous des impacts externes) et les équations constitutives (prédictions de la réponse matérielle aux stimuli externes).

Cette technique permet de simuler en toute sécurité des conditions de charge et des modes de défaillance, offrant plusieurs avantages : une précision accrue, une meilleure conception, des tests précoces, une productivité améliorée, une compréhension approfondie des paramètres de conception, une utilisation optimisée des modèles, des temps de calcul rapides et des coûts d'investissement faibles, ainsi que l'accès aux résultats expérimentaux existants.

Les générateurs thermoélectriques (TEG) convertissent directement l'énergie thermique en énergie électrique via l'effet Seebeck. Ils sont légers, silencieux et adaptés à cette conversion, stimulant ainsi la recherche pour améliorer leur efficacité, notamment par la modification des propriétés matérielles, l'optimisation de la structure mécanique et thermique, et la variation de la géométrie des jambes.

Erturun et ses collaborateurs [10] ont étudié l'impact de différentes géométries de jambes sur la contrainte thermomécanique et la performance électrique des dispositifs thermoélectriques. Leur recherche a démontré que les distributions de température, les puissances de sortie et les rendements de conversion varient significativement selon la configuration géométrique des jambes, suggérant que la modification de cette géométrie pourrait améliorer les modules, objectif que nous visons avec notre alliage.

#### **3.5.1.1. La méthode des élément finis :**

La méthode des éléments finis consiste à subdiviser le domaine d'étude en domaines élémentaires appelés éléments finis, à exprimer l'inconnue sur chaque élément par des fonctions d'interpolation simples en fonction des valeurs de l'inconnue en chacun des sommets de cet élément. L'inconnue devra vérifier globalement les conditions de continuité à l'interface et au passage d'un milieu à un autre. Pour des structures bidimensionnelles, les éléments de maillage sont souvent des triangles, tandis que dans les problèmes tridimensionnels, les éléments sont de forme tétraédrique ou prismatique.

#### **3.5.1.2. Définition :**

La méthode des éléments finis (MEF) est une technique numérique largement utilisée pour résoudre des problèmes complexes en ingénierie et en physique. Voici un résumé des points clés de cette méthode :

Subdivision du domaine : Le domaine d'étude est subdivisé en sous-domaines plus petits appelés éléments finis.

Fonctions d'interpolation : L'inconnue (variable à déterminer) sur chaque élément fini est exprimée à l'aide de fonctions d'interpolation simples. Ces fonctions dépendent des valeurs de l'inconnue aux sommets de l'élément.

Continuité globale : L'inconnue doit satisfaire les conditions de continuité aux interfaces des éléments et lors du passage d'un milieu à un autre.

### **3.5.1.3. Types d'éléments :**

Pour les structures bidimensionnelles, les éléments de maillage sont souvent des triangles.

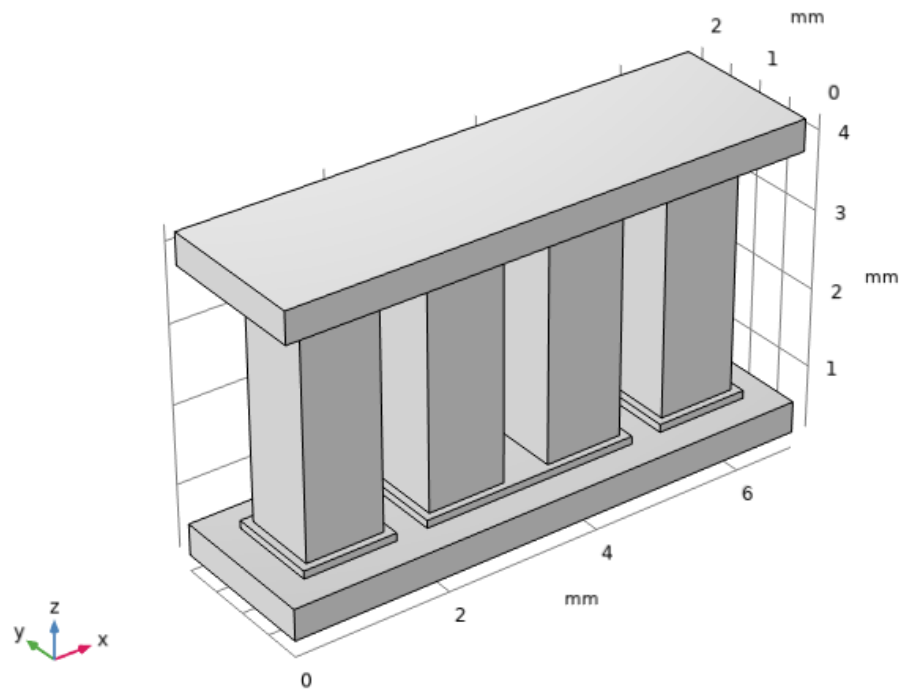
Pour les problèmes tridimensionnels, les éléments de maillage sont généralement de forme tétraédrique ou prismatique.

Cette méthode permet de transformer des équations différentielles partielles complexes en un système d'équations algébriques plus facile à résoudre numériquement.

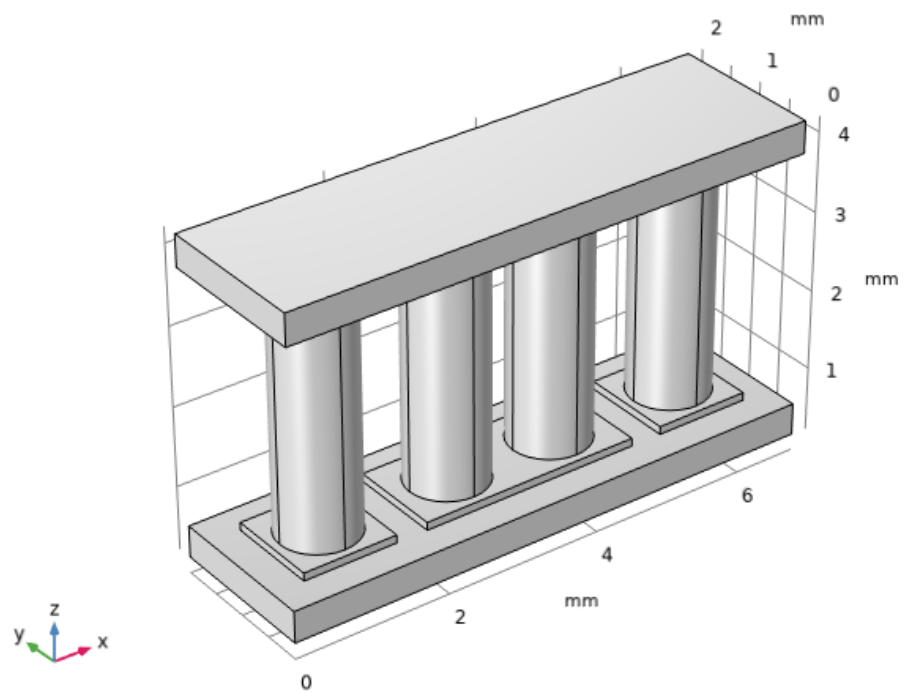
### **3.5.2. Modélisation de la géométrie :**

L'une des premières étapes de la création d'un modèle consiste à définir la géométrie. Pour construire des géométries 3D, le logiciel COMSOL propose divers outils de géométrie, opérations et autres fonctionnalités. Ces outils incluent une variété d'objets intégrés pour les formes courantes ainsi que des paramètres permettant de définir et de positionner les objets. Nous utiliserons ces outils pour créer nos propres géométries 3D.

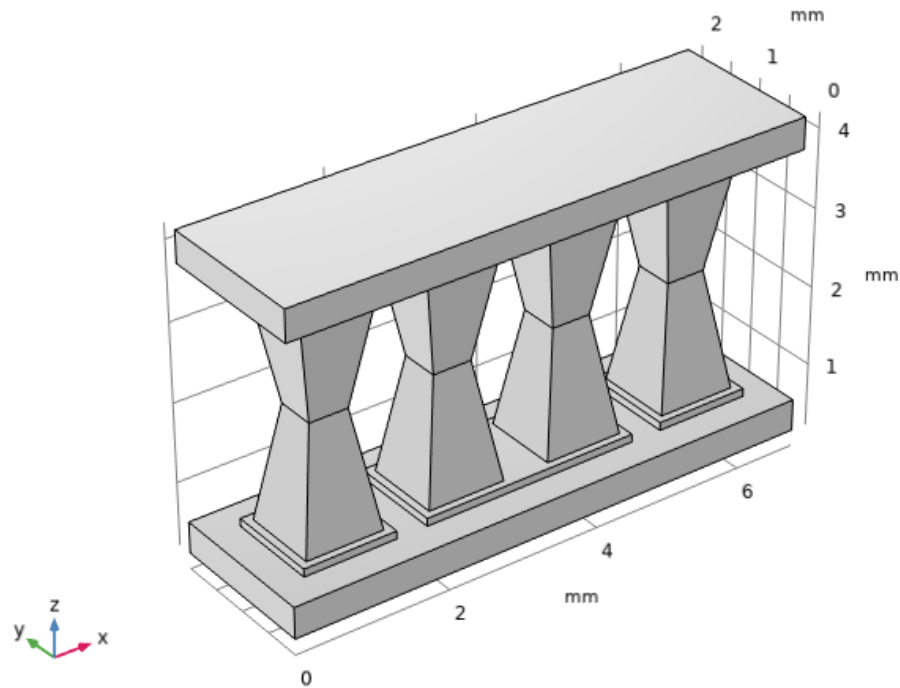
Pour produire une tension et un courant électrique plus élevés, le dispositif thermoélectrique est composé de deux paires d'éléments du composé  $\text{ZrRhBi}$  de type P et N, en forme de pattes, connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle afin de maintenir un gradient thermique constant à chaque jonction formée par notre alliage. Ces deux pattes sont généralement placées entre deux substrats en aluminium pour assurer une bonne connexion, et une couche de cuivre est utilisée comme électrode entre elles. La figure ci-dessous représente les différentes géométries du module thermoélectrique :



**Figure 3.13:** Représentations schématiques de la jambe rectangulaire du module thermoélectrique.



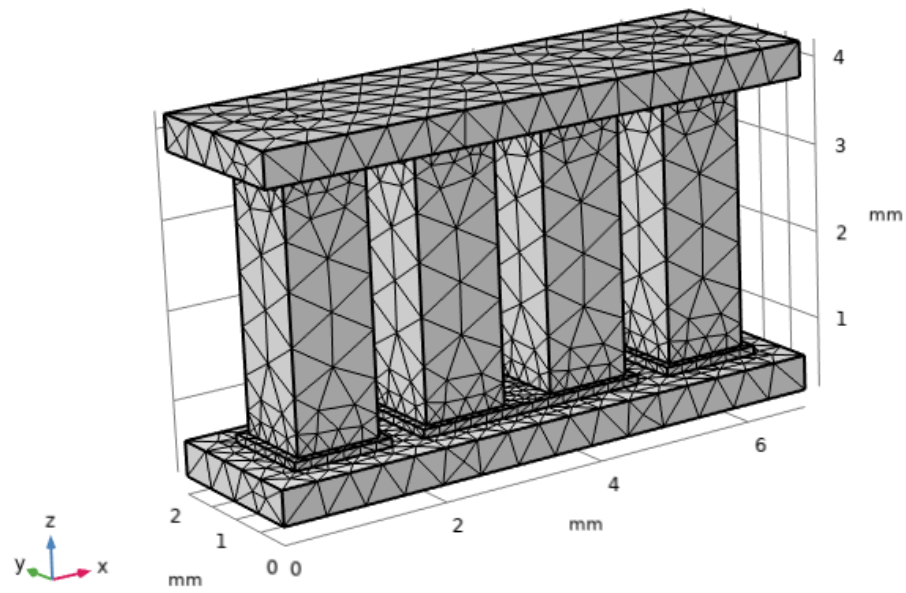
**Figure 3.14 :** Représentations schématiques de la jambe circulaire du module thermoélectrique.



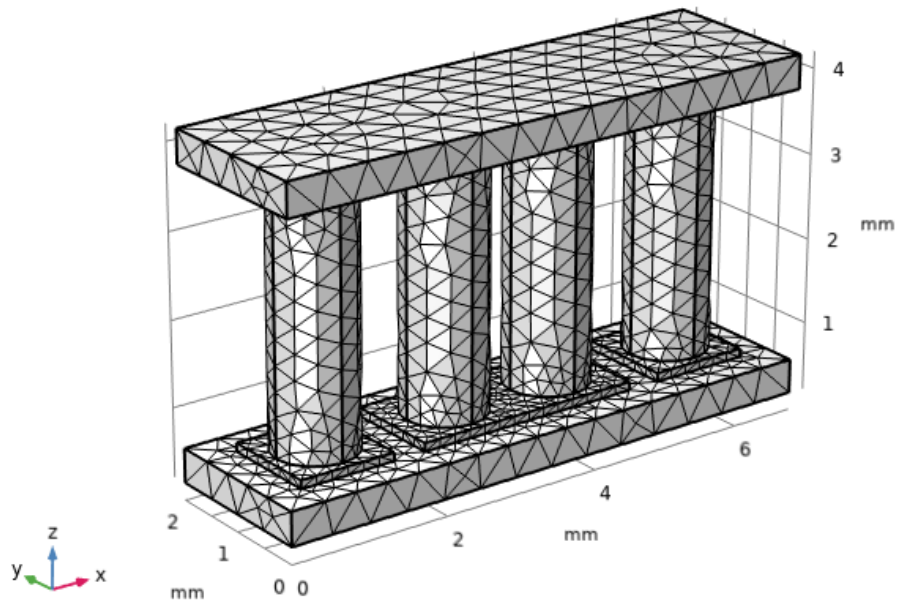
**Figure.3.15 :**Représentations schématiques de la jambe diamant du module thermoélectrique.

### 3.5.3. Maillage par la méthode des éléments finis :

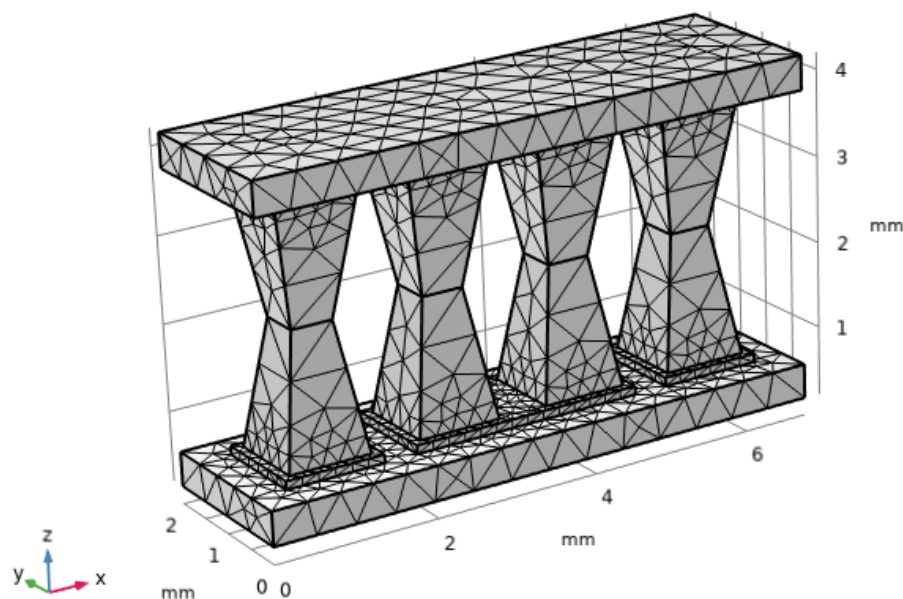
Pour garantir des performances d'analyse stables et une approximation fiable des résultats, le maillage est crucial. Le maillage consiste à créer des éléments finis et à les connecter pour formuler un ensemble de fonctions. Cela se fait en divisant la géométrie connue avec des lignes imaginaires, puis en reliant les éléments entre eux en spécifiant la connectivité nodale aux frontières des éléments. Chaque élément peut être représenté par un ensemble de matrices, et la connexion de ces éléments compile essentiellement ces matrices individuelles en une matrice structurelle globale. La figure 3.17, 3.18 et 3.19 illustre le maillage des différents modèles thermoélectriques basé sur la méthode des éléments finis :



**Figure 3.16:** Maillage de la jambe rectangulaire du module thermoélectrique.



**Figure 3.17 :** Maillage de la jambe circulaire du module thermoélectrique.



**Figure.3.18** : Maillage de la jambe diamant du module thermoélectrique.

#### **3.5.4.Distribution de la Température dans les différents modèles :**

Les distributions de température peuvent servir de conditions aux limites pour calculer les performances électriques des modules thermoélectriques. Une conception optimisée des échangeurs de chaleur augmentera la température du côté chaud et améliorera l'uniformité de cette température.



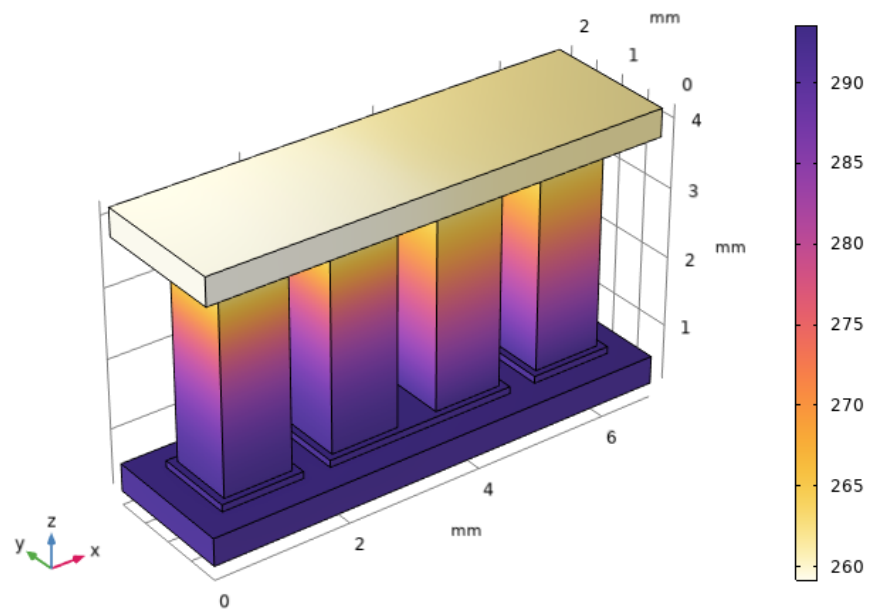


Figure 3.19 : Distribution de la Température dans le modèle rectangulaire.

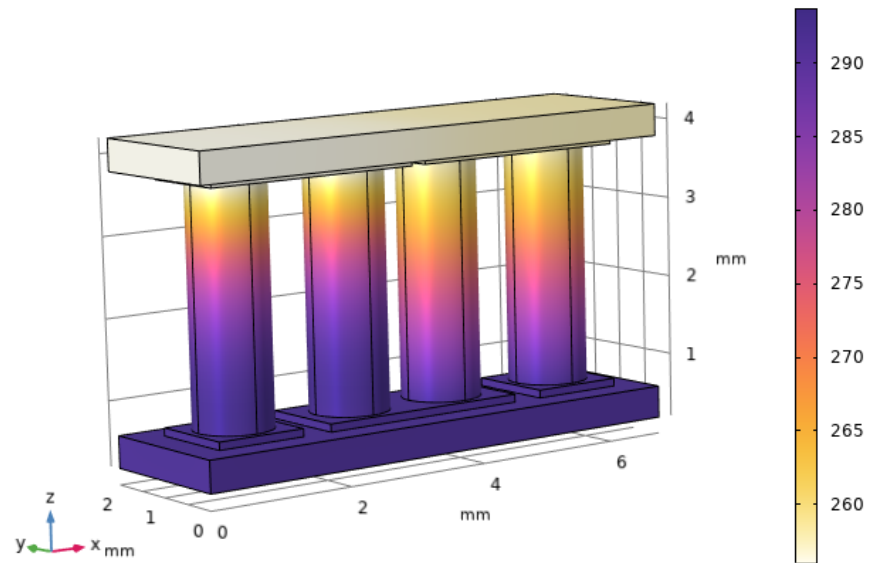
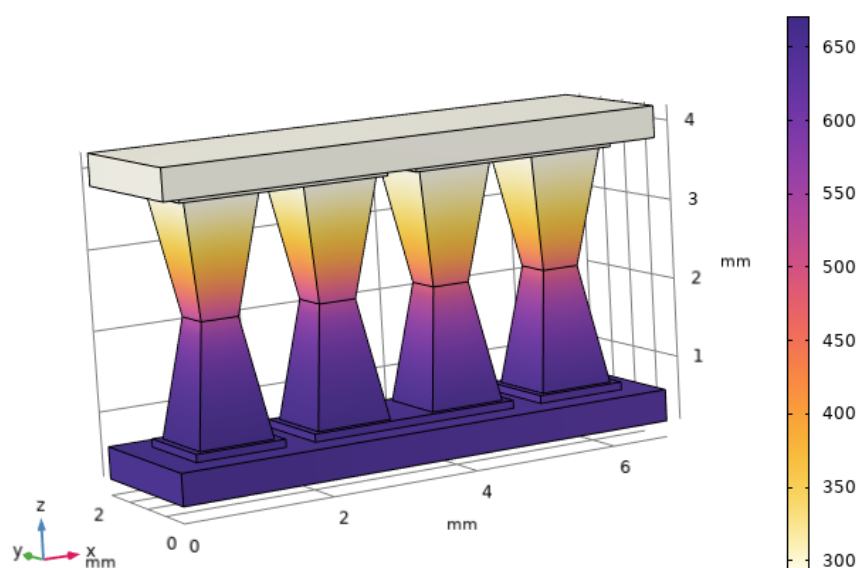


Figure 3.20 : Distribution de la Température dans le modèle circulaire.

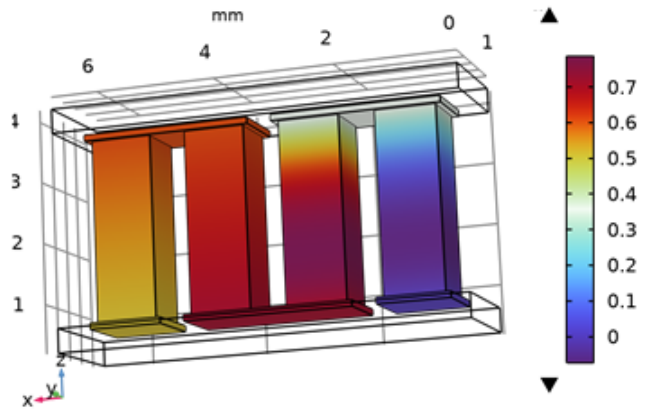


**Figure3.21** :Distribution de la Température dans le modèle diamant.

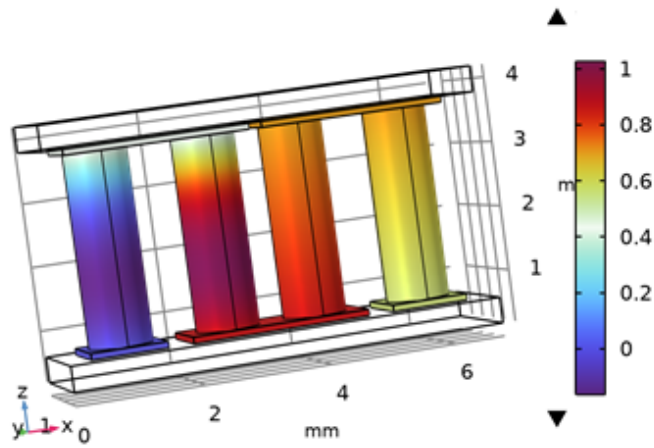
**Tableau.3.4** : Durée du calcul (S), Potentiel électrique (V), et norme du champ électrique (V/m) pour les différents types de jambes géométriques.

Type de modèles	Durée du calcul (S)	Potentiel électrique (V)	Norme du champ électrique (V/m)
01- Rectangulaire	2 min 36 s	0.787	$4.58 \cdot 10^{-6}$
02- Circulaire	3 min 30 s	1.03	$1.13 \cdot 10^{-5}$
03- Diamant	36 s	3.58	$2.21 \cdot 10^{-5}$

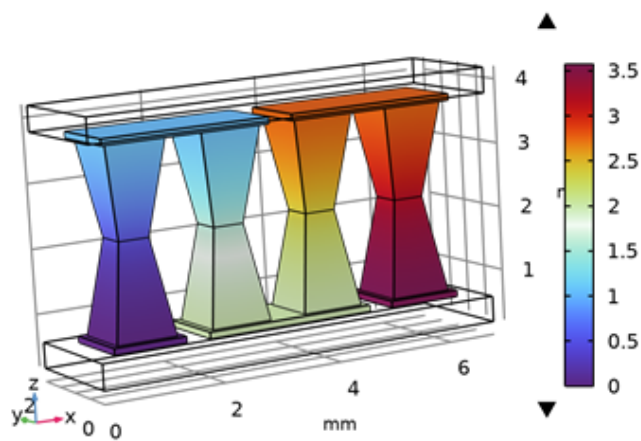
En revanche, le modèle comportant la jambe en forme de diamant montre généralement le potentiel électrique maximal, ainsi que la valeur la plus élevée du champ électrique parmi tous les modèles de conception.



A



B

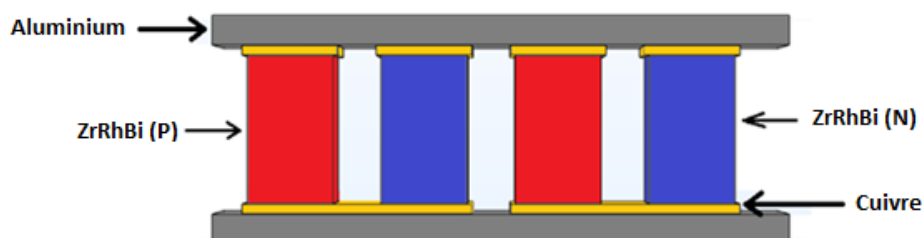


C

**Figure 3.22 :** Distribution du potentiel électrique (V) dans les différents modèles A.

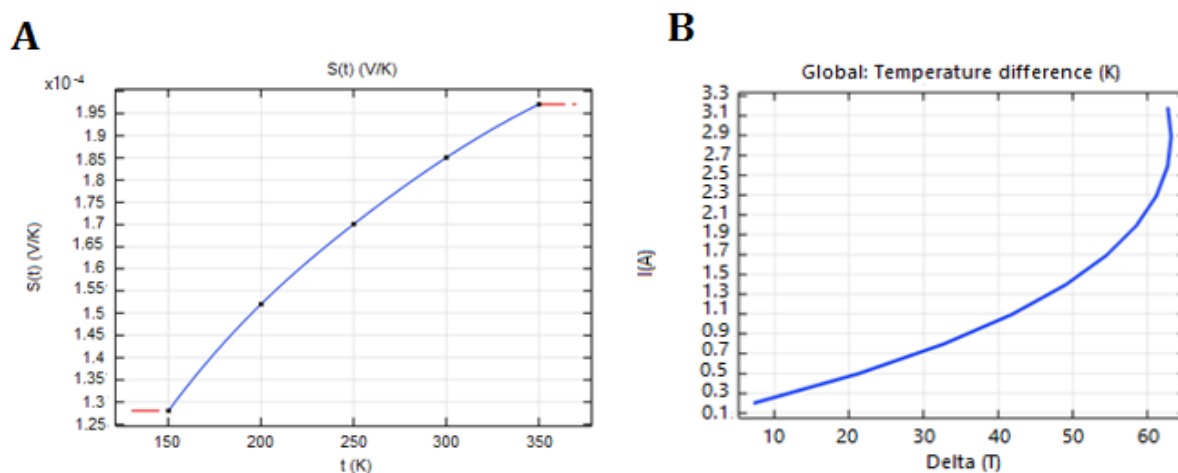
Rectangulaire B. Circulaire C. Diamant.

La figure 3.23 illustre le schéma de la structure du modèle thermoélectrique, constitué de deux paires d'éléments du composé ZrRhBi, l'un de type p et l'autre de type n, en forme de patte. Ces éléments sont connectés électriquement en série pour produire une tension plus élevée et une puissance électrique accrue, et thermiquement en parallèle afin de maintenir un gradient thermique constant à chaque jonction formée par les pattes du composé ZrRhBi.



**Figure.3.23 :** Modèle type du générateur thermoélectrique avec notre composé.

La figure 3.24(A) illustre la courbe représentant la variation du coefficient Seebeck  $S$  en fonction de la température  $T$ . Le coefficient Seebeck étant positif, cela indique que les porteurs majoritaires dans le système sont des trous, et sa valeur augmente avec l'élévation de la température. Nous remarquons également que la première valeur affichée par le coefficient Seebeck dans la portion ascendante de la courbe est de  $1,27 \times 10^{-4}$  (V/K) à 150 K, puis il commence à augmenter pour atteindre sa valeur maximale de  $2 \times 10^{-4}$  (V/K) à 350 K. Le coefficient Seebeck étant proportionnel à la température, il est logique de s'attendre à une augmentation prometteuse du coefficient Seebeck à des températures élevées.



**Figure 3.24 :** A. Coefficient Seebeck B. Variation du courant électrique de sortie en fonction de la différence de température.

La quatrième figure 3.24 (B) présente la variation du courant électrique de sortie en fonction de la différence de température, cette figure met en évidence que la puissance électrique augmente rapidement à mesure que la différence de température augmente dans la plage de 10 à 60 K la valeur maximale observée est de 3,2 A à une différence de température de 65 K.

### **3.6. Conclusion :**

Ce chapitre a présenté une étude de premiers principes des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectriques de composé ZrRhBi, En utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-PBEsol et en appliquant le potentiel TB-mBJ, ce matériau est un semi-conducteur dans la nature. Le composé ZrRhBi présente un gap indirect de 1.03 eV respectivement. Nous avons découvert que le composé ZrRhBi avec dopage de type p, fournit un facteur de puissance maximum. De plus, les résultats du niveau de dopage optimal montrent que le dopage de type p de ZrRhBi donne des puissances thermoélectriques élevées. Par conséquent, nous avons prédit que le semi-conducteur ZrRhBi est de candidat appropriés pour des applications thermoélectriques.

En utilisant le logiciel de simulation COMSOL Multiphysics qui est un logiciel d'analyse par éléments finis, nous avons effectué des simulations et des analyses 3D du générateur thermoélectrique qui représente la partie thermoélectrique de notre travail, et qui apparaît dans un large éventail de problèmes d'ingénierie et convient parfaitement à la modélisation dans COMSOL Multiphysics en raison de ses capacités multi physiques.

# *Conclusion Générale*

Les sources d'énergie miniatures propres et puissantes sont à la commande des applications actuelles a savoirs les diapositives biomédicales. De nouvelles façons de récolter et d'économiser l'énergie sont nécessaires, les générateurs thermoélectriques (TEG) sont des solutions technologiques permettant de répondre à ces problématiques. Un générateur thermoélectrique est utilisé pour convertir l'énergie thermique en énergie électrique, lorsqu'un gradient de température est appliqué aux extrémités opposées d'un appareil thermoélectrique, la puissance est générée en fonction de cette différence de température : la puissance générée augmente donc linéairement avec la différence de température.

L'impact perturbateur des générateurs thermoélectriques à semi-conducteurs sur le monde est lié à la possibilité de convertir directement la chaleur résiduelle en énergie électrique; actuellement, la recherche se concentre donc sur ces matériaux grâce au couplage de la production d'énergie durable et de la valorisation des énergies résiduelles pour cela nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques du ZrRhBi, nous avons utilisé les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) du premier principe avec la méthode d'onde plane augmentée linéarisée (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K. Nous avons calculé les constantes structurales et élastiques en utilisant le potentiel du gradient généralisé développé par Perdew-Burke-Ernzerhof pour les solides (GGaPBEsol), et les structures électroniques sont calculées avec le potentiel GGaPBEsol et améliorées par le potentiel Becke-Johnson modifié par Tran– Blaha (TB-mBJ), nos résultats montrent que notre composé est un semi-conducteur avec un gap indirect de 1.03 eV.

Nous avons étudié ensuite les propriétés thermoélectriques des niveaux de dopage de type p et de type n à différentes températures en faisant varier le potentiel chimique. Les performances thermoélectriques telles que le coefficient Seebeck, les conductivités électriques et thermiques, le facteur de puissance thermoélectrique à une concentration de dopage optimale sont également discutées en détail à l'aide du code BoltzTraP, et les résultats montrent que les facteurs de puissance thermique sont plus importants pour le dopage de type p et la valeur maximale de ces facteurs indique le niveau optimal de ce type de dopage qui donne lieu à des performances thermoélectriques très élevées de ces matériaux.

Nous avons utilisé les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité parce que la DFT s'est imposée au cours de la dernière décennie comme une méthode potentiellement capable d'obtenir des résultats très précis à faible coût, mais des approximations sont nécessaires pour mettre en œuvre la théorie, et une précision très variable en résulte, des études d'étalonnage sont donc nécessaires pour établir la précision probable dans une classe donnée de systèmes. Pour étudier les matériaux à l'échelle atomique, on part souvent d'un cristal idéal et on calcule sa structure électronique au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT),

Ensuite à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics nous avons ensuite effectué une simulation d'une application dans la thermoélectricité, cette application consiste à simuler un générateur thermoélectrique où nous avons proposé notre propre géométrie et modélisé différentes géométries de jambes thermoélectriques pour évaluer celle qui donne de meilleurs résultats ainsi que la simulation de l'effet de distribution de la température dans les différentes jambes thermoélectriques.

## Références:

- [1] MA ZOUI, S BENTOUBA, M BOUROUIS - 2022 - [dspace.univ-adrar.edu.dz](https://dspace.univ-adrar.edu.dz). Conception et optimisation de la performance d'un module thermoélectrique pour génération d'énergie thermique ou électrique. [univ-adrar.edu.dz](https://univ-adrar.edu.dz)
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001
- [3] J.C. Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).
- [4] J P Perdew et al. Phys. Rev. Lett. 100 136406 (2008)
- [5] F D Murnaghan Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 244 (1944)
- [6] R Gautier et al. Nat. Chem. 7 308 (2015)
- [7] H A R. Aliabad, M Ghazanfari, I Ahmad, M A Saeed Comp. Mater. Sci. **65** 509 (2012)
- [8] O Rabin, L Yu-Ming, S Mildred Appl. Phys. Lett. **79** 81 (2001)
- [9] T Takeuchi Mater. Trans. **50** 2359 (2009)
- [10] Erturun U, Erermis K, Mossi K. Effect of various leg geometries on thermomechanical and power generation performance of thermoelectric devices. Appl Therm Eng 2014 ;73(1) :126e39.