



People's Democratic Republic of Algeria  
Ministry of Higher Education and Scientific Research  
Abd El Hamid Ibn Badis University – Mostaganem  
Faculty of Sciences and Technology  
Electrical Engineering Department



Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico Mécanique  
et Métallurgie des Matériaux (ECP3M)

# THÈSE

Pour l'obtention du grade  
**DE DOCTORAT TROISIEME CYCLE**

**Filière** : Electrotechnique  
**Spécialité** : Matériaux en électrotechnique

Présentée Par

**BENAOUAD Ahlam**

## Simulation de nouveaux matériaux pour des modules générateurs thermoélectriques

Soutenu le 14/05/2024 devant le jury composé de :

Président :	BEKKOUCHE Benaïssa	Professeur	Université de Mostaganem
	MADOURI Djamel	Professeur	Université d'Oran 1
Examineurs :	SENOUCI Khaled	Professeur	Université de Mostaganem
	ABBASSA Hamza	Maitre de Conférences A	Université de Mostaganem
Rapporteur :	MESKINE Saïd	Professeur	Université de Mostaganem
Co Rapporteur :	LARBI BEKLAOUAZ Hadj	Maitre de Conférences B	Université de Mostaganem

# **Dédicaces**

Je souhaite dédier ce travail à :

Mes très chers parents.

Mes frères, Mohamed Brahim, Abdelrahmen, Abdelmadjid et Djamel El Ddine.

Ma sœur Nour El Imene et son fils Mohamed Taha.

Mes cousines Nour El Houda, Asma et Rahma.

Toutes mes amies.

J'apprécie énormément leur soutien sincère, et leurs encouragements ont été une source précieuse de motivation pour moi tout au long de mon doctorat. Je n'oublierai jamais leur compréhension et leur patience, qui m'ont apporté un grand réconfort tout au long de cette expérience. Grâce à l'amour et au soutien de ma famille, j'ai pu surmonter les défis de mon long parcours. Au dernier moment de cette longue aventure, je tiens à dire à ma famille que je les aime profondément et que je les remercie du fond du cœur.

# Remerciements

Avant tout, je remercie ALLAH pour m'avoir accordé la volonté, la patience et la santé tout au long de mon parcours académique, ce qui m'a permis de mener à bien ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Élaboration et de Caractérisation Physico-Mécanique et Métallurgique des Matériaux (ECP3M) du département de Génie électrique de la faculté des sciences et de la technologie de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis de Mostaganem, en Algérie. Je tiens à exprimer ma gratitude envers son directeur, le Pr. BOUKORTT Abdelkader, pour m'avoir accueilli et accepté au sein de ses équipes de recherches.

Tout d'abord, je souhaite adresser mes remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur MESKINE Saïd, professeur à la faculté des sciences et de la technologie de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis de Mostaganem. Je tiens à profiter de cette occasion pour vous exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour votre guidance et votre soutien. Vos conseils et votre expertise ont été d'une valeur inestimable pour moi. Votre contribution tout au long de mon parcours de recherche doctorale restera gravée dans ma mémoire. J'aimerais également remercier Monsieur Larbi Beklaouz Hadj, maître de conférences à la faculté des sciences et de la technologie de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis de Mostaganem, d'avoir accepté de Co-encadrer ma thèse.

Je remercie Monsieur BEKKOUCHE Benaïssa, professeur à l'Université Abdelhamid Ibn-Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers l'ensemble des membres du jury, Pr. MADOURI Djamel, Pr. SENOUCI Khaled et Dr. ABBASSA Hamza, d'avoir accepté de faire partie du jury de ma soutenance et d'avoir consacré leur temps ainsi que leur précieuse expertise à l'évaluation de ma thèse.

Je suis reconnaissant envers mes collègues du laboratoire qui ont joué un rôle essentiel dans cette expérience. Leurs idées, discussions, suggestions et collaborations ont considérablement enrichi mon expérience de recherche, contribuant ainsi de manière significative à la réalisation de cette thèse ainsi qu'à la publication d'articles. Je tiens tout particulièrement à remercier MISSOUM Khadidja, BENBEDRA Abedsamed et HEDJAR Hakima pour leur précieuse assistance.

# Abstract

A key aspect hindering the widespread use of thermoelectricity is the thermoelectric performance of materials. This thesis focuses on the search of new thermoelectric materials. We employ the FP-LAPW method based on DFT combined with the semi-classical Boltzmann transport theory to study the thermoelectric properties of three families of materials: skutterudites, oxides, and half-Heusler compounds. In the case of skutterudites, the effect of rare-earth filling in  $\text{CoSb}_3$  is investigated. The results show that these compounds are n-type semiconductors with a narrow bandgap. Furthermore, they exhibit both low thermal conductivity and high electrical conductivity, confirming their good thermoelectric performance characteristics. For oxides, the study highlights the positive impact of doping and Co-doping on the thermoelectric properties of ZnO. The results reveal that the presence of dopant states at the Fermi level leads to an increase in the Seebeck coefficient while reducing the thermal conductivity. Some Co-doped compounds exhibit high values of ZT, making them highly efficient in this series. Finally, the study of half-Heusler alloys  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ , with varying Ti concentrations in steps of 25%, showed that the addition of Ti leads to noticeable variations in the bandgap. This results in an increase in electrical conductivity and a decrease in the Seebeck coefficient due to the increased carrier concentration. However, the increase in thermal conductivity also limits the ZT values. Overall, this research contributes to the optimization of thermoelectric properties, particularly for zinc oxides, and opens up new prospects for the development of thermoelectric devices.

## المخلص

إحدى التحديات الرئيسية التي تعيق استخدام التقنية الحرارية على نطاق واسع هي أداء المواد الحرارية. تركز هذه الدراسة على البحث عن مواد حرارية جديدة باستخدام طريقة FP-LAPW المعتمدة على DFT بالاشتراك مع نظرية semi-classique de Boltzmann لدراسة الخصائص الحرارية لثلاثة أنواع من المواد: Skutterudites و Oxyde و demi-Heusler. في حالة Skutterudites، أظهرت الدراسة تأثير ملء terre rare في مركب  $\text{CoSb}_3$ ، حيث تبين أن هذه المركبات تنتمي إلى فئة أشباه الموصلات من النوع n بفجوة طاقة ضيقة. وقد أظهرت النتائج أيضًا توصيلية حرارية منخفضة وتوصيلية كهربائية عالية، مما يشير إلى أدائها الحراري الممتاز. فيما يتعلق بالأكسيدات (Oxyde)، أظهرت الدراسة تأثير الـ dopage و Co-dopage الإيجابي على الخصائص الحرارية لأكسيد الزنك (ZnO). وأظهرت النتائج أن وجود حالات

الشوائب على مستوى Fermi يؤدي إلى زيادة في معامل Seebeck مع تقليل التوصيلية الحرارية. بعض المركبات Co-dopage أظهرت قيم عالية لمعامل ZT، مما يجعلها فعالة للغاية في تحسين أداء الأجهزة الحرارية. أخيرًا، كشفت دراسة Nb<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>FeSb بتغيير تركيز التيتانيوم (Ti) بمقدار 25% عن تأثير ملحوظ في الفجوة طاقة، مما أدى إلى زيادة في التوصيلية الكهربائية وانخفاض في معامل Seebeck نتيجةً لزيادة تركيز حملة الشحن. ومع ذلك، قيدت التوصيلية الحرارية القيم لمعامل ZT. بشكل عام، تلعب هذه الأبحاث دورًا مهمًا في تحسين الخصائص الحرارية، خاصةً بالنسبةً لأكسيد الزنك، وتفتح آفاقًا جديدة لتطوير أجهزة التحويل الحراري.

## Résumé

Un aspect clé qui entrave l'utilisation de la thermoélectricité à grande échelle est la performance thermoélectrique des matériaux. Cette thèse se concentre sur la recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques. Nous utilisons la méthode FP-LAPW basée sur la DFT combinée à la théorie du transport semi-classique de Boltzmann, pour étudier les propriétés thermoélectriques de trois familles de matériaux : les skutterudites, les oxydes et les demi-Heusler. Dans le cas des skutterudites, l'effet de remplissage de terres rares dans CoSb<sub>3</sub> est étudié. Les résultats montrent que ces composés sont des semi-conducteurs de type n avec une bande interdite étroite. De plus, ils présentent à la fois une faible conductivité thermique et une conductivité électrique élevée, confirmant ainsi leurs comportements PGEC. Pour les oxydes, l'étude met en évidence l'impact positif du dopage et du Co-dopage sur les propriétés thermoélectriques du ZnO. Les résultats montrent que la présence d'états dopants au niveau de Fermi entraîne une augmentation du coefficient de Seebeck tout en réduisant la conductivité thermique. Certains composés Co-dopés présentent des valeurs élevées de ZT, ce qui les rend très performants dans cette série. Enfin, l'étude des alliages demi-Heusler Nb<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>FeSb en faisant varier la concentration de Ti par pas de 25% a montré que l'ajout de Ti entraîne des variations notables du gap. Cela conduit à une augmentation de la conductivité électrique et à une diminution du coefficient de Seebeck en raison de l'augmentation de la concentration des porteurs. Cependant, l'augmentation de la conductivité thermique limite également les valeurs du ZT. Dans l'ensemble, ces recherches contribuent à l'optimisation des propriétés thermoélectriques, particulièrement pour les oxydes de zinc, et ouvrent de nouvelles perspectives pour le développement de dispositifs thermoélectriques.

## Liste des figures

Figure N°	Titre de la figure	Page
Figure 1.1	Schéma illustratif de l'effet Seebeck.	06
Figure 1.2	Schéma illustratif de l'effet Peltier.	07
Figure 1.3	Schéma illustratif de l'effet Thomson.	08
Figure 1.4	Dépendance à 300 K de propriétés thermoélectriques en fonction de la concentration de porteurs de charge.	10
Figure 1.5	Photo du rover Curiosity sur Mars (a) et du MMRTG à l'intérieur du rover (b), avec une vue détaillée du MMRTG (c) et du GPHS (d).	13
Figure 1.6	Un réseau de TEG avec un système électrique pour un véhicule hybride (a), et (b) une représentation schématique de l'AETEG.	15
Figure 1.7	Diagramme schématique de STEG (a) et (b) un système hybride CPV/STEG avec moteur Stirling.	17
Figure 1.8	La conception structurelle d'un WTEG (a), et (b) La représentation du WTEG examinée par M.N. Hasan et ses collègues.	19
Figure 1.9	Représentation regroupant les applications médicales de la réfrigération et de la génération thermique : (a et b) casque TEC, (c) TEC oculaire, (e) TEG portable, (f) TEG pour les stimulateurs cardiaques, (d) un système de refroidissement à base du TEC pour cryochirurgie.	20
Figure 1.10	Une photo de la configuration expérimentale et un schéma illustrant le module de refroidissement thermoélectrique utilisé pour refroidir un ordinateur à double processeur.	21
Figure 2.1	Structure cristalline du tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ).	24
Figure 2.2	Les matériaux thermoélectriques actuels à base de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ et leurs facteurs de mérite ZT en fonction de la température et de l'année, ou HD représente la déformation à chaud.	25
Figure 2.3	Structure cristalline de la skutterudite binaire $\text{MX}_3$ et remplie $\text{AM}_4\text{X}_{12}$ .	27
Figure 2.4	Les matériaux thermoélectriques actuels à base des skutterudites, ainsi que l'évolution de leurs facteurs de mérite ZT en fonction de la température et de l'année.	31
Figure 2.5	Structure cristallographique des clathrates de type I et II.	32
Figure 2.6	Les matériaux thermoélectriques à base de clathrates et leurs facteurs de mérite ZT en fonction de la température et de l'année.	34
Figure 2.7	Structure cristalline des alliages demi-Heusler.	35
Figure 2.8	Les matériaux thermoélectriques actuels à base des alliages demi-Heusler, ainsi que l'évolution de leurs facteurs de mérite ZT en fonction de la	39

	température et de l'année.	
Figure 2.9	La structure cristalline de l'oxyde de zinc.	40
Figure 2.10	Structure cristalline de $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ (a) et (b) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ .	43
Figure 2.11	Structure cristalline de l'oxyde pérovskite $\text{SrTiO}_3$ .	45
Figure 2.12	Les matériaux thermoélectriques actuels à base des oxydes et leurs facteurs de mérite ZT en fonction de la température et de l'année.	46
Figure 2.13	Illustration schématique du module TEG (a) et (b) une structure détaillée d'une paire individuelle de thermocouples à l'intérieur du module.	47
Figure 2.14	Schémas d'un thermocouple en mode de génération (a) et (b) en mode de réfrigération.	48
Figure 2.15	Différentes configurations géométriques possibles pour les thermocouples.	49
Figure 2.16	Schémas du générateur thermoélectrique annulaire solaire en plan : (a) avec un seul étage, (b) avec deux étages, et (c) segmenté.	50
Figure 2.17	Schémas du TEG segmenté après l'optimisation des longueurs (a), et (b) l'assemblage du TEG pour un fonctionnement à basse température.	51
Figure 3.1	Structure cristalline du $\text{CoSb}_3$ et $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ , respectivement.	61
Figure 3.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{CoSb}_3$ et $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ .	62
Figure 3.3	Structures des bandes électroniques et la densité d'états totale de $\text{CoSb}_3$ .	65
Figure 3.4	Structures des bandes électroniques et la densité d'états totale des $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ .	67
Figure 3.5	L'énergie totale et les bords d'énergie de bandes en fonction de la déformation uni-axiale de $\text{CoSb}_3$ .	69
Figure 3.6	L'énergie totale et les bords d'énergie de bandes en fonction de la déformation uni-axiale de $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ .	70
Figure 3.7	Taux de relaxation en fonction de la température des $\text{CoSb}_3$ et $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ .	71
Figure 3.8	La dépendance avec la température du coefficient de Seebeck des $\text{CoSb}_3$ et $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ .	72
Figure 3.9	La dépendance avec la température de la conductivité électrique des $\text{CoSb}_3$ et $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ .	74
Figure 3.10	La dépendance avec la température de la conductivité thermique des $\text{CoSb}_3$ et $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ .	76
Figure 3.11	La dépendance du ZT avec la température des $\text{CoSb}_3$ et $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ .	78
Figure 3.12	Structure cristalline du $\text{ZnO}$ .	80
Figure 3.13	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des $\text{ZnO}$ pure, dopé et Co-dopé.	82
Figure 3.14	Structures des bandes électroniques et la densité d'états totale de $\text{ZnO}$ pure et dopé.	86

Figure 3.15	Structures des bandes électroniques et la densité d'états totale de ZnO Co-dopé.	87
Figure 3.16	Taux de relaxation en fonction de la température des ZnO pure, dopé et Co-dopé.	90
Figure 3.17	La dépendance avec la température du coefficient de Seebeck des ZnO pure, dopé et Co-dopé.	92
Figure 3.18	La dépendance avec la température de la conductivité électrique des ZnO pure, dopé et Co-dopé.	94
Figure 3.19	La dépendance avec la température de la conductivité thermique des ZnO pure, dopé et Co-dopé.	96
Figure 3.20	La dépendance avec la température du ZT des ZnO pure, dopé et Co-dopé.	98
Figure 3.21	Structure cristallographique de NbFeSb : les phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ sont représentées de gauche à droite.	100
Figure 3.22	Énergie totale en fonction du volume des trois phases pour les composés NbFeSb.	101
Figure 3.23	Structure cristalline du Nb <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> FeSb, super-cellule de 12 atomes.	102
Figure 3.24	Evolution de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage Nb <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> FeSb, où x=0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1.	103
Figure 3.25	Variation des paramètres du réseau en fonction de la concentration x.	107
Figure 3.26	Structures des bandes et Densités d'états pour NbFeSb, le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin.	109
Figure 3.27	Structures des bandes et Densités d'états pour l'alliage Nb <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> FeSb, où x=0.25, 0.5, 0.75 et 1 le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin.	110
Figure 3.28	L'énergie totale et les bords d'énergie de bandes en fonction de la déformation uni-axiale de l'alliage NbFeSb.	113
Figure 3.29	L'énergie totale et les bords d'énergie de bandes en fonction de la déformation uni-axiale de l'alliage Nb <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> FeSb, où x=0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1.	114
Figure 3.30	Taux de relaxation en fonction de la température de l'alliage Nb <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> FeSb, où x=0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1.	115
Figure 3.31	La dépendance avec la température du coefficient de Seebeck de l'alliage Nb <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> FeSb, où x=0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1.	117
Figure 3.32	La dépendance avec la température de la conductivité électrique de l'alliage Nb <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> FeSb, où x=0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1.	119
Figure 3.33	La dépendance avec la température de la conductivité thermique de l'alliage Nb <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> FeSb, où x=0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1.	121

Figure 3.34	La dépendance avec la température du ZT de l'alliage $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$ , où $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1.	123
-------------	---	-----

## Liste des tableaux

Tableau N°	Titre du tableau	Page
Tableau 2.1	Les différentes possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler.	36
Tableau 3.1	Les paramètres d'entrée inclus dans le calcul des propriétés correspondant à chaque composé étudié.	54
Tableau 3.2	Les paramètres de réseau optimisés et l'énergie de formation. En plus des résultats expérimentaux et théoriques existantes dans la littérature.	64
Tableau 3.3	Gaps d'Énergie, la masse effective électronique et le potentiel de déformation pour $CoSb_3$ et $TRCo_4Sb_{12}$ .	68
Tableau 3.4	Les paramètres de réseau optimisés et l'énergie de formation. En plus des résultats expérimentaux et théoriques existantes dans la littérature.	84
Tableau 3.5	La bande interdite du ZnO dopé et Co-dopé, en comparant avec d'autres données expérimentales théoriques.	88
Tableau 3.6	Les paramètres structurales et l'énergie de formation à l'état d'équilibre. En plus des résultats expérimentaux et théoriques existantes dans la littérature de l'alliage $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$ , où $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1.	104
Tableau 3.7	Gaps d'Énergie, la masse effective électronique et le potentiel de déformation de l'alliage $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$ , où $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1.	111

## **Liste des abréviations**

Abréviation	Expression Complète
EIA	Energy Information Administration
TEG	Thermoelectric Generator
ZT	Facteur de mérite
TEM	Thermoelectric Materials
PF	Power factor
RTG	Radioisotope Thermoelectric Generator
MMRTG	Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator
GPHS	General Purpose Heat Source
AETEG	Automobile Exhaust Thermoelectric Generator
TEC	Thermoelectric Cooler
STEG	Solar Thermoelectric Generator
PV	Photovoltaic
CPV	Concentrated Photovoltaic
HTF	Heat Transfer Fluid
WTEG	Wearable Thermoelectric Generator
PGEC	Phonon Glass Electron Crystal
FFL	Filling Fraction Limit
SPS	Spark Plasma Sintering
HH	Half Heusler
FH	Full Heusler
STEG	Segmented Thermoelectric Generator
SSTEG	Solar Segmented Annular Thermometric Generator
DFT	Density Functional Theory
FP-LAPW	Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave
GGA	Generalized Gradient Approximation

ZB	Brillouin Zone
CBM	Conduction Band Minimum
VBM	Valence Band Maximum
DOS	Density of States
TDOS	Total Density of States
PDOS	Partial Density of States
SO	Spin Orbit
mBJ	modified Becke-Johnson
TR	Terre Rare

# Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 Thermoélectricité et ses applications .....	5
1.1 Introduction.....	5
1.2 Les effets thermoélectriques .....	5
1.2.1 L'effet Seebeck.....	6
1.2.2 L'effet Peltier .....	7
1.2.3 L'effet Thomson.....	8
1.3 Facteur de mérite .....	9
1.4 Critère de sélection des matériaux thermoélectriques .....	10
1.5 Les applications .....	12
1.5.1 Applications spatiales.....	12
1.5.2 Applications automobiles .....	13
1.5.3 Applications de génération d'électricité à partir de la chaleur solaire .....	15
1.5.4 Applications portables .....	17
1.5.5 Applications médicales.....	19
1.5.6 Applications de refroidissement des composants électroniques et optoélectroniques	20
1.6 Conclusion .....	21
Chapitre 2 Matériaux et modules générateurs Thermoélectriques .....	22
2.1 Introduction.....	22
2.2 Matériaux thermoélectriques .....	22
2.2.1 Tellure de bismuth.....	23
2.2.2 Matériaux à cages .....	26
2.2.3 Les oxydes .....	39
2.3 Module générateur thermoélectrique .....	46
2.4 Conclusion .....	51
Chapitre 3 Résultats et discussions .....	53

3.1	Introduction.....	53
3.2	Détails de calcul.....	53
3.2.1	Propriétés structurales.....	55
3.2.2	Énergies de formation.....	55
3.2.3	Propriétés électroniques.....	56
3.2.4	Propriétés Thermoélectriques .....	57
3.3	Les Skutterudites : $\text{CoSb}_3$ et $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ .....	60
3.3.1	Propriétés structurales.....	61
3.3.2	Propriétés électroniques.....	64
3.3.3	Propriétés thermoélectriques .....	68
3.4	Les Oxydes : L'Oxyde de Zinc ( $\text{ZnO}$ ).....	78
3.4.1	Propriétés structurales.....	80
3.4.2	Propriétés électroniques.....	84
3.4.3	Propriétés thermoélectriques .....	89
3.5	Les alliages demi-Heusler : $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ .....	98
3.5.1	Stabilité des phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ .....	99
3.5.2	Propriétés structurales.....	102
3.5.3	Propriétés électroniques.....	107
3.5.4	Propriétés thermoélectriques .....	112
3.6	Conclusion .....	124
	Conclusion Générale .....	126
	Références bibliographiques .....	129
	Productions scientifiques .....	149

## Introduction générale

La demande mondiale en énergie constitue un défi majeur dû à la croissance démographique et au développement rapide de l'industrie, ce qui rend la fourniture d'énergie à grande échelle plus difficile. Dans ces circonstances, les énergies fossiles deviennent inévitables pour répondre à cette demande énergétique croissante. Cependant, l'utilisation de combustibles fossiles n'est pas une solution durable, car la pénurie et l'épuisement de ces ressources sont devenus un problème sérieux qui limite leurs développements et peut conduire à des crises énergétiques. La situation actuelle souligne l'urgence de trouver des ressources d'énergie durables et alternatives afin d'assurer la pérennité de notre mode de vie au cours du XXI<sup>e</sup> siècle, ce qui suscite un vif intérêt pour le développement des énergies renouvelables. Il s'agit notamment des technologies de conversion d'énergie solaire, éolienne, biomasse, géothermique et hydraulique en énergie électrique [1]. D'après les données de l'Administration américaine d'information sur l'énergie (EIA) pour l'année 2022, les combustibles fossiles demeurent prépondérants, représentant environ 79 % de la consommation d'énergie totale aux États-Unis. Les énergies renouvelables, quant à elles, ne représentent que 13 % de cette consommation, tandis que le nucléaire compte pour environ 8 %. Seulement 35 % de cette énergie produite est consommée dans divers secteurs d'utilisation finale, ce qui se traduit par une dissipation de près de 65 %, dont une grande quantité est perdue sous forme de chaleur [2]. Ces pertes d'énergie sont inévitables lors de la transformation d'une forme d'énergie en une autre forme. Un autre exemple de gaspillage d'énergie est la chaleur dissipée lors du processus de combustion dans les moteurs de voiture [3]. Par ailleurs, d'importantes ressources naturelles en termes de chaleur restent inexploitées. Cette statistique souligne le besoin urgent de s'attaquer à ces pertes d'énergie afin d'améliorer l'efficacité énergétique, de réduire l'impact environnemental et d'optimiser l'utilisation de l'énergie. Il est indéniable qu'une approche rentable pour récupérer la chaleur résiduelle et exploiter la chaleur naturelle pour générer une énergie supplémentaire pourrait révolutionner la génération d'énergie renouvelable. La thermoélectricité présente une possibilité de convertir une partie de cette chaleur en électricité utilisable grâce à l'effet Seebeck. En plus de la production

d'énergie, ils peuvent également convertir un gradient de tension en différence de température grâce à l'effet Peltier [4,5]. Des dispositifs concrets, connus sous le nom de modules générateurs thermoélectriques (TEG), sont utilisés pour exploiter ces effets thermoélectriques et effectuer la conversion [6]. Ces TEG sont généralement composés de matériaux spécifiques. Ce qui en fait une technologie d'un grand intérêt offre un large éventail de solutions durables permettant à la fois la récupération de chaleur perdue et la réfrigération. Cette nouvelle source d'énergie a considérablement suscité l'intérêt de la recherche des matériaux thermoélectriques abondants présentant des propriétés spécifiques, notamment une efficacité de conversion élevée, peu coûteux, non toxiques, qui peuvent être traités à des échelles économiquement viables, adaptés à différentes gammes de températures [7]. L'efficacité de conversion d'énergie de ces matériaux est liée au facteur de mérite ( $ZT$ ), qui est proportionnel à la conductivité électrique, au carré du coefficient Seebeck, à la température et à l'inverse de la conductivité thermique [8].

Actuellement, la thermoélectricité présente d'impressionnants impacts scientifiques, environnementaux, technologiques et socio-économiques. Bien que des efforts considérables ont été déployés ces dernières décennies pour faire mûrir cette technologie et la rendre viable commercialement. Malgré que son efficacité médiocre a limité leur utilisation à des applications de niche. La simplicité, la longévité et un fonctionnement silencieux les rendent très attractifs [9]. Un exemple notable de l'utilisation de dispositifs thermoélectriques se trouve dans le service automobile, où des dispositifs sont installés à l'intérieur des tuyaux d'échappement, permettant de récupérer la chaleur perdue et de la convertir en énergie électrique supplémentaire [10]. La NASA utilise largement cette technologie pour produire de l'énergie dans ses missions spatiales [11]. Une autre application courante est la réfrigération, où de petits refroidisseurs thermoélectriques sont employés pour refroidir des composants électroniques et optoélectroniques. L'expansion future de cette technologie est liée principalement à une amélioration requise des performances des matériaux. Les deux principales orientations de recherche sont la nanostructuration de matériaux déjà connus [12,13], et d'autre part, la mise au point de nouveaux matériaux caractérisés par des structures cristallines complexes, tels que les skutterudites, les clathrates, les alliages demi-Heusler, et les phases de Zintl [14–17]. Ces matériaux bénéficient d'une faible conductivité thermique, conduisant à des valeurs relativement élevées de  $ZT$ .

Au cours des dernières années, les calculs *ab-initio* ont largement contribué au développement de nombreuses technologies modernes, y compris certains nouveaux matériaux potentiellement thermoélectriques. Malgré leur caractère approximatif, ces calculs peuvent désormais offrir des prédictions précises et des aperçus sur le comportement des nouveaux matériaux, facilitant leur validation et leur confirmation expérimentale. Grâce à ces informations, la conception de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques ainsi que l'amélioration de la performance des matériaux existants pour des applications spécifiques sont désormais possibles.

L'objectif principal de cette thèse est de trouver de nouveaux matériaux thermoélectriques de type n et p adaptés à différentes plages de températures : haute, intermédiaire et basse température, capables d'améliorer l'efficacité de conversion énergétique des modules générateurs thermoélectriques. Pour ce faire, une approche *ab-initio* sera utilisée en se basant sur deux codes (Wien2k [18] et BoltzTraP2 [19]), tout en combinant les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques dans le but de trouver de nouveaux matériaux répondant à ces critères.

La thèse est composée en trois chapitres principaux, dont deux chapitres se consacrent à l'état de l'art de la thermoélectricité et aux matériaux thermoélectriques, tandis que le troisième chapitre présente les résultats obtenus. Le premier chapitre aborde brièvement le domaine de la thermoélectricité, mettant en évidence les coefficients de transport associés ainsi que les relations interdépendantes entre eux. L'accent est mis sur la compréhension approfondie des paramètres qui affectent les performances thermoélectriques et les Critères de sélection, offrant des orientations pour la sélection de nouveaux matériaux et le développement de nouveaux concepts visant à améliorer leurs performances. Dans le deuxième chapitre, les différentes classes de matériaux qui ont marqué un tournant dans la recherche de la thermoélectricité sont discutées, mettant soigneusement en évidence les techniques utilisées pour améliorer leurs performances. Ensuite, une explication des TEG est fournie, décrivant leur fonctionnement. Le troisième chapitre englobe les principaux résultats obtenus. Il est consacré à l'étude des propriétés électroniques et thermoélectriques passant par les propriétés structurales, ces résultats sont ensuite comparés aux autres travaux théoriques et expérimentaux. Toute l'attention est spécifiquement portée sur l'influence du remplissage, du dopage et de l'alliage de la série des skutterudites, l'oxyde de zinc et demi-Heusler, respectivement. Dans le but d'améliorer leurs

performances et d'élargir ainsi le champ des applications potentielles. Enfin, une conclusion et des perspectives sont discutées dans le cadre d'améliorer la performance des modules générateurs thermoélectriques.

# Chapitre 1

## Thermoélectricité et ses applications

### 1.1 Introduction

Ce chapitre introductif fournit un aperçu de l'état de l'art de la thermoélectricité, qui permet d'établir les fondements nécessaires pour développer une compréhension approfondie de ce domaine. Tout d'abord, la théorie ainsi que les phénomènes prédominants qui influencent les propriétés des matériaux thermoélectriques sont présentés. Ensuite, les paramètres thermoélectriques et électroniques, impactant le facteur de mérite ont été décrits. Suite à une présentation générale des phénomènes thermoélectriques et des grandeurs physiques qui les régissent, une attention particulière est accordée aux applications actuelles de la thermoélectricité.

### 1.2 Les effets thermoélectriques

Les phénomènes thermoélectriques ont été découverts au cours du XIXe siècle, définis comme la conversion directe d'une différence de température à travers un couple de matériaux en une différence de potentiel électrique, et réciproquement. Ils regroupent trois effets distincts, connus sous le nom d'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. Le premier a été découvert par Seebeck et compris plus tard par Oersted, il implique l'apparition d'un potentiel électrique à la jonction de deux matériaux soumis à un gradient de température. Plus tard, Peltier découvrit que le passage d'un courant à travers les deux matériaux provoquait l'absorption de chaleur à une jonction et son expulsion à l'autre. Par la suite, Thomson a également montré que ces deux effets, Seebeck et Peltier, sont liés entre eux. Ces trois effets sont interdépendants, comme montré ci-dessous, et seront examinés en détail dans les sections suivantes.

### 1.2.1 L'effet Seebeck

L'effet Seebeck a été découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821. Seebeck a observé la déviation de l'aiguille d'une boussole lorsque deux conducteurs distincts étaient connectés en boucle fermée et soumis à une différence de température [20]. Il a initialement attribué cette déviation à des effets magnétiques, croyant qu'elle était causée par la réaction différente des métaux à la différence de température. Cependant, cette notion fut plus tard corrigée par Oersted, qui établit que la déviation était liée à un courant électrique circulant dans la boucle plutôt qu'à un champ magnétique. Fondamentalement, une force électromotrice était générée entre deux matériaux conducteurs différents A et B connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle, et exposés à un gradient de température entre les jonctions 1 et 2 avec  $T_1 > T_2$ , comme illustré dans la Figure 1.1.

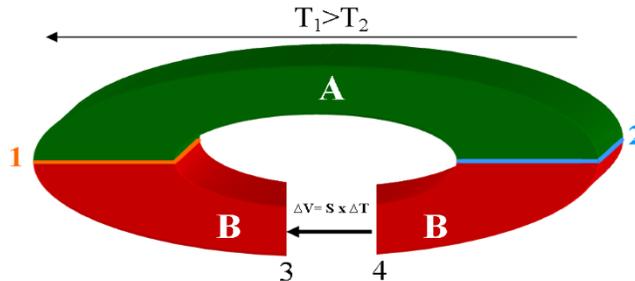


Figure 1.1 – Schéma illustratif de l'effet Seebeck

Le gradient de température induit une différence de potentiel aux deux extrémités, tandis que le déplacement des électrons à travers les métaux génère une tension entre les points 3 et 4. Le coefficient de proportionnalité entre la tension générée ( $\Delta V$ ) et la différence de température appliquée ( $\Delta T = T_1 - T_2$ ) est désigné comme le coefficient de Seebeck ( $S$ ), généralement mesuré en unités de  $VK^{-1}$ . Cette relation est formulée dans l'Équation (1.1).

$$S_{AB} = S_A - S_B = \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (1.1)$$

## 1.2.2 L'effet Peltier

En 1834, Jean Charles Athanase Peltier a mis en évidence un autre effet thermoélectrique majeur. Lorsqu'une tension est appliquée aux jonctions de deux matériaux différents A et B, un gradient de température apparaît. C'est ce qu'on appelle l'effet Peltier [21]. Une représentation schématique de l'effet Peltier est présentée dans la Figure 1.2. Essentiellement, le passage du courant à travers les deux matériaux provoque l'absorption de chaleur à une jonction et son expulsion à l'autre. Selon la direction du courant, une jonction se réchauffe tandis que l'autre se refroidit.

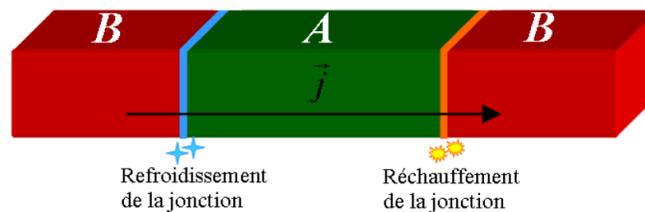


Figure 1.2 – Schéma illustratif de l'effet Peltier

L'amplitude de la chaleur produite ou absorbée  $Q$  (comptée en positif si libérée et en négatif si absorbée), est directement proportionnelle au courant électrique appliqué dans le circuit  $I$ . La constante de proportionnalité  $\Pi_{AB}$ , connue sous le nom de coefficient de Peltier pour les conducteurs A et B, respectivement. En somme,  $Q$  est donnée par l'équation reliant ces paramètres.

$$Q = \Pi_{AB} * I = (\Pi_A - \Pi_B) * I. \quad (1.2)$$

L'effet Peltier est causé par le changement d'entropie des porteurs de charge électrique lorsqu'ils traversent une jonction entre deux conducteurs différents. Ce changement de chaleur à la jonction, sous forme d'absorption ou de dissipation, dépend entièrement de la direction du courant au niveau de la jonction, a été expliqué par Lenz [6]. L'effet Peltier est souvent difficile à démontrer à l'aide de thermocouples métalliques car il est généralement accompagné de l'effet Joule. Ce n'est que jusqu'aux années 1950 que l'application pratique de l'effet thermoélectrique dans les matériaux semi-conducteurs a été introduite.

### 1.2.3 L'effet Thomson

William Thomson a découvert que lorsqu'une combinaison de ces deux effets est présente, c'est-à-dire lorsqu'un courant électrique circule conjointement avec un gradient de température au sein d'un conducteur, on peut observer une manifestation de la direction du flux des porteurs électriques par rapport au gradient de température à l'intérieur d'un conducteur, comme le montre la Figure 1.3. Dans ce contexte, les porteurs absorbent de l'énergie sous forme de chaleur lorsqu'ils circulent dans une direction opposée au gradient thermique, augmentant ainsi leur énergie potentielle. En revanche, lorsqu'ils circulent dans la même direction que le gradient thermique, ils libèrent de la chaleur, diminuant ainsi leur énergie potentielle [22].

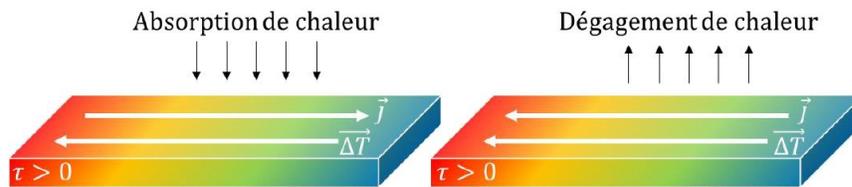


Figure 1.3 – Schéma illustratif de l'effet Thomson

Le coefficient de Thomson ( $\tau$ ) est défini comme le rapport de la modification réversible du contenu thermique ( $Q$ ) et du gradient de température ( $\Delta T$ ) par unité de courant électrique ( $I$ ), donné par l'équation (1.3).

$$\Delta Q = \tau * I * \Delta T. \quad (1.3)$$

Le principe de l'effet Thomson permet de déterminer les trois coefficients thermoélectriques fondamentaux sans nécessiter l'implication d'un deuxième matériau, ni la nécessité d'une jonction (voir Figure. 1.3). Cette approche représente une contribution substantielle à la compréhension des phénomènes thermoélectriques. Les coefficients de Seebeck ( $S$ ), de Peltier ( $\Pi$ ) et de Thomson ( $\tau$ ) sont liés grâce aux relations de Kelvin. Ces relations ont été prouvées expérimentalement dans de nombreux matériaux thermoélectriques, données par :

$$\tau = T \frac{dS}{dT}, \Pi = TS. \quad (1.4)$$

### 1.3 Facteur de mérite

Ces dernières années, les matériaux thermoélectriques (TEM) ont suscité un intérêt considérable en raison de l'accroissement des besoins énergétiques et des préoccupations liées aux combustibles fossiles. Les TEM sont capables de convertir directement la chaleur en l'électricité et vice versa. Leur efficacité thermoélectrique est quantifiée par une grandeur sans dimension connue sous le nom de facteur de mérite ( $ZT$ ) [8], défini comme suit :

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{k} T. \quad (1.5)$$

Dans cette équation,  $S$  représente le coefficient de Seebeck ( $S$ ) ( $VK^{-1}$ ),  $\sigma$  est la conductivité électrique ( $Sm^{-1}$ ),  $T$  est la température absolue ( $K$ ) et  $k$  symbolise la conductivité thermique ( $Wm^{-1}K^{-1}$ ). Le numérateur,  $\sigma S^2$ , est appelé facteur de puissance ( $PF$ ), car il est directement lié à la puissance de sortie générée par un dispositif thermoélectrique. La conductivité thermique est constituée de deux contributions, à savoir la contribution électronique ( $k_e$ ) et celle liée au réseau cristallin ( $k_L$ ),  $k = k_e + k_L$ . Pour obtenir une conversion efficace dans les dispositifs thermoélectriques, des valeurs élevées de  $ZT$  sont nécessaires. Actuellement, il n'existe pas de limite théorique pour  $ZT$ , ce qui stimule la recherche de nouveaux matériaux prometteurs. Cette quête est d'un grand intérêt pour le développement et l'amélioration de la technologie thermoélectrique.

Afin de maximiser le facteur de mérite  $ZT$  d'un matériau, il est nécessaire de chercher à maximiser le numérateur  $PF$  tout en minimisant simultanément la conductivité thermique. Pour ce faire, il est préférable d'avoir un coefficient de Seebeck élevé associé à une conductivité électrique élevée pour réduire la génération de chaleur Joule, ainsi qu'une faible conductivité thermique serait souhaitable pour retenir la chaleur à la jonction. Cependant, l'expression du facteur de mérite souligne la complexité de l'optimisation des matériaux, car les propriétés des matériaux sont interdépendantes. Elles dépendent d'une multitude de facteurs qui interagissent entre eux pour influencer les propriétés du matériau.

## 1.4 Critère de sélection des matériaux thermoélectriques

Les trois paramètres de l'expression du  $ZT$ , notamment le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et thermique dépendent tous de la concentration de porteurs de charge ( $n$ ) dans le matériau [8], leurs variations sont illustrées dans la Figure 1.4. On peut observer que les métaux présentent une conductivité électrique élevée, un faible coefficient de Seebeck et une conductivité thermique élevée, tandis que les isolants montrent le schéma inverse, ils présentent une faible conductivité thermique et un coefficient de Seebeck élevé, mais également une faible conductivité électrique. Par conséquent, on constate qu'un pic du  $ZT$  se produit pour des concentrations d'environ  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . L'optimisation de ces propriétés pour un matériau donné est une tâche complexe. Malheureusement, il semble difficile pour un matériau de posséder simultanément les caractéristiques des métaux et des isolants. Dès 1957, Ioffe a rapporté que les matériaux thermoélectriques les plus performants sont généralement des semi-conducteurs fortement dopés, caractérisés par une densité de porteurs de charge d'environ  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [23].

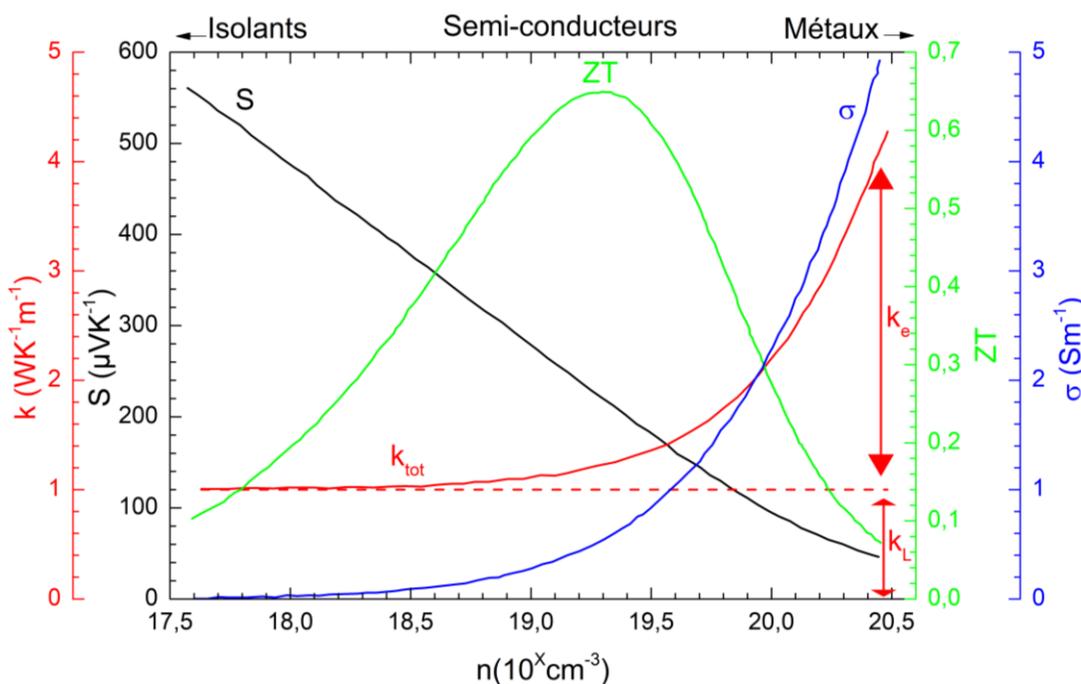


Figure 1.4 – Dépendance à 300 K de propriétés thermoélectriques en fonction de la concentration de porteurs de charge ( $n$ ).

Comme représenté dans la Figure 1.4, le coefficient de Seebeck diminue avec l'augmentation de la concentration de porteurs, tandis que la contribution électrique à la conductivité thermique augmente. De plus, la conductivité électrique augmente grâce à la présence de porteurs de charge, qui transportent l'électricité à travers le matériau. En revanche, une faible concentration de charge restreint le nombre de porteurs disponibles. Selon la théorie du transport de Boltzmann,  $S$  et  $\sigma$ , pour un métal et un semi-conducteur dégénéré, pourraient être définis comme :

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (1.6)$$

$$\sigma = ne\mu = ne \left(\frac{e\tau}{m^*}\right) = \frac{ne^2}{m^*} \tau. \quad (1.7)$$

Où  $k_B$ ,  $e$ ,  $h$ ,  $n$ ,  $\mu$ ,  $\tau$ , et  $m^*$  sont les symboles utilisés pour représenter respectivement la constante de Boltzmann, la charge électrique du porteur, la constante de Planck, la concentration de porteurs, la mobilité des porteurs de charge, le temps de relaxation et la masse effective.

La conductivité thermique constitue un deuxième facteur crucial à optimiser pour maximiser le  $ZT$ . En effet, l'amélioration de la performance thermoélectrique d'un matériau est favorisée par une diminution de sa conductivité thermique. Cette grandeur, définie ci-dessous, peut être vue comme la somme de deux contributions principales : la contribution électronique ( $k_e$ ) et la contribution des vibrations du réseau ( $k_L$ ).  $k_e$  est liée à la conductivité électrique via la loi de Wiedemann-Franz,  $k_e = LT\sigma$ , dans laquelle  $L$  représente le facteur de Lorentz. Par conséquent, l'expression du facteur de mérite  $ZT$  peut être réécrite sous la forme  $ZT = S^2 k_e / L(k_e + k_L)$ , ce qui démontre que sa maximisation implique la minimisation du  $ZT$ . D'autre part, la relation entre la concentration de charge et ces trois grandeurs n'est pas linéaire. En effet, à des concentrations de charge très élevées, les porteurs de charge peuvent interagir et provoquer une diminution du coefficient de Seebeck et une augmentation de la conductivité électrique. À l'inverse, ces tendances s'inversent à des concentrations de charge très faibles. Ces interactions entre les porteurs de charge et les paramètres électroniques et thermoélectriques des matériaux contribuent à complexifier leur comportement, nécessitant une étude approfondie. Ces paramètres sont étroitement interdépendants, ce qui souligne l'importance de comprendre leur dépendance

mutuelle ainsi que leurs interrelations pour optimiser ZT et améliorer les performances thermoélectriques.

## 1.5 Les applications

La thermoélectricité, considérée comme une technologie respectueuse de l'environnement, a émergé comme un domaine d'étude prometteur doté d'un large éventail d'applications potentielles dans divers domaines. Les TEG, en état solide et compacts, offrent des avantages significatifs tels qu'une absence de pièces mobiles, un fonctionnement silencieux et une durabilité étendue. Ces caractéristiques permettent d'envisager des applications concrètes dans divers secteurs. Cette section se concentre principalement sur l'exploration des applications thermoélectriques, fournissant ainsi une brève analyse et des perspectives pratiques concernant les applications qui ont un impact sur notre quotidien.

### 1.5.1 Applications spatiales

Les TEG ont trouvé une utilisation étendue dans des contextes où l'accès au réseau électrique conventionnel est limité. Un exemple notable se trouve dans l'espace. Dans ce contexte, les TEG sont devenus essentiels pour alimenter les sondes spatiales et les satellites [24]. De plus, les missions spatiales ont également bénéficié de l'application de la technologie de génération d'énergie thermoélectrique. En réponse à l'intérêt et à l'engagement des États-Unis dans l'exploration spatiale, les générateurs thermoélectriques à radioisotope (RTG) ont été adoptés. Les RTG fonctionnent en convertissant la chaleur émise par la désintégration de matériaux radioactifs en électricité utilisable. Ils se composent essentiellement de deux éléments clés : une source de chaleur contenant des matériaux radioactifs, principalement le plutonium 238, et des thermocouples qui convertissent l'énergie thermique produite en électricité. La NASA a répondu à la demande d'énergie pour ses missions spatiales en utilisant les RTG [25]. Parmi ces missions figuraient Galileo en direction de Jupiter, Ulysses en orbite solaire, Cassini vers Saturne, New Horizons pour l'exploration de Pluton, ainsi que le rover Curiosity sur Mars. Pour alimenter Curiosity, un générateur thermoélectrique à radioisotope multi-missions (MMRTG) a été développé et soumis à des tests rigoureux. Ce MMRTG, également appelé eMMRTG [26], utilise de nouveaux matériaux thermoélectriques de type skutterudite pour atteindre une efficacité

supérieure [27]. La Figure 1.5 présente une photographie du rover Curiosity ainsi qu'une description détaillée des composants du MMRTG, y compris la source de chaleur (GPHS).

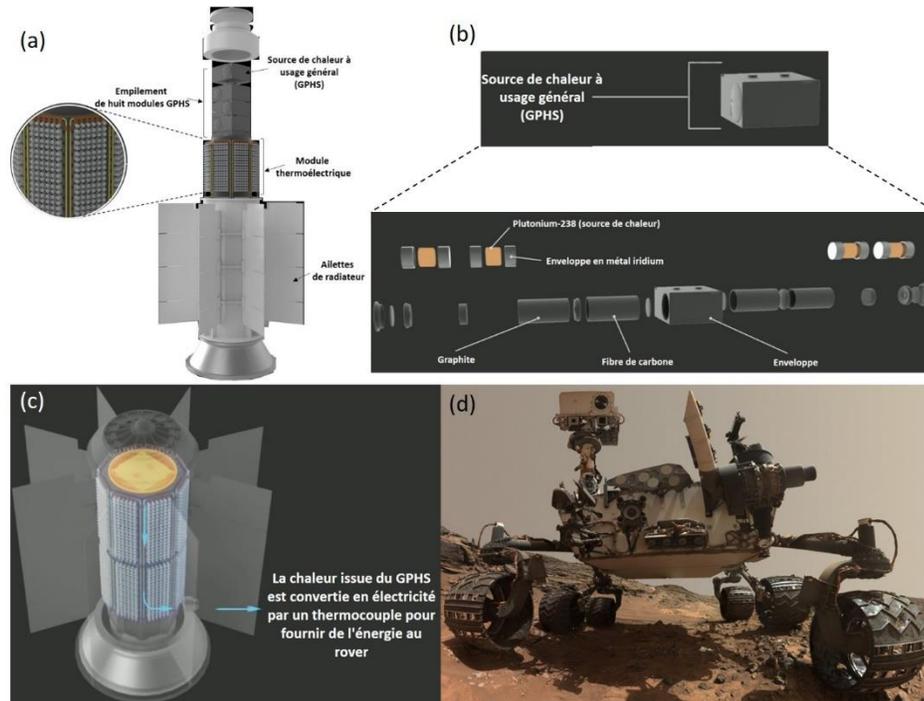


Figure 1.5 – Une vue détaillée du MMRTG (a) et du GPHS (b), avec une photo du MMRTG (c) et du rover Curiosity sur Mars (d).

## 1.5.2 Applications automobiles

L'utilisation de la génération d'énergie thermoélectrique dans le secteur automobile a attiré une attention considérable. En effet, en ce qui concerne les véhicules, une partie de l'énergie produite par la combustion du carburant est effectivement utilisée pour propulser le véhicule, tandis que la majeure partie est dissipée sous forme de gaz d'échappement non exploités [28]. C'est dans ce cadre que les générateurs thermoélectriques d'échappement pour automobiles (AETEG) peuvent être une solution. Ils permettent la récupération et la conversion des gaz d'échappement produits en électricité, destinée à alimenter les moteurs des voitures et des dispositifs électroniques supplémentaires [29]. Cette approche contribue à une réduction de la consommation de carburant. Dans la plupart des prototypes testés, un AETEG est installé à l'intérieur du conduit d'échappement, comme le montre la Figure 1.6. Le concept global de

AETEG comprend trois composants essentiels, schématiquement illustré dans la Figure 1.6 (b). Tout d'abord, des modules thermoélectriques, un échangeur de chaleur est utilisé pour transférer la chaleur des gaz d'échappement en circulation vers le côté chaud des modules. De plus, un dissipateur de chaleur ou un fluide est mis en place pour évacuer la chaleur du côté froid des modules, assurant ainsi un gradient de température efficace.

D'importantes entreprises automobiles ont manifesté un vif intérêt pour l'exploitation de l'énergie des gaz d'échappement à l'aide des AETEG [30]. Des données récentes sur une voiture BMW 535i équipée d'un dispositif thermoélectrique ont démontré une réduction de la consommation de carburant. Des améliorations supplémentaires dans ce domaine pourraient encore améliorer ces gains, ce qui suscite un intérêt considérable pour cette recherche. Dans une étude menée par *X. Li et al.* [31], une analyse du AETEG a été entreprise, en se focalisant particulièrement sur l'influence du nombre et de la distribution des modules thermoélectriques au sein du système. À la suite des optimisations, le rendement de conversion a atteint 2.51 % [31]. Parallèlement, *Y. Wang et al.* [32] ont effectué une analyse des effets de différents facteurs tels que les côtés chauds et froids, les résistances internes et externes sur la puissance de sortie et le rendement du AETEG. En se basant sur le modèle mathématique, ils ont obtenu un rendement d'environ 7 % [32]. En outre, *I.S. Suh et al.* [33], des TEG ont non seulement été incorporés dans des systèmes de batterie au lithium, mais leurs performances de récupération de chaleur en hiver et de refroidissement en été ont également été évaluées grâce à des simulations. La tension de sortie maximale obtenue par des dispositifs thermoélectriques est de 5.5 V pendant la période hivernale [33].

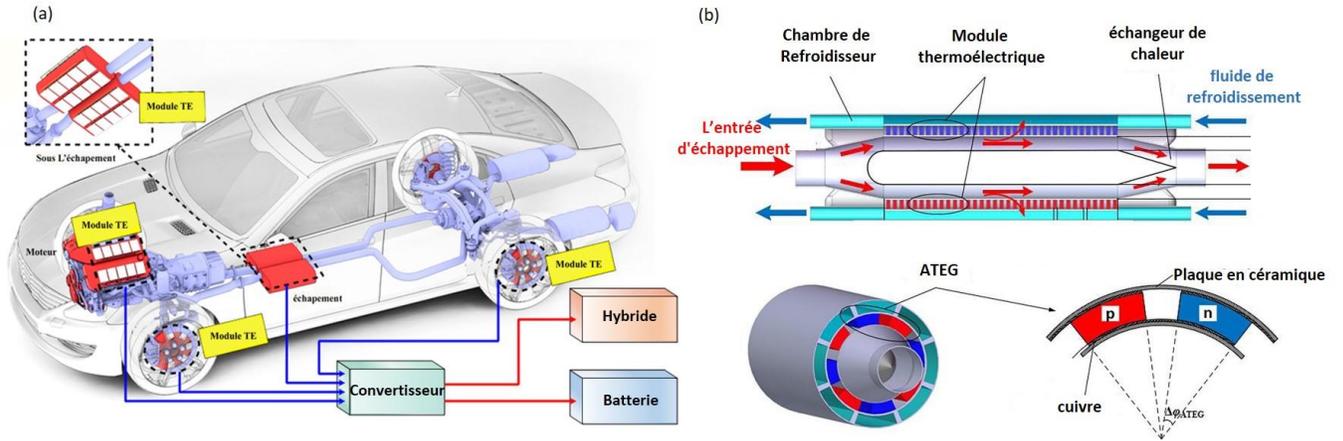


Figure 1.6 – Un réseau de TEG avec un système électrique pour un véhicule hybride (a), et (b) une représentation schématique de l’AETEG.

### 1.5.3 Applications de génération d’électricité à partir de la chaleur solaire

En parallèle des avancées rapides des technologies solaires dans les futurs systèmes énergétiques, des recherches sont constamment menées pour améliorer les performances et la rentabilité de ces systèmes, tout en cherchant à développer des technologies innovantes qui surpassent les systèmes solaires conventionnels existants. Une approche novatrice récente dans ce domaine consiste à combiner des modules thermoélectriques avec des panneaux solaires, soit pour le refroidissement (TEC), soit pour la génération d’électricité (TEG). Cette combinaison permet d’exploiter de manière optimale la chaleur résiduelle générée par les panneaux solaires ou même par l’énergie solaire directe [34]. Un générateur thermoélectrique solaire (STEG) est un dispositif qui exploite l’énergie des rayons solaires pour générer de l’électricité. Un exemple de STEG est représenté de manière schématique dans la Figure 1.7 (a) [35]. Contrairement aux cellules photovoltaïques, les STEG ne sont pas capables de convertir directement les rayonnements solaires en énergie électrique. Par conséquent, ils nécessitent un moyen pour convertir ces rayonnements en énergie thermique, ce qui peut être réalisé à l’aide de dispositifs tels que des absorbeurs solaires. De plus, la chaleur excédentaire produite par une cellule PV ne serait pas suffisante pour être efficacement utilisée dans un STEG. Pour augmenter cette énergie thermique, il est possible d’appliquer une concentration thermique à l’aide d’une plaque conductrice ou d’un échangeur de chaleur entre les modules STEG et les cellules PV. Toutefois,

l'introduction d'un échangeur de chaleur ou d'une plaque conductrice entraînerait une augmentation des résistances thermiques entre les modules PV et le STEG, entraînant une réduction de la chaleur du côté chaud du STEG et également surchargerait les cellules PV en termes de refroidissement. Par conséquent, dans de telles configurations, il devient essentiel d'appliquer une charge de refroidissement significative du côté froid du STEG pour compenser ces effets [35].

Au cours de la dernière décennie, un grand nombre d'articles de recherche et de revues ont porté leur attention sur les systèmes hybrides PV-TEG, cherchant à améliorer les performances globales [36]. Cependant, l'association de ces deux systèmes est complexe et une intégration efficace est essentielle [37]. Une proposition de configuration a été faite par *A. Abdo et al.* [38], ont développé une configuration associant un concentrateur photovoltaïque (CPV) et un générateur thermoélectrique solaire STEG, intégrés avec un échangeur de chaleur à micro-canaux pour un refroidissement efficace. Ce nouveau système hybride a été comparé à une configuration conventionnelle dans laquelle un STEG était directement fixé à l'arrière du CPV. Les résultats ont montré que le nouveau système générait plus de puissance de sortie et pouvait fonctionner à des taux de concentration plus élevés avec des températures de cellule solaire moyennes encore plus basses que le système conventionnel [38]. Dans une autre étude, *A. Mohammadnia et al.* [39], ont proposé un système hybride innovant de récupération d'énergie basé sur la séparation de l'irradiation solaire. Ce système est composé d'un concentrateur solaire, d'un diviseur de faisceau, de cellules PV, d'un STEG et d'un moteur Stirling, comme illustré à la Figure 1.7 (b). Ils produisent de l'énergie électrique directement à partir des photons réfléchis, tandis que les photons transmis sont piégés dans la cavité et produisent une énergie thermique de haute qualité, utilisée par le TEG et le moteur Stirling pour générer de l'électricité supplémentaire. De plus, la chaleur rejetée par le moteur Stirling et la CPV est transférée vers un réservoir, contribuant à une efficacité du système de 21.8 % [39]. Enfin, *M. Gharzi et al.* [40] ont introduit un collecteur parabolique dans un système solaire hybride (PTC-TEG), en testant deux approches visant à améliorer l'efficacité. La première consiste à pressuriser le fluide de transfert de chaleur (HTF) dans le tube absorbeur à l'aide d'une unité de contrôle de pression, tandis que la deuxième propose d'installer un module TEG à l'arrière du réflecteur pour générer une puissance électrique supplémentaire à partir du rayonnement solaire absorbé. Ces deux approches ont été mises en œuvre sur un collecteur parabolique équipé d'un mécanisme de suivi des axes polaires N-S et E-

O. Les résultats de l'évaluation ont montré que l'efficacité thermique augmentait de 6.88 % à 14.64 % grâce à l'augmentation de la pression du fluide de transfert de chaleur par rapport au PTC conventionnel, respectivement, et à l'intégration de série de 70 modules TEG, contribuant de 0.96 % à 1.11 % à l'efficacité totale accrue du système proposé. Dans l'ensemble, ces nouvelles configurations apportent une contribution aux systèmes hybrides photovoltaïques-thermoélectriques, même si ces systèmes sont plus onéreux et impliquent une complexité accrue [40].

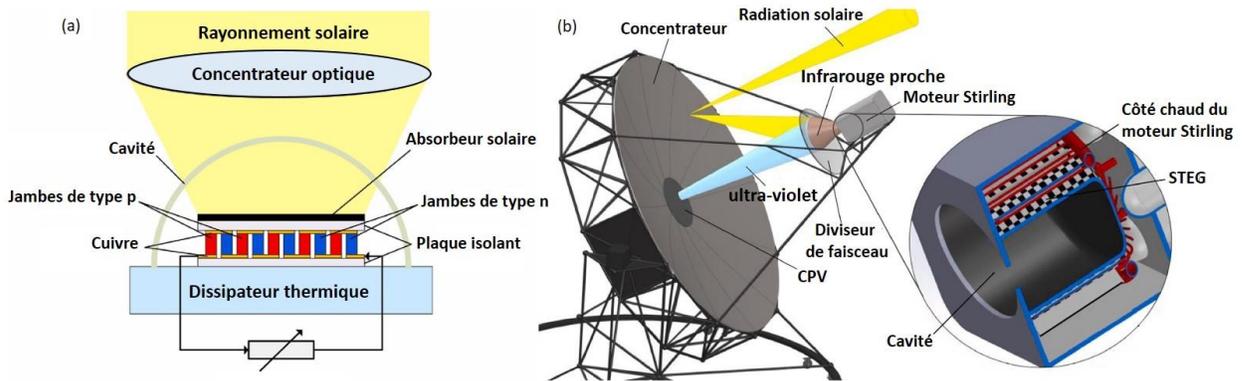


Figure 1.7 – Diagramme schématique de STEG (a) et (b) un système hybride CPV/STEG avec moteur Stirling.

### 1.5.4 Applications portables

Les générateurs thermoélectriques peuvent être intégrés dans des dispositifs portables tels que des montres et des vêtements, leur permettant de générer de l'électricité à partir de la chaleur corporelle résultant du contact avec la peau humaine ou de l'environnement. Cette intégration prolonge la durée de vie de la batterie ou alimente directement les appareils [41]. Les générateurs thermoélectrique portables (WTEG) présentent des exigences clés, notamment des dimensions réduites et la flexibilité du substrat pour une intégration confortable, ce qui implique également que les matériaux actifs déposés puissent résister aux contraintes mécaniques induites par la flexion et s'adapter à des surfaces non planes [42]. Une illustration de la conception structurelle d'un WTEG est présentée dans la Figure 1.8 (a) [43].

Pendant la dernière décennie, de nombreux chercheurs se sont progressivement intéressés aux dispositifs thermoélectriques portables flexibles, entreprenant des recherches approfondies dans ce domaine [44]. Des matériaux ont été explorés pour fabriquer ces dispositifs, et les perspectives futures visent à améliorer leurs performances, ce qui serait extrêmement bénéfique [45]. Dans une étude menée par *Y. Du et al.* [46], des résultats prometteurs ont été discutés concernant un textile commercial recouvert d'un polymère thermoélectrique. Cette avancée constitue le point de départ pour le développement de TEG flexibles, perméables à l'air et basés sur des tissus portables [46]. Une revue intéressante par *V. Leonov et R. Vullers* [47] ont porté sur les WTEG, en se concentrant à la fois sur les types rigides et flexibles de ces dispositifs. Dans une expérience où le générateur était placé sur la tête d'un patient à une température ambiante de 23 °C, il a généré environ 30  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ . Les auteurs ont conclu que le concept des WTEG était mature, mais que l'amélioration de leur efficacité, de leur minceur et de leur flexibilité, étaient les principales préoccupations à relever [47]. Ces chercheurs ont également mené des recherches exhaustives sur les TEG à substrat rigide. Ils ont développé divers produits WTEG qui exploitent la chaleur corporelle, comme un système d'électrocardiographie sans fil intégré dans une chemise de bureau. Cette conception comportait 17 petits modules thermoélectriques intégrés sur le devant de la chemise. La puissance collectée variait de 0.8 à 3 mW en fonction de l'activité physique de la personne [48]. De plus, *M.N. Hasan et al.* [49] ont présenté la conception, la fabrication et la démonstration d'application d'un nouveau WTEG utilisant des éléments thermoélectriques alignés verticalement. Ce TEG était composé de cinq paires de films minces de polymère conducteur de type p (PEDOT:PSS) [50] et de fils d'aluminium de type n en tant qu'éléments thermoélectriques. Ces éléments ont été amalgamés et encapsulés dans une structure en polydiméthylsiloxane (PDMS) pour former l'ensemble du dispositif, comme illustré dans la Figure 1.8 (b) [49].

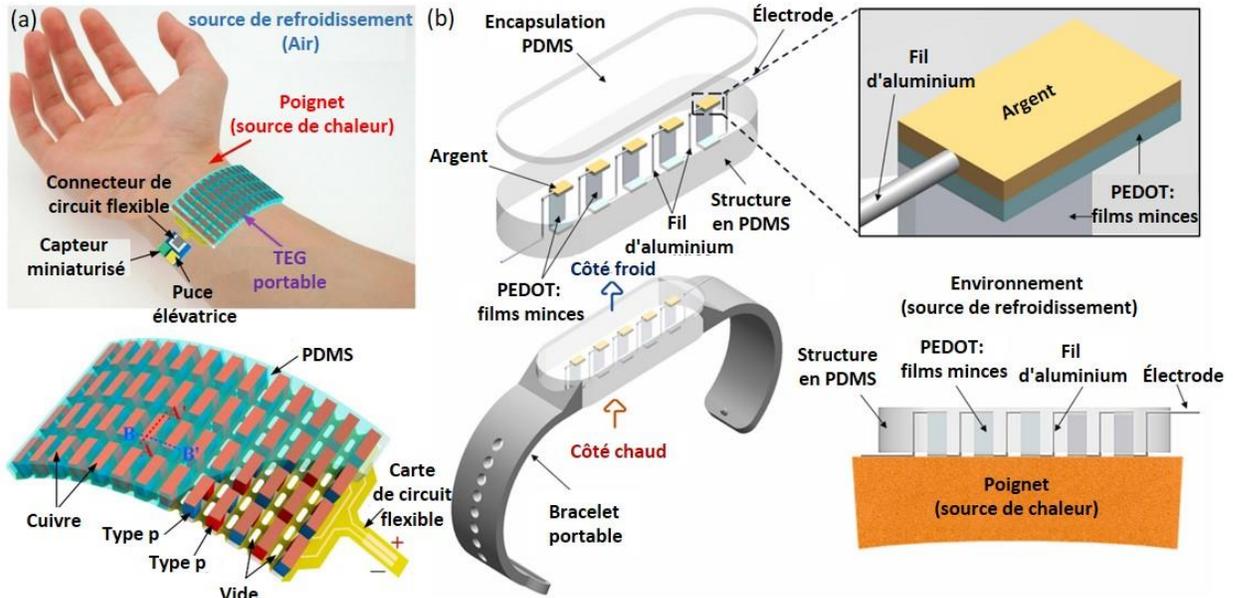


Figure 1.8 – La conception structurelle d'un WTEG (a), et (b) la représentation du WTEG examinée par M.N. Hasan et ses collègues.

### 1.5.5 Applications médicales

Les caractéristiques distinctives, telles que les dimensions ajustables, le silence, la stabilité et la portabilité, rendent les dispositifs thermoélectriques adaptés aux applications liées à la médecine. Grâce à ces caractéristiques uniques, des implants médicaux tels que les stimulateurs cardiaques et les prothèses auditives peuvent être alimentés par des générateurs thermoélectriques, évitant ainsi la nécessité d'interventions chirurgicales fréquentes pour le remplacement de batteries. Cependant, les WTEG médicaux en sont encore à un stade très préliminaire de développement [51]. Les TEC trouvent une gamme étendue d'applications médicales. Par exemple, ils jouent un rôle crucial dans la cryothérapie, qui vise à atténuer l'inflammation [52]. De plus, ils sont employés dans la prévention de l'hypoxie cérébrale grâce à la technique de l'hypothermie crânienne (CCH) [53]. Ils sont également utilisés pour traiter des maladies chroniques telles que l'épilepsie en supprimant les ondes cérébrales lorsqu'ils sont implantés dans le cerveau [54]. En dehors de cela, les TEC sont déjà intégrés dans des réfrigérateurs portables, facilitant le stockage et le transport efficaces des produits médicaux et

biologiques, ce qui contribue à éviter problèmes médicaux inattendus [55–57]. La Figure 1.9 résume quelques applications qui répondent à des défis majeurs en médecine.

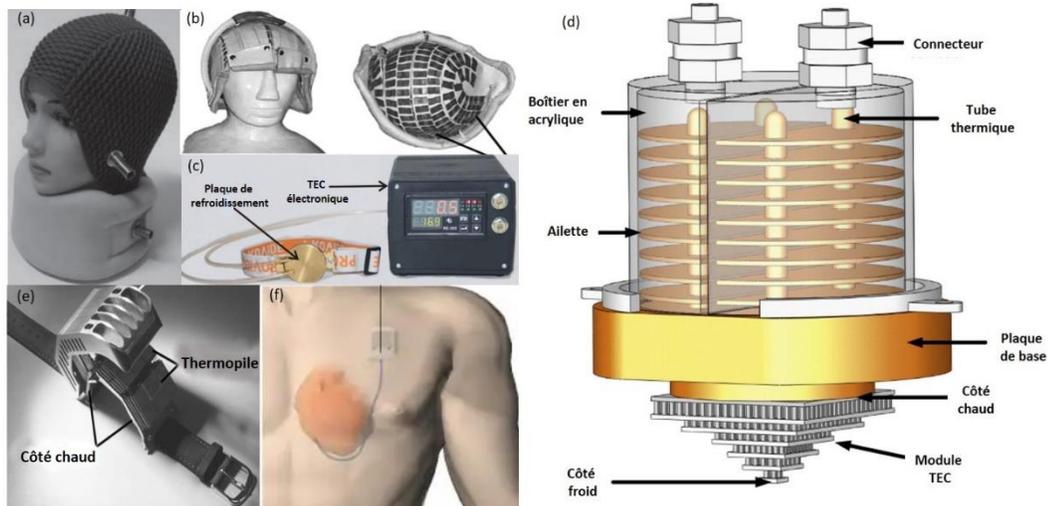


Figure 1.9 – Une représentation regroupant les applications médicales de la réfrigération et de la génération thermique : (a et b) casque TEC [58,59], (c) TEC oculaire [60], (e) TEG portable [61], (f) TEG pour les stimulateurs cardiaques [62], (d) un système de refroidissement à base du TEC pour cryochirurgie [63].

### 1.5.6 Applications de refroidissement des composants électroniques et optoélectroniques

Les ordinateurs portables, les smartphones, les détecteurs infrarouges et les diodes laser sont des exemples d'appareils qui peuvent bénéficier des dispositifs de refroidissement thermoélectriques à petite échelle, contribuant à réduire la surchauffe des composants et améliorant ainsi leurs performances et leur durabilité. Une étude menée par *S. Wiriyasart et al.* [64] ont examiné l'utilisation de TEC d'air pour accroître le refroidissement des ordinateurs à double processeur. Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est illustré dans la Figure 1.10 [64]. Les résultats ont démontré que le boîtier de l'ordinateur équipé du TEC d'air affichait des températures plus basses. Une autre recherche, menée par *S. Al-Shehri et H. Saber* [65] ont présenté une étude expérimentale sur l'utilisation de TEC commerciaux pour refroidir des puces d'ordinateur soumises à différentes charges thermiques [65]. Par ailleurs, une étude conduite par

W. Zhang *et al.* [66] ont investigué l'utilisation d'un TEC miniature appliqué à un laser à semi-conducteur en utilisant des analyses basées sur la méthode des éléments finis. Afin de vérifier l'exactitude des résultats de simulation, des expérimentations ont été menées [66].

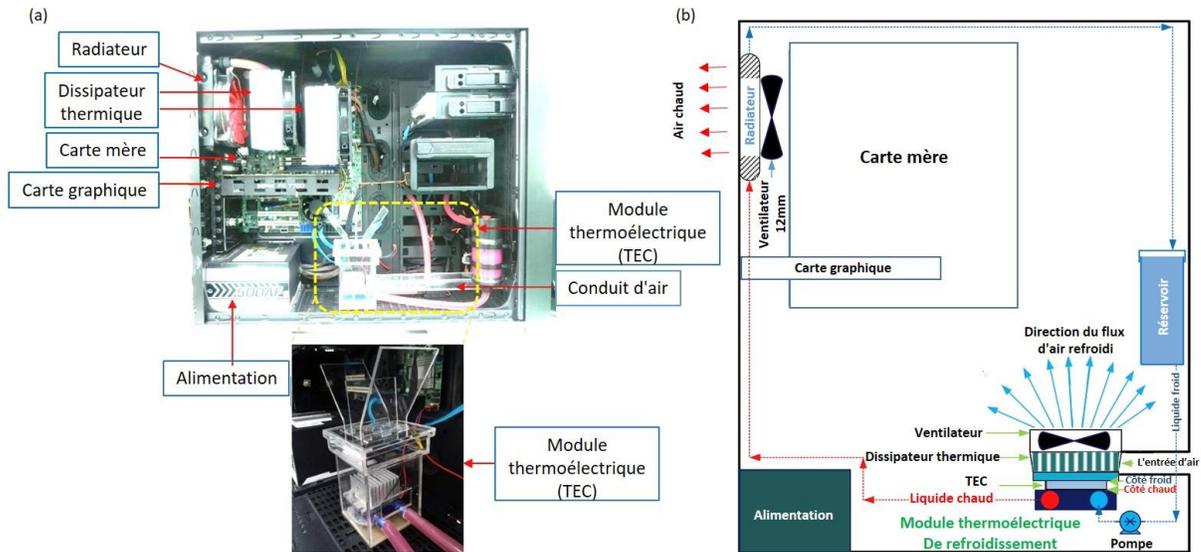


Figure 1.10 – Une photo de la configuration expérimentale (a) et (b) un schéma illustrant le module de refroidissement thermoélectrique utilisé pour refroidir un ordinateur à double processeur [64].

## 1.6 Conclusion

La thermoélectricité peut être considérée comme un processus énergétique durable et efficace, ayant deux voies de conversion : la transformation de la chaleur en électricité et inversement, l'utilisation d'un courant électrique pour créer une différence de température. Idéalement, les semi-conducteurs sont les meilleurs candidats pour les matériaux thermoélectriques. Avec la croissance des besoins énergétiques mondiaux, la recherche de nouveaux matériaux à propriétés thermoélectriques améliorées et l'optimisation de matériaux déjà identifiés sont encouragées. L'optimisation d'un matériau pour des applications thermoélectriques implique principalement la maximisation de son facteur de mérite  $ZT$ .

## Chapitre 2

# Matériaux et modules générateurs Thermoélectriques

### 2.1 Introduction

La recherche visant à identifier de nouveaux matériaux prometteurs pour la thermoélectricité ainsi qu'à améliorer les performances des matériaux existants a connu une intensification significative, en particulier ces dernières années. Cette quête se concentre sur la découverte de matériaux susceptibles de présenter un facteur de mérite supérieur à 1. Dans ce chapitre, nous examinerons les avancées les plus notables concernant les matériaux les plus performants et les nouvelles familles de matériaux, telles que rapportées dans la littérature. Nous nous concentrerons plus spécifiquement sur les skutterudites, les demi-Heusler et les oxydes de zinc. Dans la suite de ce chapitre, nous mettrons l'accent sur la revue des caractéristiques et les performances des modules générateurs thermoélectriques actuellement en usage.

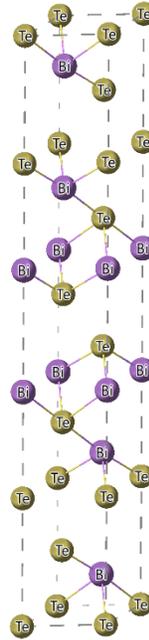
### 2.2 Matériaux thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques subissent une classification qui tient compte à la fois de la plage de température idéale pour leur utilisation et de leur efficacité [7,12,16,67–70]. Dans la gamme de basse température, en particulier jusqu'à 600 K, on retrouve des composés à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , qui affichent des valeurs de  $ZT$  comprises entre 0.7 et 1.5 [71–75]. Ce sont les matériaux actuellement utilisés dans les TEG commerciaux. Pour des applications au-delà de 600 K,  $\text{SnSe}$  et les skutterudites [14] sont parmi les matériaux les plus étudiés. D'autres candidats prometteurs pour cette plage de température comprennent  $\text{ZnSb}$  et  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ . À des températures supérieures à 700 K, des matériaux à base de tellures du groupe IV tels que  $\text{PbTe}$ ,  $\text{GeTe}$  ou  $\text{SnTe}$  sont utilisés. Pour les applications à des températures plus élevées, les alliages  $\text{SiGe}$  ont été employés [17,76], démontrant des valeurs de  $ZT$  significativement élevées, dans la plage de 0.95 à 1.3, à une température de 1173K. D'autres concurrents prometteurs pour les

applications à haute température sont les oxydes en raison de leur excellente stabilité [77,78]. Les oxydes de type pérovskite contenant des métaux de transition ont montré un énorme potentiel. De plus, les oxydes complexes les plus étudiés sont les cobaltites. Au-delà des oxydes, les composés à base de  $Mg_2X$  ( $X = Si, Ge$  et  $Sn$ ) sont principalement étudiés pour les applications à haute température, avec des valeurs de  $ZT$  s'approchant de l'efficacité maximale. Les alliages à demi-Heusler à base de  $Hf, Zr$  et  $Ti$  ou  $Fe$  sont d'autres matériaux émergents à haute température, présentant des valeurs de  $ZT$  élevées, atteignant jusqu'à 1.5 à des températures avoisinant les 1000 K [17]. Dans la section suivante, nous vous proposerons une présentation de certains des matériaux thermoélectriques, ainsi qu'un examen des efforts de recherche déployés pour augmenter leur efficacité.

### 2.2.1 Tellure de bismuth

Le tellure de bismuth ( $Bi_2Te_3$ ) est l'un des meilleurs matériaux TE commerciaux, principalement utilisé pour les applications de refroidissement [73]. Cette popularité est due à plusieurs de ses caractéristiques clés, notamment une bande interdite étroite, une concentration élevée en porteurs intrinsèques d'environ  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , et une faible conductivité thermique résultant de la présence des éléments lourds. Ces propriétés contribuent à des valeurs élevées de  $ZT$  à température ambiante. Le  $Bi_2Te_3$  a une structure cristalline rhomboédrique qui se trouve dans le groupe d'espace  $R-3m$  (N°166) [79]. Cette structure est caractérisée par des couches atomiques qui sont disposées en alternance dans l'ordre  $Te-Bi$  le long de l'axe  $c$  [79,80], comme illustré dans la Figure 2.1. Cette disposition particulière des atomes contribue aux propriétés thermoélectriques exceptionnelles de ce matériau.

Figure 2.1 – Structure cristalline du tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ).

En tant que matériaux thermoélectriques présentant un facteur de mérite favorable à de basses températures,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  suscitent un intérêt primordial dans les études présentes. Afin d'améliorer leur performance, les chercheurs ont adopté des approches telles que la nanostructuration, le dopage, ainsi que des méthodes de synthèse modernes. Dans certains cas, ces efforts ont conduit à des valeurs de ZT dépassant 2 [81,82]. *Poudel et al.* [75] ont préparé des alliages nanostructurés de type p à base de Bi-Sb-Te par broyage à billes suivi du pressage à chaud. Les matériaux nanostructurés diffusent efficacement les phonons, réduisent la conductivité thermique du réseau et augmentent la valeur de ZT. Ils ont ainsi atteint un ZT élevé d'environ 1.4 à 373 K [75]. Une étude récente menée par *S.I Kim et al.* [83] ont utilisés des alliages  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  synthétisés par frittage liquide pour montrer que le ZT pouvait être amélioré à 1.860 à 320 K grâce à la diffusion des phonons, soit à l'interface composite, soit aux joints de grains [83]. *Binglei Cao et al.* [74] ont amélioré le ZT à 1.43 à 375 K des matériaux de type p  $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$  en ajoutant 2% mol de  $\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Sb}_2\text{Se}_4$  lors de la synthèse. L'amélioration du ZT s'explique par l'optimisation de la concentration de porteurs, qui a augmenté le  $PF$  et par la réduction de  $k_L$  due à la diffusion accrue des phonons par les phases secondaires. Cette étude a montré que l'incorporation de  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  dans le  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  de type p pouvait améliorer ses

performances thermoélectriques [74]. Les propriétés thermoélectriques des  $Mg_{3+x}Sb_{1.5}Bi_{0.49}Te_{0.01}$  ont été améliorées par *k. Imasato et al.* [84], en réduisant la quantité de Mg en excès ( $x=0.01-0.2$ ). Cette réduction de  $x$  de 0.2 à 0.01 a entraîné une réduction de 20% de la conductivité thermique du réseau à 600 K, ce qui a permis d'améliorer le facteur de mérite de 1.4 dans  $Mg_{3.01}Sb_{1.5}Bi_{0.49}Te_{0.01}$  [84]. Enfin, *H. Choi et al.* [81] ont démontré que des films minces de tellure de bismuth incorporant des cristaux de tellure ( $Te-Bi_2Te_3$ ) pouvaient être obtenus à partir d'un film multicouche riche en tellure. Cette structure  $Te-Bi_2Te_3$  a présenté à la fois une faible conductivité thermique et une conductivité électrique élevée, ce qui se traduit par des valeurs élevées de ZT, atteignant un maximum de 2.27 à 375 K [81]. La Figure 2.2 présente plus des résultats concernant le facteur de mérite des alliages de  $Bi_2Te_3$  qui démontrent les performances les plus remarquables [70].

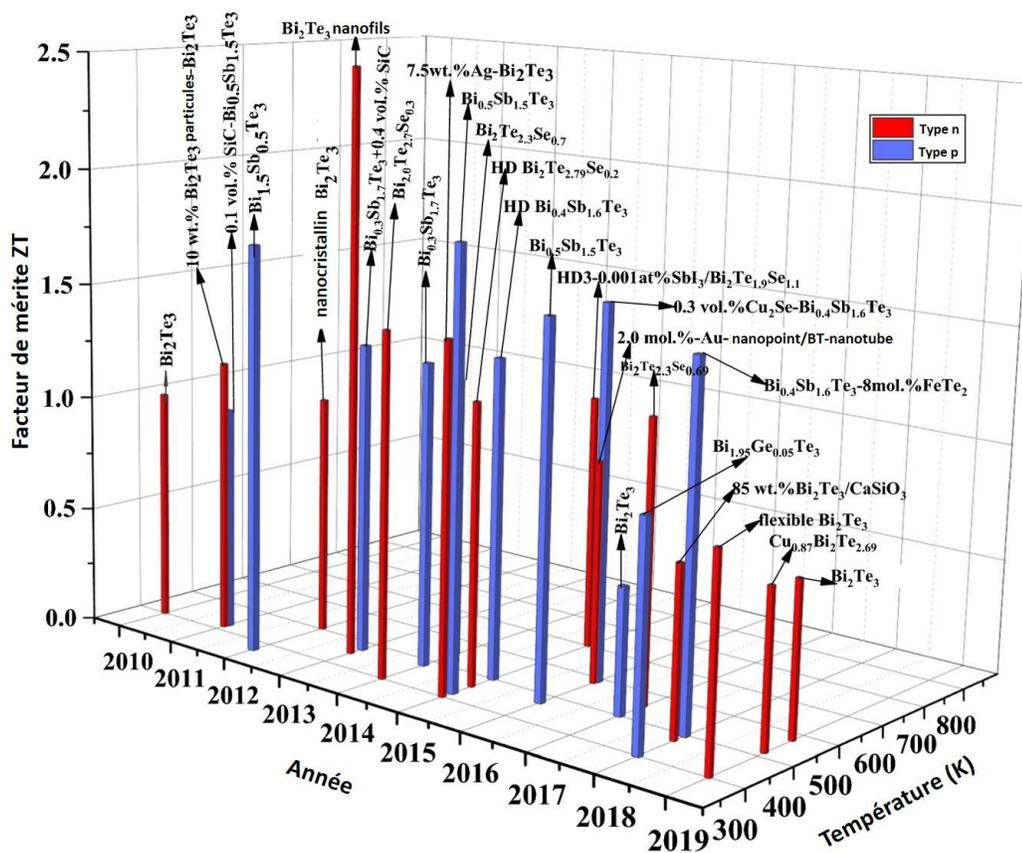


Figure 2.2 – Les matériaux thermoélectriques actuels à base de  $Bi_2Te_3$  et leurs facteurs de mérite ZT en fonction de la température et de l'année, ou HD représente la déformation à chaud [70].

## 2.2.2 Matériaux à cages

Nous nous intéressons maintenant aux matériaux qui ont été étudiés comme de probables exemples du concept de "phonon-glass electron-crystal (PGEC)" [85,86]. Ce concept a été avec succès mis en œuvre dans des matériaux possédant des structures complexes contenant des cavités, ou des "cages". Ces cavités peuvent accueillir des atomes de manière à ce qu'ils puissent vibrer, ce qui entraîne une réduction de la conductivité thermique [85,87]. En même temps, ces matériaux conservent leurs excellentes propriétés électriques, ce qui permet d'améliorer considérablement leurs performances thermoélectriques. Dans certains cas, les atomes présents dans les cavités peuvent agir comme des donneurs ou des accepteurs d'électrons, offrant ainsi la possibilité d'obtenir à la fois des types de conduction n et p. En suivant ces principes directeurs, de nombreux chercheurs ont mené des études approfondies sur plusieurs types de matériaux thermoélectriques à cages [88]. Parmi eux, on trouve les skutterudites, les clathrates basés sur Si, Ge et Sn, qui présentent des structures hôte-guest, ainsi que les phases Chevrel et Zintl [15,88]. Dans ces matériaux, des atomes sont piégés dans des sites octaédrique, tétraédrique et polyédrique au sein de leurs structures cristallines. En effet, des valeurs élevées de ZT ont été rapportées pour des matériaux composés d'éléments lourds, de sorte qu'une possibilité d'atteindre une très faible conductivité thermique du réseau.

### 2.2.2.1 Skutterudites

Les skutterudites sont une catégorie de matériaux très prometteurs dans le domaine de la thermoélectricité [14,89]. Ces composés ont suscité un grand intérêt au cours de la dernière décennie en raison de leur concept PGEC, de leur facilité de traitement, de leur caractère non toxique et de leur coût abordable. De plus, ils présentent des propriétés de transport modérées sur une large plage de températures [67,88]. L'appellation "Skutterudite" tire son origine de la ville de *Skutterud*, en Norvège, où le minéral d'arséniure de cobalt de formule générale  $\text{CoAs}_3$  a été extrait et classé pour la première fois en 1845 [90]. En 1928, *Oftedal* [91] a synthétisé et identifié la structure de la première skutterudite binaire  $\text{CoAs}_3$ , qui est aujourd'hui considérée comme le composé prototype de cette classe matériaux [91]. Ensuite, les skutterudites synthétiques comprennent des composés ayant la composition  $\text{MX}_3$ , où M appartient à la famille des métaux de transition et X représente un atome de pnictogène [88].

Les skutterudites ont une structure cristalline ouverte qui se cristallise dans une structure cubique centrée avec un groupe d'espace  $Im\bar{3}$  (N°204) [91]. Leur maille unitaire contient en tout 32 atomes, ainsi que deux lacunes structurales. Les atomes de pnictogènes sont situés légèrement excentrés dans un tétraèdre formé par deux pnictogènes et deux atomes de métal, tandis que les atomes de métal sont coordonnés octaédriquement par les atomes de pnictogènes [92]. Cette disposition crée de grands vides icosaédriques au centre et aux sommets de la maille unitaire [93], comme présenté dans la Figure 2.3. La position de l'atome de métal de transition est définie par les coordonnées  $(0.25, 0.25, 0.25)$ , tandis que celle de l'atome de pnictogène est définie par les coordonnées  $(0, u, v)$  [92]. Les valeurs de  $u \sim 0.35$  et  $v \sim 0.16$ , varient en fonction de la composition chimique des atomes de l'élément X. Il est important de noter que la variation des valeurs de  $y$  et  $z$  est due au fait que les octaèdres inclinés  $MX_6$  sont déformés [94]. Donc, la structure des skutterudites est entièrement définie par le paramètre de maille  $a$ , ainsi que par deux paramètres internes ( $u$  et  $v$ ). En utilisant la notation de Wyckoff, les 8 atomes de métal occupent les sites  $c$ , les 24 atomes de l'élément X occupent les sites  $g$  [91]. Les Skutterudites sont généralement représentées sous la forme de  $AM_4X_{12}$ , ce qui ne tient compte que de la moitié de la cellule unitaire. Cependant, une description plus précise de leur structure est donnée par la désignation  $A_2M_8X_{24}$  [94], où A représente les vides, comme indiqué dans la Figure 2.3.

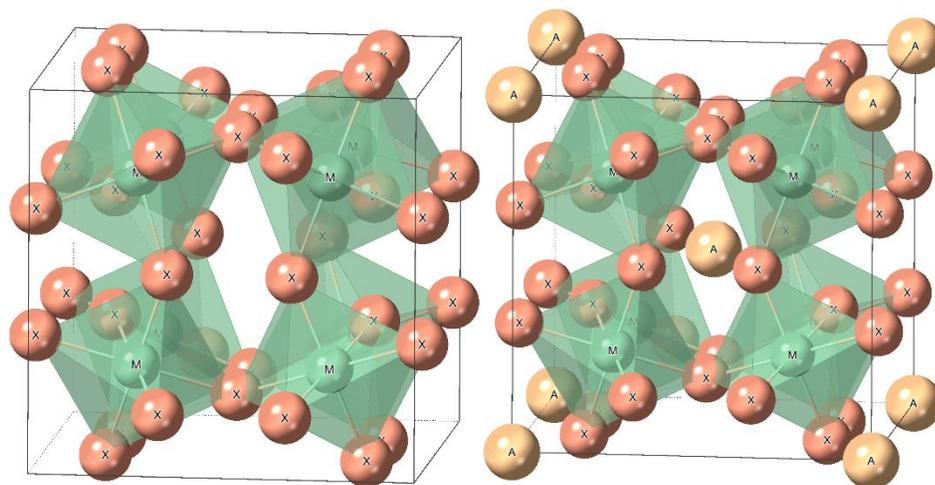


Figure 2.3 – Structure cristalline de la skutterudite binaire  $MX_3$  et remplie  $AM_4X_{12}$ .

Une caractéristique intéressante de la structure des skutterudites est la présence de deux grandes cavités dans chaque maille unitaire. Ces cavités peuvent être partiellement ou complètement occupées par des atomes électropositifs faiblement liés, que l'on appelle couramment les "rattlers" pour former des skutterudites remplies, notées  $AyM_4X_{12}$  ( $y \leq 1$ ), où A est l'élément de remplissage est situé dans les sites  $2a$ , positionné en  $(0, 0, 0)$  [91,95], comme illustré dans Figure 2.3. La première skutterudite remplie,  $LaFe_4P_{12}$ , a été synthétisée par *Jeitschko et Brown* en 1977 [95]. Grâce à leurs propriétés physico-chimiques, les alcalino-terreux et les terres rares sont généralement considérés comme les principaux éléments de remplissage [96]. En effet, il y a deux conditions essentielles qui doivent être respectées pour qu'un atome de remplissage puisse intégrer la structure : il doit avoir une taille cohérente avec l'espace vacant et présenter une différence d'électronégativité ( $\chi$ ) suffisamment élevée ( $\chi_X - \chi_A > 0.8$ ) [97]. Généralement, l'élément de remplissage forme des liaisons relativement faibles avec les atomes de l'élément X, et leur mobilité est responsable de la réduction de la conductivité thermique. Un remplissage complet n'est généralement pas atteint dans les composés synthétisés, leurs fractions de remplissage (FFL) sont généralement bien inférieures à  $y = 1$  [98,99]. Par exemple, pour  $YbCo_4Sb_{12}$ , FFL a été trouvée pour être  $y \sim 0.28-0.29$  [100]. D'autres skutterudites, comme celles remplacées partiellement par du baryum, peuvent avoir des valeurs de FFL autour de 0.44 [101,102]. Des études théoriques suggèrent même que le FFL de La, Y et Sc dans  $CoP_3$  sont 5, 3 et 6 % [103].

La faible conductivité thermique, combinée à de bonnes propriétés électroniques fait des skutterudites remplies des candidats prometteurs pour des applications thermoélectriques. Avec l'intérêt croissant pour les matériaux thermoélectriques, plusieurs atomes d'insertion, notamment du groupe 13, du groupe 14, des alcalino-terreux et des terres rares, ont été examinés [104–108]. Certaines skutterudites remplies ont montré des valeurs exceptionnellement élevées de ZT [102,109]. Une revue des études précédentes, explorant les effets de remplissage simple, double, multiple, ainsi que le dopage, et leur pertinence sur les propriétés thermoélectriques des skutterudites est mise en évidence ci-dessous. *Y. Li et al.* [110] ont démontré la faisabilité de la fabrication de matériaux à haute performance au sein d'une série de skutterudites remplies de terres rares, à savoir  $R_yCo_4Sb_{12}$  ( $R = Nd, Sm, Gd, Tb$  et  $Dy$ ), en utilisant une nouvelle technique de synthèse non-équilibre comprenant le refroidissement supercritique et le frittage sous haute pression. Ces éléments lourds affectent la structure de bande et les propriétés de transport. En

conséquence, une amélioration notable du ZT de 1.3 à 800 K, a été observée [110]. *M. Benyahia et al.* [111] ont synthétisé des échantillons de  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  avec une structure mésostructurée, présentant une taille moyenne de grain ( $D$ ) variant de 150 à 400 nm. Le facteur de mérite ZT a progressé de  $ZT = 1.1$  dans l' $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  d'origine à  $ZT = 1.4$  à 750 K dans l' $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  avec  $D$  de 400 nm [111]. *Z. Zhou et al.* [112] ont fabriqué des matériaux de type n à base de  $\text{CoSb}_3$  remplis d'ytterbium en manipulant la microstructure grâce au broyage cryogénique, combiné à l'optimisation de la fraction de remplissage en ytterbium pour obtenir de hautes performances thermiques. Une augmentation de FFL en ytterbium a entraîné une augmentation de la diffusion des phonons, tandis que le broyage cryogénique a contribué à une diffusion microstructurale supplémentaire sur une large plage de températures. Par conséquent, un pic de ZT de 1.55 à 825 K a été obtenu pour  $\text{Yb}_{0.35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  [112]. Les propriétés thermoélectriques de skutterudite remplie  $\text{SmRu}_4\text{Sb}_{12}$  ont été investiguées à l'aide de la méthode DFT avec le formalisme FP-LAPW. En raison de la forte concentration de bandes plates près du niveau de Fermi, le coefficient de Seebeck a été trouvé élevé, ce qui a également entraîné une augmentation du  $ZT_e$  d'environ de 0.7 à 200 K [113].

Alternativement, le dopage de substitution s'est avéré efficace pour améliorer les performances des skutterudites. Des substitutions de site Co ont été étudiées dans la structure  $\text{CoSb}_3$ , avec notamment l'incorporation d'éléments tels que Cr, Ni ou Fe [105,114–116]. Ces substitutions ont induit des modifications significatives dans les propriétés de transport, notamment une augmentation de la conductivité électrique et une réduction de la conductivité thermique. Par exemple, *S. Wang et al.* [114] ont combiné des investigations théoriques et expérimentales pour analyser les propriétés thermoélectriques du composé de type n,  $\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ , dopé au Cr. Le dopage au chrome a renforcé la diffusion des impuretés, augmentant ainsi efficacement les facteurs de puissance, tout en réduisant de manière notable la conductivité thermique du réseau cristallin grâce à l'augmentation de la fraction de remplissage en Ce. Un ZT maximal d'environ 1.3 est affiché pour  $\text{Ce}_{0.25}\text{Co}_{3.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{12}$  [114]. De plus, une étude basée sur les premiers principes a été réalisée par *N. Limbu et al.* [117] pour prédire les propriétés électroniques et thermoélectriques de  $\text{RFe}_4\text{Sb}_{12}$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ ). Le système dopé au néodyme a présenté un  $PF$  amélioré, avec une  $k_L$  plus faible en raison de l'amortissement des vibrations du réseau par l'atome lourd au centre. Cette combinaison a conduit à un ZT maximal d'environ 1.11 à 800 K [117]. Enfin, *B. Wang et al.* [118] ont synthétisé des skutterudites sulfurées partiellement

remplies, Co-dopées avec Ge et Te, sous la forme de  $S_x\text{Co}_4\text{Sb}_{11}\text{Ge}_{0.2}\text{Te}_{0.8}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.25$ ) en utilisant une méthode de réaction à l'état solide suivie d'un frittage par plasma d'étincelle (SPS). La valeur optimale du ZT atteint jusqu'à 1.45 à 823 K, avec une faible conductivité thermique du réseau à température ambiante pour  $x=0.25$  [118].

Une autre approche largement utilisée dans ce type de composé est le remplissage double, triple et multiple. L'avantage principal de cette approche réside dans sa capacité à ajuster les propriétés thermoélectriques de ces matériaux. *Shi et al.* [119] ont résumé un travail sur les skutterudites partiellement remplies de type n en combinant des approches théoriques et expérimentales. Ils ont réussi à augmenter le ZT de 1.1 à 1.4 pour les skutterudites  $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  remplies de Ba et Yb en simple ou double remplissage. En ajoutant Lanthane comme troisième élément de remplissage, le ZT a atteint 1.7 à 850 K [119]. *G. Rogl et al.* [120] ont étudié l'influence de divers atomes de remplissage R ( $R = \text{Sr}, \text{La}, \text{Mm}, \dots$ ) sur les propriétés des skutterudites de type n à remplissage multiple, avec la composition nominale  $(\text{R}_{0.33}\text{Ba}_{0.33}\text{Yb}_{0.33})_{0.35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ , obtenant ainsi des valeurs de ZT d'environ 1.6 à 835 K pour  $R = \text{Sr}$ . Par la suite, en appliquant une déformation plastique sévère par torsion sous haute pression, ils ont pu améliorer le ZT de cette skutterudite à 1.9 [120]. Une année après, *G. Rogl* [121] et une autre équipe de recherche ont préparé des skutterudites de type n à remplissage multiple  $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Yb}, \text{In})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  en ajoutant des nanoparticules contenant 4.8, 9.1 et 16.7 % de  $\text{In}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  à  $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Yb})_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ , en utilisant des méthodes de broyage à billes ou de broyage à haute énergie, suivies d'un pressage à chaud. L'échantillon contenant 9.1 % de  $\text{In}_{0.4}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  a présenté un ZT amélioré atteignant presque 1.5. Après un recuit à 600 °C pendant 3 jours, cette valeur a encore augmenté pour atteindre un impressionnant ZT de 1.8 à 823 K, principalement en raison d'une réduction de la conductivité thermique [121]. Dans la continuité de leurs recherches précédentes, *G. Rogl et al.* [109] ont mené une étude sur l'influence de la déformation par cisaillement et de la préparation à haute température sur les propriétés microstructurales, thermoélectriques et mécaniques en analysant des échantillons prélevés à différentes positions de disques de torsion à haute pression de  $(\text{Sm}, \text{Mm})_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ . Une caractéristique importante est que le  $PF$  est resté à peu près inchangé sous l'effet de la déformation, alors que la déformation par cisaillement croissante a significativement réduit  $k$ . En conséquence, l'interaction de ces deux influences contradictoires a conduit à un ZT maximal d'environ 2.1 [109]. La Figure 2.4

représente l'amélioration de ZT pour les matériaux thermoélectriques à base des skutterudites à haute performance grâce à remplissage simple, double et multiple [68].

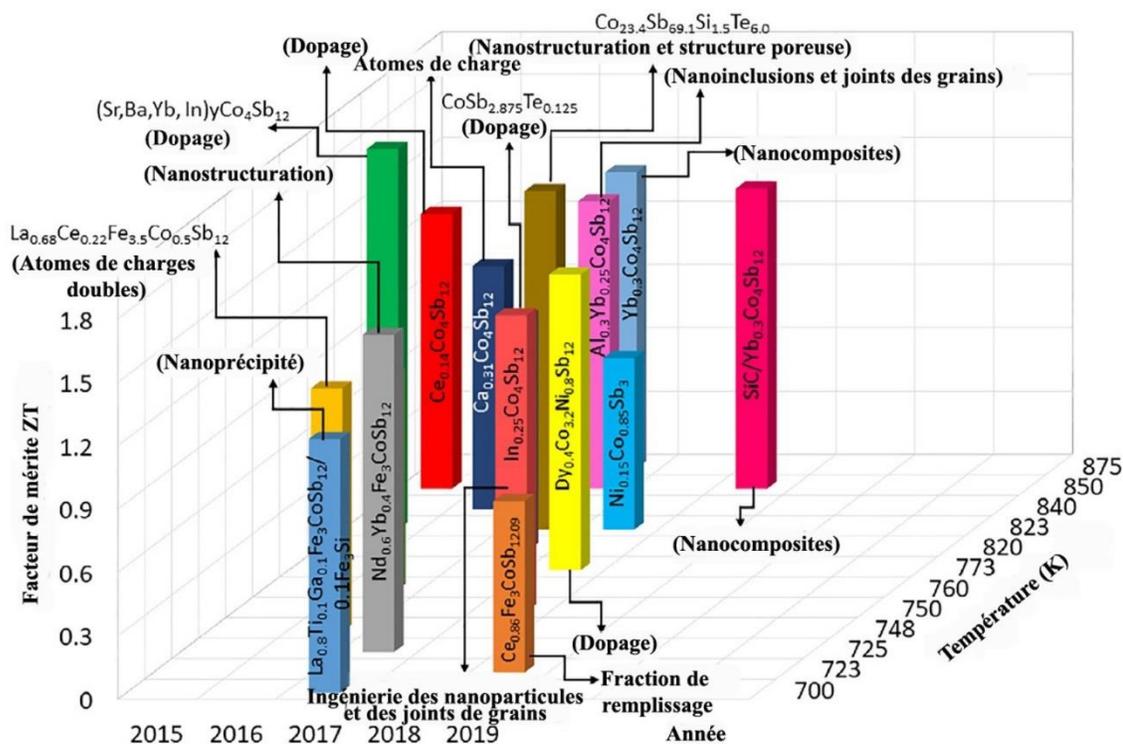


Figure 2.4 – Les matériaux thermoélectriques actuels à base des skutterudites, ainsi que l'évolution de leurs facteurs de mérite ZT en fonction de la température et de l'année [68].

### 2.2.2.2 Clathrates

Les clathrates appartiennent à une catégorie de composés qui se distinguent par leurs structures cristallines complexes en forme de cage [12,68,88]. Le terme "Clathrates" dérive du mot latin "clathratus", signifiant "protégé par des barres croisées d'une grille", a été initialement introduit en 1948 par *Palin et Powell* [122,123]. Ces composés sont constitués de cages formées par différents types de polyèdres avec les atomes invités situés à l'intérieur de ces cages [124]. Les atomes invités les plus couramment utilisés sont Al, Si, Ga, Ge et Sn, qui forment une structure ouverte avec des vides [125]. Les matériaux de cette catégorie présentent fréquemment plusieurs phases, ils sont classés en fonction de la forme et du nombre de vides. Parmi les

diverses classes de clathrates, les clathrates de Type-I et de Type-II sont largement utilisés dans les applications TE [68]. Dans cette brève revue, nous mettrons l'accent sur ces deux types. Leur formule générale est  $A_8B_{16}E_{30}$  (type I) et  $A_8B_{16}E_{136}$  (type II), où A désigné les atomes de remplissage principalement appartenant aux métaux alcalino-terreux divalents, tandis que B et E représentent des éléments des groupes III et IV formant le réseau hôte [125]. Dans les clathrates de type I, la maille unitaire cristallise dans une structure cubique, appartenant au groupe d'espace  $Pm-3n$  (N°223). En revanche, les clathrates de type II cristallisent dans une structure cubique appartenant au groupe d'espace  $Fd-3m$  (N°227) [88,126]. La cellule unitaire de ces clathrates comprend seize dodécaèdres et huit hexakaïdécaèdres. Par conséquent, chaque maille unitaire d'un clathrate de type I peut accueillir huit atomes invités, tandis que celle d'un clathrate de type II peut en accueillir 24 [88,126]. Les principales différences entre les deux types résident dans le nombre et la taille des vides présents dans leurs cellules unitaires.

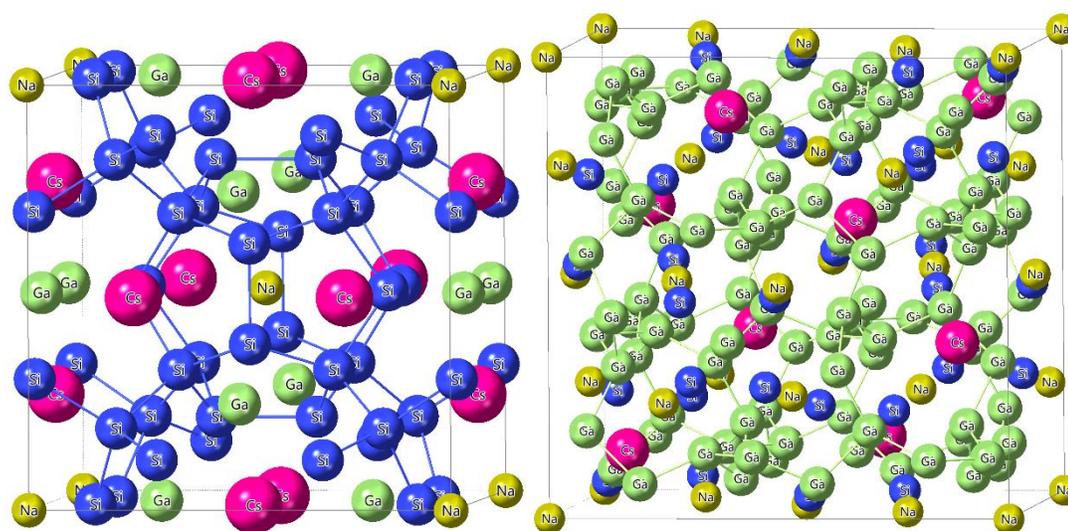


Figure 2.5 – Structure cristallographique des clathrates de type I et II.

L'étude des propriétés de transport de ces composés a débuté seulement récemment. Bien que de nombreuses recherches se poursuivent pour examiner l'influence de la manipulation chimique sur les propriétés thermoélectriques de ce type de matériaux, dans le but d'améliorer leurs performances, comme la substitution de Ba par des éléments tels que Yb, Eu ou Dy [127], ou encore la substitution de Ge par In [128], un aperçu de l'effet des différents dopants, de la

composition des matériaux et des processus de synthèse sur les propriétés TE des clathrates est résumé ci-dessous. La méthode de Czochralski a été employée par *A. Saramat et al.* pour faire grandir un cristal de 46 mm de long du clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ , qui a ensuite été découpé en disques pour évaluer leurs performances thermoélectriques. Ils ont obtenu un ZT de 1.35 à 900 K, avec une valeur maximale extrapolée de 1.63 à 1100 K [129]. Par ailleurs, *L.-H. Wang et L.-S. Chang* [130] ont préparé des composés de clathrate de type-I  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  de type p en utilisant la méthode de Bridgman vertical (VB) à partir de mélanges fondus, avec des rapports atomiques Ga/Ge variables. Ils ont rapporté un ZT élevé de 1.10 à 823 K [130]. *Y.-H. Hou et L.-S. Chang* [131] ont également utilisé la même technique de VB. Pour synthétiser des matériaux de type p  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  en faisant varier les rapports Ga/Ge entre 0.567 et 0.579. Ils ont obtenu un ZT de 1.0 à 773 K [131]. En parallèle, *B. Sun et al.* [132] ont optimisé les propriétés thermoélectriques du matériau polycristallin de type n  $\text{Yb}_{0.5}\text{Ba}_{7.5}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  par le biais d'un processus de frittage à haute pression et haute température. Les échantillons obtenus ont présenté une structure de nanograins et des désordres structuraux de réseau, ce qui a contribué à réduire la conductivité thermique. Ils ont rapporté une faible  $k$  de  $0.86 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et une valeur maximale de ZT de 1.13 à 773 K pour l'échantillon  $\text{Yb}_{0.5}\text{Ba}_{7.5}\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  fabriqué à 5 GPa [132]. Enfin, *M. Baitinger et al.* [133] ont synthétisé des composés  $\text{Ba}_{8-\delta}\text{Au}_x\text{Ge}_{46-y}$  en utilisant un refroidissement rapide en acier et un traitement SPS à 1073 K. Le semi-conducteur de type p  $\text{Ba}_{7.8}\text{Au}_{5.33}\text{Ge}_{40.67}$  a atteint un ZT d'environ 0.9 à 670 K [133]. La Figure 2.6 représente les matériaux thermoélectriques actuels à base de clathrates, qui affichent des valeurs remarquables du ZT.

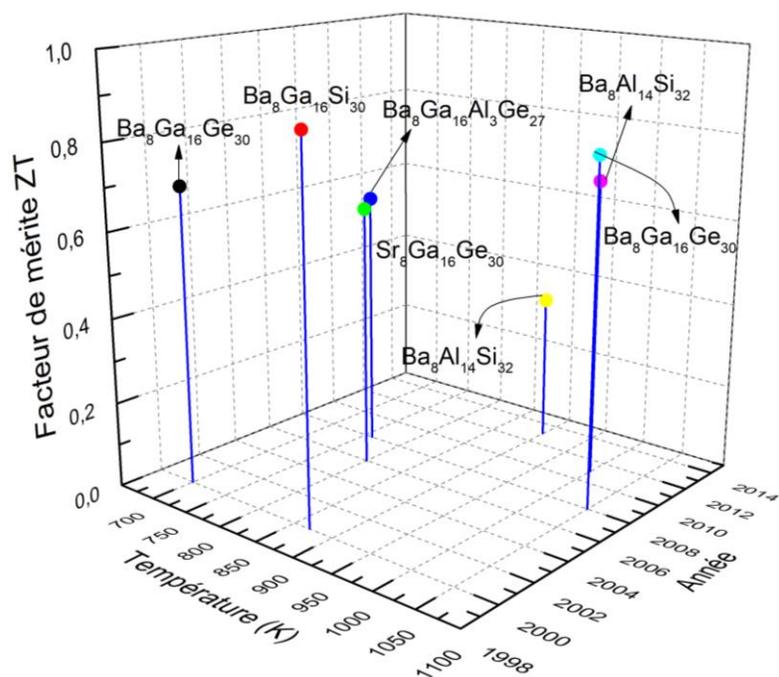


Figure 2.6 – Les matériaux thermoélectriques à base de clathrates et leurs facteurs de mérite ZT en fonction de la température et de l'année [134–138].

### 2.2.2.3 Demi-Heusler

Les matériaux à base de composés de demi-Heusler ont suscité un grand intérêt de recherche en raison de leurs caractéristiques prometteuses pour les applications en thermoélectricité [17,67,139]. Ils présentent plusieurs avantages clés, notamment leur stabilité thermique à haute température, leur facilité de synthèse, leur composition à base des éléments peu coûteux, respectueux de l'environnement et abondants sur la Terre [12,139]. Ces caractéristiques en font des candidats idéaux pour la génération de l'électricité dans la plage de température moyenne à élevée, allant de 500 °C à 800 °C, ce qui correspond à la plage de température des sources de chaleur résiduelle industrielles les plus courantes [140,141]. Ces matériaux se distinguent par leur coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique modérée, et la possibilité de diminuer leur conductivité thermique. Le premier composé Heusler, le  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  a été synthétisé par *Heusler* dès 1903 [142,143]. Actuellement, il existe de nombreux composés connus sous le nom de Heusler et demi-Heusler, chacun ayant des propriétés physiques diverses. Cela suscite un intérêt croissant pour leur utilisation potentielle dans des domaines tels

que la thermoélectricité, les cellules solaires et la spintronique [139,144–147]. Les composés demi-Heusler (HH) sont des composés intermétalliques ternaires dont la structure cristalline est étroitement apparentée à celle des composés full Heusler (FH), à la différence que leur stœchiométrie des éléments est de 1:1:1 pour, au lieu de 1:2:1. Ces alliages HH ont une formule générale de XYZ, où X et Y représentent des métaux de transition, tandis que Z peut être soit un métalloïde ou un métal de transition, avec X étant l'élément le plus électropositif [148]. Les alliages demi-Heusler sont généralement non magnétiques et peuvent se comporter comme des semi-conducteurs, en fonction de la configuration électronique des éléments choisis [145,147,148]. Les composés HH cristallisent dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type  $C_{1b}$ , similaire à celle de MgAgAs, avec le groupe d'espace  $F-43m$  (N°216) [139], indiqué dans la Figure 2.7. Une caractéristique distinctive de cette structure est la présence de trois sous-réseaux CFC, qui sont remplis et interpénétrant, chacun étant occupé par les atomes X, Y et Z, comme décrit par *Webster et Ziebeck*, 1988 [149]. Le quatrième sous-réseau cubique à faces centrées reste vacant. Si ce quatrième sous-réseau est rempli, cela conduit à une composition de  $XY_2Z$ , caractéristique des composés de FH avec une structure de type  $L_{21}$  et de groupe d'espace  $Fm-3m$  (N°225) [139].

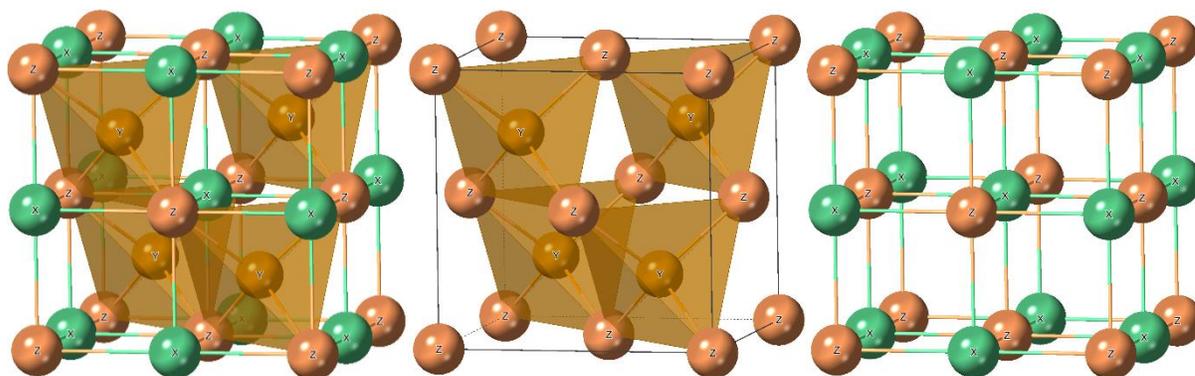


Figure 2.7 – Structure cristalline des alliages demi-Heusler.

Les positions de Wyckoff occupées correspondant à la structure HH sont les suivantes :  $4b \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ ,  $4c \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ , et  $4a (0, 0, 0)$ , laissant la position  $4d \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$  vide [146,150,151]. D'après la figure 2.7 (b et c), les positions de  $4a$  et  $4c$  forment un sous-réseau de ZnS, tandis que les positions  $4a$  et  $4b$  forment un sous-réseau de type NaCl [145,148]. Il existe potentiellement

trois arrangements atomiques non équivalents, comme illustré dans le Tableau 2.1. L'attribution correcte des sites atomiques est cruciale pour obtenir une description précise des propriétés physiques du matériau [145].

**Tableau 2.1 – Les différents possibilités d’occupations des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler.**

Les arrangements	Les positions		
	X	Y	Z
Arrangement beta ( $\beta$ )	4a	4b	4c
Arrangement alpha ( $\alpha$ )	4b	4c	4a
Arrangement gamma ( $\gamma$ )	4c	4a	4b

La structure des composés HH offre la possibilité de réaliser un dopage pour ajuster la concentration des porteurs de charge et de réduire la conductivité thermique, elle démontre ainsi une stabilité remarquable à des températures atteignant jusqu'à 1100 K, selon les compositions rapportées. Cela les rend attrayants en tant que matériau thermoélectrique possible. Cependant, la plupart de ces composés présentent des conductivités thermiques significativement supérieures à celles des matériaux thermoélectriques performants [5,7,151]. En général, les HH de type n et p affichent une dépendance de ZT en fonction de la température, conduisant à des valeurs élevées de ZT, se rapprochant ou dépassant 1 à des températures avoisinant 1000 K. Afin d'améliorer leurs performances TE, une variété de substitutions d'autres éléments sur chaque site cristallin ont été effectuées. Certains alliages, comme ceux de type n (Zr,Ti,Hf)NiSn [152–155], ou de type p (Zr,Ti,Hf)CoSb [156–158] et dernièrement (Nb,V,Ta)FeSb [159–161], figurent parmi les matériaux thermoélectriques les plus prometteurs pour la génération d'énergie à température moyenne à élever [70].

Les recherches se sont concentrées sur l'effet de la substitution du Ti sur les propriétés thermoélectriques dans les composés demi-Heusler (Zr,Hf)NiSn,  $\text{TiX}(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{1-X}\text{NiSn}$  ( $X = 0-0.7$ ), comme rapporté par *N. Shutoh et S. Sakurada* [152]. Des échantillons polycristallins frittés ont été obtenus en pressant à chaud la poudre broyée après fusion à l'arc. Ils ont démontré que la substitution du Ti à la place du (Zr, Hf) entraînait une réduction significative de la conductivité

thermique à température ambiante, et le facteur de mérite augmentait avec l'élévation de la température. Ils ont atteint une valeur maximale de 1.5 à 700 K pour l'échantillon  $\text{Ti}_{0.5}(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{0.5}\text{NiSn}_{0.998}\text{Sb}_{0.002}$  [152]. De plus, *N. S. Chauhan et al.* [154] ont examiné les perspectives de nanostructuration en synthétisant des alliages de type  $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{NiSn}$  par fusion à l'arc combinée, broyage mécanique à haute énergie et SPS. Ils ont réussi à atteindre un facteur de mérite ZT d'environ 1.2 à 873 K pour  $\text{Zr}_{0.7}\text{Hf}_{0.3}\text{NiSn}$  [154]. *R. Akram, et al.* [155] ont étudié l'effet de la substitution du Ti dans les alliages HH afin d'explorer les propriétés thermoélectriques. Ils ont synthétisé des alliages  $\text{Ti}_x\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.75-x}\text{NiSn}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$  ( $x = 0, 0.15, 0.30, 0.45$ ) par fusion par induction, recuits et frittés à l'aide de la technique de frittage activé par plasma. La substitution du Ti a amélioré la concentration de porteurs de charge et la conductivité électrique des alliages. De plus, la conductivité thermique a été significativement réduite. Par conséquent, ils ont obtenu une valeur de ZT de 1.11 à 873 K pour l'échantillon avec 30 % de Ti [155]. Les propriétés thermoélectriques des composés demi-Heusler (Ti, Zr, Hf)CoSb ont été étudiées à l'aide de techniques basées sur le rayonnement synchrotron. Les résultats ont révélé que les trois phases individuelles avaient des conductivités thermiques plutôt élevées. Cependant, grâce à une approche de séparation de phases, il a été possible de réduire efficacement ces valeurs, aboutissant à une réduction d'environ 50 % pour le composé  $\text{Ti}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{CoSb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$  par rapport à la phase unique. Cette réduction de la conductivité thermique a conduit à un ZT supérieur à 1.2 à haute température [156]. Les propriétés thermoélectriques des composés NbCoSn substitués par des éléments lourds Pt ont été étudiées expérimentalement par *F.S. Sanchez et al.* [162]. Ils ont utilisé la fusion à l'arc et l'alliage mécanique à haute énergie, suivis d'un processus de SPS. Leurs résultats ont montré qu'en réduisant la conductivité thermique du réseau, un ZT d'environ 0.6 a été atteint à 773 K pour le composé  $\text{NbCo}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Sn}$ , ce qui représente une augmentation par rapport à celui de NbCoSn [162].

En plus des composés MNiSn et MCoSb, d'autres alliages HH, tels que MFeSb, ont été considérés comme des candidats potentiels pour les dispositifs thermoélectriques [70]. Ces matériaux ont exhibé des facteurs de puissance élevés, mais également une conductivité thermique élevée, qui se situait autour de  $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  à température ambiante. Pour résoudre ce problème, le dopage par substitution de Nb a été exploré. *Fu et al.* [163] ont étudié les propriétés thermoélectriques de l'alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ , préparé par (SPS). Une teneur élevée en Ti de  $x=0.2$  a permis d'optimiser le facteur de puissance et de réduire la conductivité thermique du réseau,

aboutissant à un ZT de 1.1 à 1100 K [163]. Plus tard, il a été découvert que Hf était également un dopant efficace, ayant l'avantage supplémentaire de réduire la conductivité thermique du réseau grâce à une augmentation de la diffusion des phonons, par rapport à celle de Ti. Le composé de type p  $\text{Nb}_{0.88}\text{Hf}_{0.12}\text{FeSb}$  a été identifié comme ayant un ZT de 1.5 à 1200 [164]. *W. Li et al.* [165] ont montré que les performances thermoélectriques de l'alliage de type p  $\text{FeNbSb}$  pouvaient être améliorées en effectuant une substitution appropriée, par exemple, en dopant le Hf sur le site du Nb. Des simulations de premiers principes ont montré que des concentrations de porteurs de l'ordre de  $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  conduisent à des facteurs de puissance optimaux. Il en résulte que le ZT maximal de l'alliage de type p  $\text{FeNb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$  peut atteindre environ 1.5 à 1200 K [165]. Enfin, *J. N. Kahi et al.* [165] ont démontré l'efficacité de la substitution du bismuth sur le site de l'antimoine dans  $\text{Nb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}$ . Pour ce faire, ils ont préparé des échantillons de type p avec la formule  $\text{Nb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x$  ( $x=0-0.07$ ) en utilisant la technique de fusion à l'arc, pressage à chaud et recuit. Cette stratégie s'est avérée efficace, notamment dans le cas de l'échantillon avec  $x=0.03$ . Ces échantillons ont montré un effet synergique bénéfique résultant de la réduction de  $k$  et de l'augmentation du  $PF$ , ce qui permet d'obtenir un ZT d'environ 1.2 à 973 K, ce qui représente une augmentation d'environ 36 % par rapport à l'échantillon  $x=0$  [165]. La Figure 2.8 illustre les conséquences de la substitution sur les performances thermoélectriques des alliages demi-Heuslers récemment étudiés, qui présentent un ZT améliorable [70].

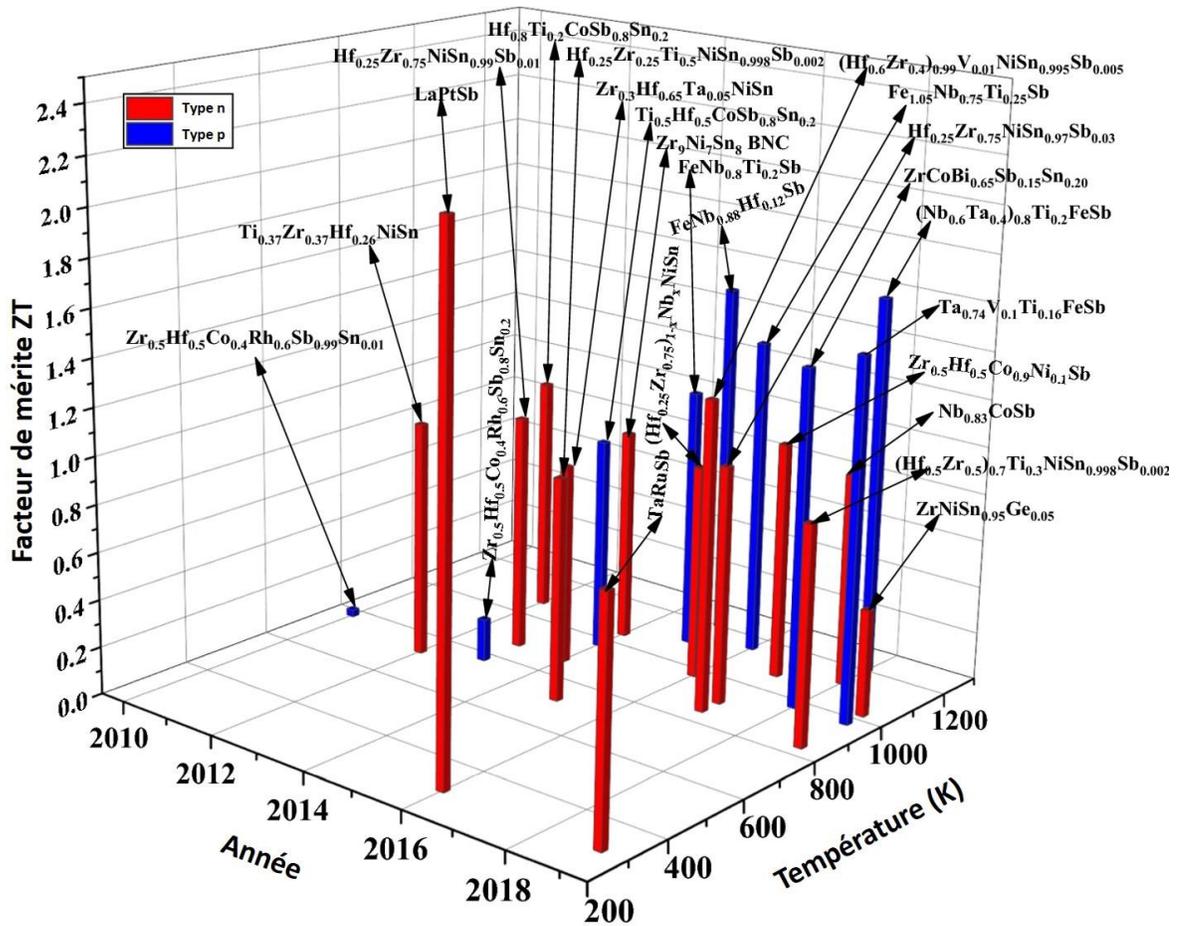


Figure 2.8 – Les matériaux thermoélectriques actuels à base des alliages demi-Heusler, ainsi que l'évolution de leurs facteurs de mérite ZT en fonction de la température et de l'année [70].

### 2.2.3 Les oxydes

Les oxydes ont également été signalés comme des candidats prometteurs pour les matériaux thermoélectriques, présentant plusieurs avantages significatifs. Dans certains composés, des résultats très encourageants ont été obtenus, montrant une efficacité à haute température comparable à celle des matériaux conventionnels. De plus, leur excellente stabilité thermique permet de maintenir des différences de température significatives au sein des dispositifs thermoélectriques, ce qui les rend des candidats attractifs pour une utilisation dans des conditions ambiantes [17,77]. Cependant, ils présentent une forte résistivité et une conductivité thermique élevée, ce qui limite leur valeur du facteur de mérite. Les oxydes de zinc, les

pérovskites et les cobaltites ont été particulièrement étudiés en tant que matériaux thermoélectriques, nous présentons ici un aperçu des recherches menées sur ces familles de matériaux durant ces dernières années.

### 2.2.3.1 L'oxyde de Zinc

Le ZnO est un candidat traditionnellement étudié pour les matériaux thermoélectriques de haute température, et il a continué à susciter un intérêt soutenu depuis 1996. Dans des conditions ambiantes, sa structure cristalline la plus courante est hexagonale de type wurtzite, appartenant au groupe d'espace  $P63mc$  (N°186) [77]. Dans cette structure, chaque atome de Zn est entouré par quatre atomes d'oxygène, comme le montre la Figure 2.9. Au cours des environ vingt dernières années de développement, ce semi-conducteur naturel de type n à large bande interdite reste caractérisé par une grande conductivité thermique autour de la température ambiante, ce qui le rend plus adapté aux applications à haute température [5]. Une approche pour modifier les propriétés du ZnO consiste à introduire des impuretés dans sa structure cristalline à l'aide du dopage [166–169]. Les changements dans les propriétés sont influencés par le type de dopant, sa concentration, ainsi que par la méthode de fabrication utilisée pour leur préparation.

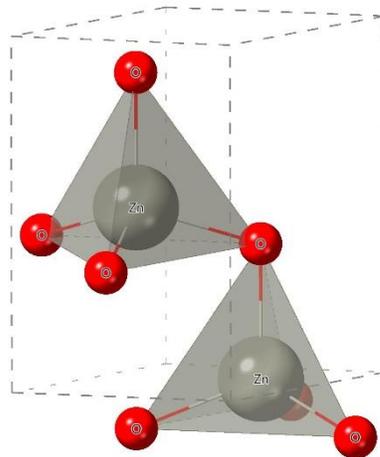


Figure 2.9 – La structure cristalline de l'oxyde de zinc.

Les propriétés thermoélectriques de ce matériau n'ont été révélées qu'après que *Ohtaki* a dopé le ZnO avec de l'aluminium. Il a utilisé des poudres de ZnO et d' $Al_2O_3$  pour préparer ces échantillons, ce qui a significativement amélioré le facteur de mérite. L'atome de l'aluminium a

introduit un excès de porteurs de charge électronique, augmentant ainsi la concentration de ces porteurs. Ohtaki a réussi à obtenir un ZT de 0.3 à 1000 °C pour un dopage de 2 % avec de l'aluminium, principalement grâce au facteur de puissance élevé [170]. Néanmoins, des résultats encore plus intéressants ont été obtenus en utilisant des nanocomposites d'aluminium, comme rapportés par *Jood et al.* [167]. Dans leur étude, ils ont décrit la synthèse de nanocristaux de ZnO dopés à l'aluminium en utilisant une méthode de décomposition aminolytique rapide. Leurs travaux ont montré que la dispersion accrue des phonons, favorisée par la formation de nanoprécipités, entraîne une conductivité thermique extrêmement basse. En conséquence, ils ont obtenu un ZT d'environ 0.44 à 1000 K, ce qui représente une amélioration de 50 % par rapport au meilleur matériau non structuré au niveau nanométrique à la même température [167]. Grâce à cette découverte, des avancées significatives ont été réalisées pour améliorer les propriétés thermoélectriques du ZnO. À partir de calculs ab-initio, *C. Wang et al.* [171] ont examiné comment la taille des nanotubes monocouches (SWNTs) et des nanofils de ZnO influence les propriétés thermoélectriques. Ils ont identifié une concentration optimale de porteurs de charge qui génère la valeur maximale du ZT à température ambiante. Ces résultats dépendent des diamètres et de la structure du ZnO. Les SWNTs ont affiché une valeur maximale de ZT nettement plus élevée que celle des nanofils. En particulier, les SWNTs avec un diamètre de 9.60 Å ont présenté le ZT le plus élevé, atteignant 0.322 [171].

Les résultats prometteurs obtenus grâce au dopage avec Al ont incité les chercheurs à explorer d'autres dopants. Une étude menée par *Z.H. Wu et ses collaborateurs* [172] a porté sur la synthèse et les propriétés thermoélectriques de matériaux hybrides organo-inorganiques  $Zn_{1-x}Ni_xO$ /polyparaphénylène ( $Zn_{1-x}Ni_xO$ /PPP). Ces nanopoudres ont été élaborées par un processus sol-gel. Contrairement aux matériaux inorganiques à base de ZnO, les matériaux hybrides ont montré des effets doubles, une augmentation du  $PF$  cohérent et une réduction de  $k_L$  grâce à l'introduction des nanoparticules de PPP, atteignant un ZT de 0.54 à 1173 K, ce qui représente une amélioration par rapport à l'échantillon de  $Zn_{0.97}Ni_{0.03}O$  (ZT=0.09) à 1000 K [172]. Afin de démontrer que le dopage du ZnO avec des éléments lourds peut avoir un impact significatif sur l'amélioration du ZT, *P. Jood et al.* [166] ont montré que le choix judicieux de dopants à numéro atomique élevé peut être bénéfique pour modifier favorablement le coefficient de Seebeck, ainsi que les conductivités électrique et thermique, ZnO nanostructurées préparées par le frittage de nanocristaux synthétisés par micro-ondes. Plus précisément, une concentration de 0.5 at %

d'indium dopé a permis d'atteindre un ZT de 0.45 à 1000 K [166]. Au-delà du simple dopage, le Co-dopage a été exploré comme une stratégie pour obtenir des performances thermoélectriques encore plus élevées. Une avancée significative a été réalisée dans le travail de *Ohtaki* [173], où un ZT encore plus élevé de 0.65 à 1000 °C a été obtenu, en dopant progressivement le ZnO à l'aluminium et au gallium. Les compositions  $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$  ont été élaborées en frittant un mélange de poudre de ZnO, de  $c-Al_2O_3$  et de  $Ga_2O_3$  à 1400 °C. Par rapport à l'échantillon dopé à l'aluminium, cette approche a permis de réduire  $k_L$  tout en augmentant simultanément le  $PF$  [173]. Dans une autre étude rapportée par *K.V. Zakharchuk et al.* [174], l'objectif était d'explorer les effets du dopage individuel au zirconium et du Co-dopage avec l'aluminium sur les matériaux thermoélectriques à base de ZnO. Ils ont préparé un ensemble d'échantillons avec une composition  $Zn_{1-x-y}Al_xZr_yO$  ( $x=0-0.007$ ,  $y=0-0.007$ ) par le biais de la méthode solide conventionnelle. À des températures comprises entre 1100 et 1223 K, les échantillons Co-dopés ont montré une augmentation d'environ 2.3 fois du facteur de mérite ZT par rapport aux matériaux mono-dopés, atteignant un ZT d'environ 0.12 pour l'échantillon  $Zn_{0.993}Al_{0.002}Zr_{0.005}O$  à 1173 K [174].

### 2.2.3.2 Cobaltites

L'intérêt de la recherche pour les oxydes de cobalt, également appelés cobaltites, en tant que matériaux thermoélectriques a été stimulé par la découverte d'un cristal de type p  $NaCo_2O_4$  présentant un facteur de mérite d'environ 1, une avancée signalée pour la première fois par *Terasaki* en 1997 [175]. Depuis cette découverte, une large variété des oxydes cobaltites ont été développés. Parmi lesquels on trouve  $NaCo_2O_4$  et  $Ca_3Co_4O_9$  [77]. La recherche systématique sur les cobaltites pour les applications thermoélectriques a suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs structures cristallines lamellaires désaccordées (en couches). Outre leurs bonnes propriétés électroniques, les cobaltites présentent une diffusion des phonons découlant de la structure complexe, ce qui se traduit par un facteur de puissance élevé et une faible conductivité thermique, aboutissant à un ZT dépassant 1 [5,68]. Le  $NaCo_2O_4$  adopte une structure orthorhombique en couches appartenant au groupe d'espace  $Pmnm$  (N°59). Dans cette structure, des couches  $CoO_2$  de type  $CdI_2$  s'empilent alternativement, avec une couche d'ions sodium séparant ces couches le long de l'axe c, comme illustré dans la Figure 2.10. Cette structure a été découverte pour la première fois par *Jansen et Hoppe* en 1974 [176]. Chaque couche hexagonale de type  $CdI_2$  de

CoO<sub>2</sub> est déformée de manière rhomboédrique, avec des octaèdres CoO<sub>6</sub> partageant leurs arêtes avec les octaèdres voisins, empilés de manière alternée [77]. La structure cristalline de NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peut être envisagée comme un exemple de cristal électronique photonique, où les couches ordonnées de CoO<sub>2</sub> servent le transport électronique, tandis que les blocs de sodium agissent comme des régions provoquant la diffusion de phonons, ce qui entraîne une faible conductivité thermique [78]. D'autre part, l'oxyde de cobalt à couches de mésappariement "Misfit-layered", également connu sous [Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>][CoO<sub>2</sub>]<sub>1.62</sub> abrégé en Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, présente une structure cristalline presque similaire à celle du NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [77,78]. Dans cette structure, des couches de CoO<sub>2</sub> de type CdI<sub>2</sub> et des couches de Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub> de type rocksalt sont alternées perpendiculairement à la direction des couches, cristallisent dans la phase monoclinique de type désaccord, avec un super groupe d'espace X<sub>2</sub>/m(0b0)s0 [177,178]. La structure cristalline de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> est illustrée dans la Figure 2.10 [17].

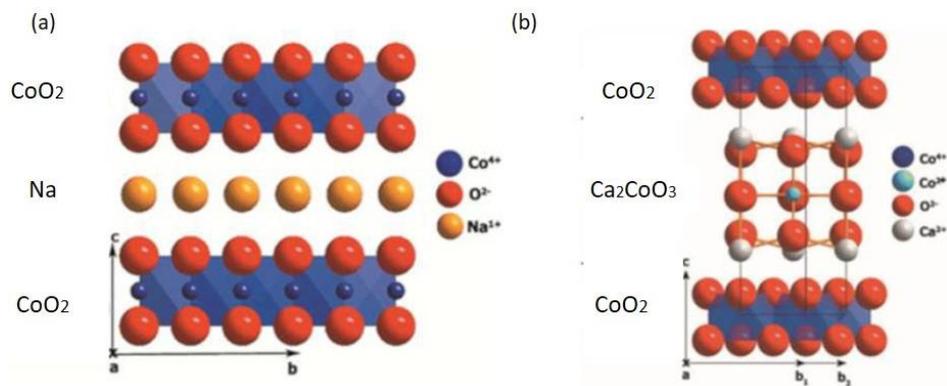


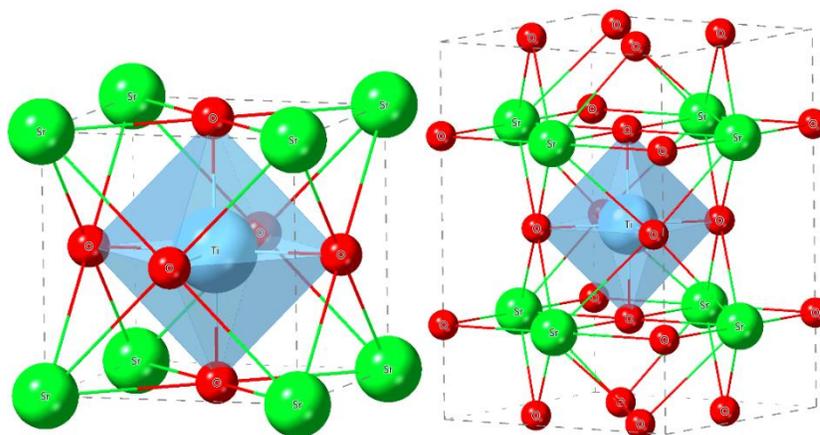
Figure 2.10 – Structure cristalline de NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a) et (b) Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> [17].

Dans ce contexte, il a été découvert que des composés oxydes présentent des couches similaires et affichent des valeurs de ZT comparables à celles des matériaux thermoélectriques traditionnels [179]. Ces améliorations ont été obtenues grâce au dopage avec des métaux de transition, ainsi qu'avec des éléments tels que Bi, Ba et Ga, visant à augmenter le facteur de mérite [180,181]. Dans ce qui suit, nous examinerons les propriétés thermoélectriques de ces matériaux spécifiques précédemment rapportés. *M. Ito et ses collaborateurs* [182] ont synthétisé Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par la méthode du complexe polymérisé. Ils ont réussi à obtenir un ZT de 0.8 à 955 K, ce qui s'avère supérieur aux résultats obtenus par la méthode conventionnelle de réaction à l'état

solide [182]. De plus, *M. Ito et D. Furumoto* [183] ont synthétisé un composite en ajoutant 10 % en masse d'argent à  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  par le processus de complexe polymérisé, en utilisant  $\text{AgNO}_3$  comme source d'argent. Cette manipulation a entraîné l'obtention d'un ZT d'environ 1 [183]. *R. Tian et al.* [180] ont élaboré des échantillons polycristallins de  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{4-y}\text{Fe}_y\text{O}_{9+\delta}$  par le biais d'une réaction à l'état solide, suivie du processus de SPS. Ils ont observé que les substitutions de Fe et de Bi ont provoqué une réduction de  $k_L$  et une augmentation du  $PF$ , conduisant ainsi à un ZT d'environ 0.4 à 973 K pour l'échantillon  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_{3.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{9+\delta}$  [180]. En outre, *S. Saini et al.* [184] ont rapporté une amélioration notable de la réponse thermoélectrique dans des échantillons polycristallins de  $\text{Ca}_{3-x}\text{Tb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x$  variant de 0.0 à 0.7) préparés par la technique de réaction à l'état solide. Ils ont atteint un ZT de 0.74 à 800 K [184].

### 2.2.3.3 Pérovskite

Les oxydes de type pérovskite, ayant généralement la formule chimique  $\text{ABO}_3$ , ont suscité un intérêt en tant que matériaux pour les générateurs thermoélectriques. Cette capacité découle de leur grande adaptabilité en termes de composition chimique et de leur structure cristalline variant en fonction de la température et de la pression, ce qui leur permet de présenter une grande variabilité dans leurs propriétés physiques [185]. Parmi les oxydes de type pérovskite, le  $\text{SrTiO}_3$  est l'un des plus largement étudiés. Sous conditions ambiantes, ce matériau présente une cristallisation cubique, mais dès que la température atteint 110 K, il subit une transition de phase pour adopter une structure tétragonale, avec les groupes d'espace  $Pm-3m$  (N°221) et  $I4/mcm$  (N°140) [185,186], respectivement, comme le montre la Figure 2.11. Il se distingue par sa masse effective élevée et un facteur de puissance élevé ainsi qu'une température de fusion élevée de 2 080 °C [67]. Par conséquent, il pourrait être envisageable d'utiliser ce matériau dans des conditions qui ne conviennent pas à d'autres matériaux thermoélectriques. Cependant, il est important de noter que le  $\text{SrTiO}_3$  présente une conductivité thermique relativement élevée, ce qui se traduit par un faible ZT [67]. Néanmoins, il existe des perspectives encourageantes pour réduire la conductivité thermique du réseau de ce matériau sans affecter les contributions électroniques, ce qui ouvre la voie à l'amélioration de ses performances thermoélectriques.

Figure 2.11 – Structure cristalline de l'oxyde pérovskite SrTiO<sub>3</sub>.

L'équipe de recherche dirigée par *J. Chen* ont réalisé une avancée significative en matière de performance thermoélectrique en travaillant avec des films d'oxyde SrNb<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> d'une épaisseur micrométrique. Ils ont atteint ces résultats en ajustant les polarisations du réseau induites par la contrainte et en manipulant les polarisations interfaciales. Leurs travaux ont abouti à un  $PF$  d'environ  $10^2$ – $10^3$   $\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ , particulièrement près de la température ambiante. Ils ont également estimé un  $ZT$  maximal d'environ 1.6 pour un film de 49 nm d'épaisseur [187]. De plus, *A. A. Adewale et al.* [188] ont entrepris une étude portant sur les propriétés électroniques et de transport du SrTiO<sub>3</sub> dopé au tantale en utilisant des calculs basés sur la DFT. Leurs résultats ont révélé un  $ZT$  de 0.18 à 750 K [188]. *P. Sikam et al.* ont amélioré les performances thermoélectriques du SrTiO<sub>3</sub> en le dopant avec des atomes de La, Dy et de N, selon une approche théorique. Tous les systèmes dopés ont montré un  $PF$  élevé que celui du composé non dopé. En particulier, le composé Co-dopé avec (La, N) a affiché un  $ZT_e$  plus élevé, atteignant 0.79 à 300 K, et 0.77 à 1000 K [189]. Enfin, *P. Dixit et al.* ont réalisé une première démonstration expérimentale en incorporant le matériau de nouvelle génération, MXène Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>, dans les composites de SrTi<sub>0.85</sub>Nb<sub>0.15</sub>O<sub>3</sub> à l'aide d'une technique de frittage rapide. Leur travail a montré que l'ajout du MXène favorise la délocalisation des électrons, ce qui se traduit par une meilleure mobilité électronique par rapport à un monocristal dans les composites polycristallins. Cette amélioration a entraîné une augmentation de la conductivité électrique et une réduction de la conductivité thermique à haute température. En conséquence, il est prévu que le MXène à base de Ti atteigne un  $ZT$  maximal d'environ 0.9, ce qui représente une amélioration par rapport au

$\text{SrTi}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$  d'origine [190]. La Figure 2.12 illustre l'augmentation de ZT pour les matériaux thermoélectriques à base des oxydes [68].

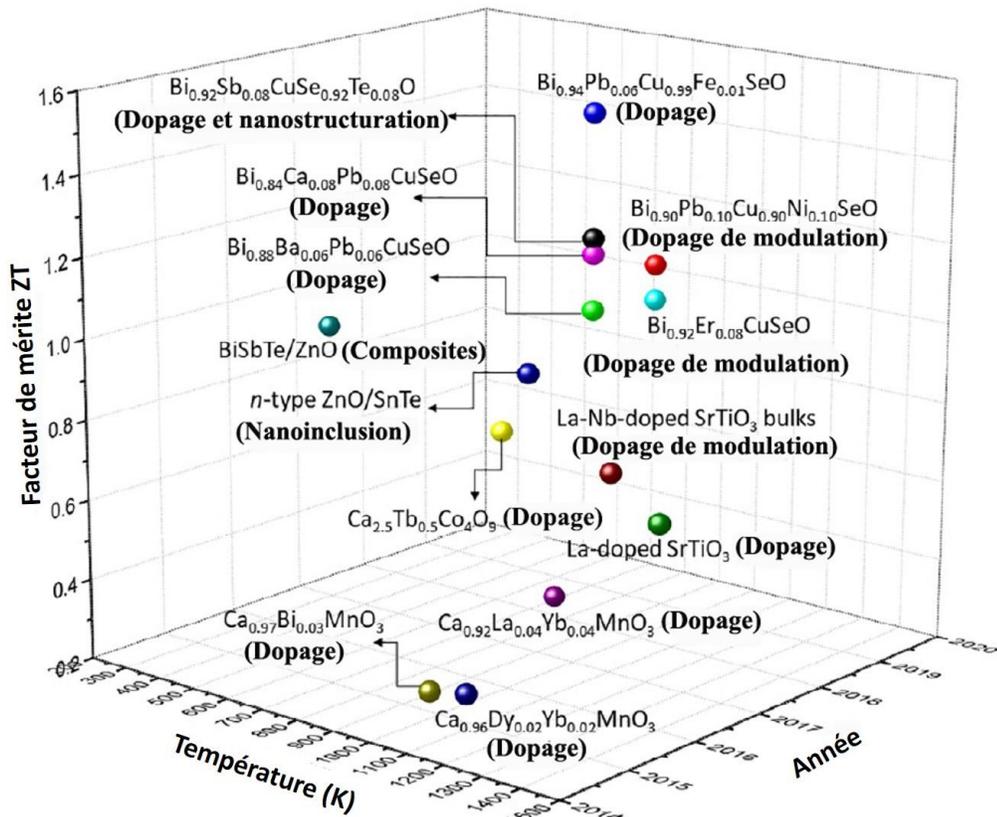


Figure 2.12 – Les matériaux thermoélectriques actuels à base des oxydes et leurs facteurs de mérite ZT en fonction de la température et de l'année [68].

### 2.3 Module générateur thermoélectrique

Les modules générateurs thermoélectriques (TEG) sont de petits dispositifs à l'état solide utilisés dans des applications de génération d'énergie et de réfrigération, exploitant les effets thermoélectriques [191,192]. Un TEG est constitué de plusieurs paires de matériaux thermoélectriques de type n et de type p disposées, ce que l'on appelle des thermocouples. Ces thermocouples sont connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle, en étant

placés entre deux substrats électriquement isolants mais thermiquement conducteurs [192,193]. La géométrie typique du module est illustrée dans la Figure 2.13.

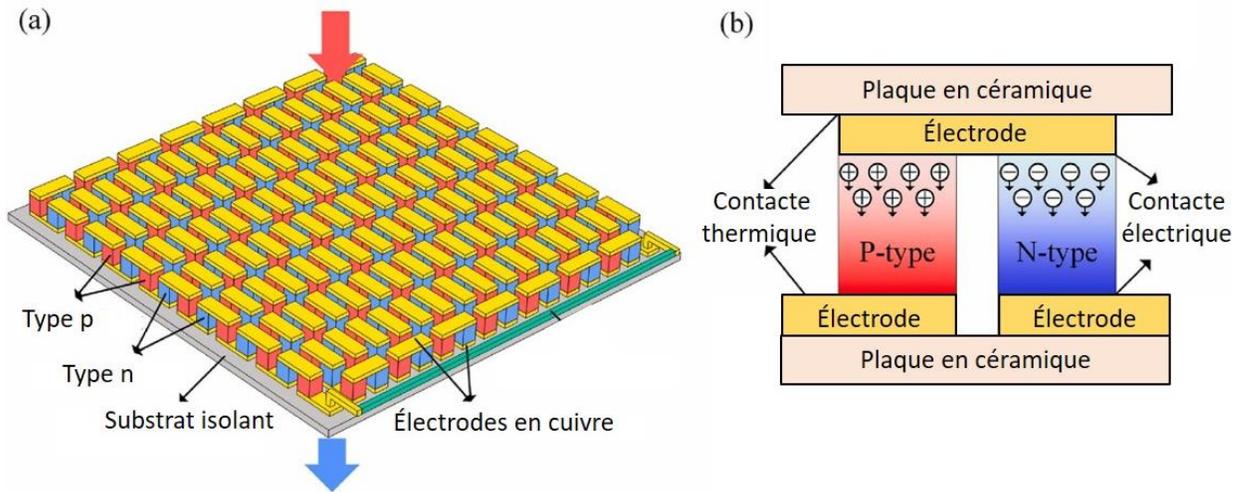


Figure 2.13 – Illustration schématique du module TEG (a) et (b) une structure détaillée d'une paire individuelle de thermocouples à l'intérieur du module.

En général, les modules thermoélectriques peuvent être utilisés selon deux modes différents : la mode de génération d'énergie, appelé générateur thermoélectrique (TEG) où un gradient thermique génère un flux de courant électrique, et la mode de réfrigération, appelé refroidisseur thermoélectrique (TEC), où un courant continu est appliqué pour éliminer la chaleur du côté froid [191]. Une illustration schématique des thermocouples utilisés pour la génération d'énergie (a) et le refroidissement (b) est présentée dans la Figure 2.14. Il est évident d'après la figure que les deux géométries sont essentiellement identiques. Un thermocouple est composé de matériaux thermoélectriques de type p et n, placés entre une plaque chaude et une plaque froide, maintenues à deux températures différentes. Des électrodes métalliques de faible épaisseur sont également utilisées pour les interconnexions. En exploitant l'effet Seebeck, l'énergie thermique peut être convertie en énergie électrique, un processus appelé génération d'énergie thermoélectrique, comme illustré dans la Figure 2.14 (a). Lorsque la chaleur circule à travers le dispositif, elle provoque le déplacement des porteurs de charge, soit les électrons pour un matériau de type n, soit les trous pour un matériau de type p, de la zone chaude vers la zone froide. Cela crée une différence de tension, qui entraîne un courant électrique lorsque le circuit

est complet. Inversement, en mode de refroidissement, remplaçant la chaleur par une source de courant électrique à travers le couple thermoélectrique, comme le montre la Figure 2.14 (b). Dans ce cas, en exploitant l'effet Peltier, la température augmente à une extrémité tandis qu'elle diminue à l'autre extrémité, générant une différence de température à l'interface.

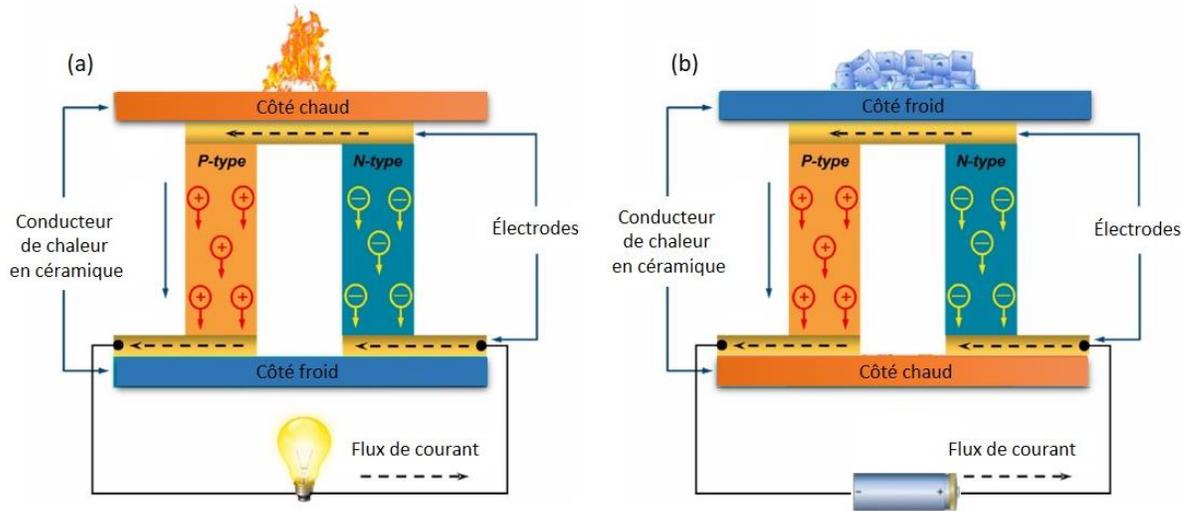


Figure 2.14 – Schémas d'un thermocouple en mode de génération (a) et (b) en mode de réfrigération.

Dans le contexte d'un dispositif thermoélectrique, les expressions pour le rendement maximum de conversion de chaleur en électricité ( $\eta_{max}$ ) et le coefficient de performance de refroidissement ( $COP_{max}$ ) peuvent être formulées de la manière suivante [193] :

$$\eta_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{1 + \overline{ZT}} - 1}{\sqrt{1 + \overline{ZT}} - \frac{T_C}{T_H}} \quad (2.1)$$

$$COP_{max} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \cdot \frac{\sqrt{1 + \overline{ZT}} - \frac{T_H}{T_C}}{\sqrt{1 + \overline{ZT}} + 1} \quad (2.2)$$

Où  $T_H$  est la température du côté chaud,  $T_C$  est la température du côté froid, et  $\overline{ZT}$  représente la valeur moyenne de  $ZT$ , parfois noté  $ZT_M$ , est déterminée en utilisant la température

moyenne ( $T_M$ ), calculée comme  $T_M = \frac{(T_H+T_C)}{2}$ . L'équation suggère que l'efficacité de conversion maximale d'un TEG est attribuée à la fois à un  $\overline{ZT}$  plus élevée et à une différence de température significative entre le côté chaud et le côté froid [193]. Afin d'améliorer l'efficacité de la conversion thermoélectrique, il est important d'optimiser la géométrie des thermocouples en fonction du domaine d'application spécifique, en ajustant la forme des jambes (ou pattes) en conséquence [194]. Cela inclut l'exploration de différentes formes géométriques telles que la forme rectangulaire, la forme cylindrique, etc. [195–198], et de les disposer de manière perpendiculaire [199], planaire [199–201] ou annulaire, etc. [201–203]. De plus, il convient de noter que les générateurs thermoélectriques segmentés (STEG) sont largement reconnus comme une technologie prometteuse [204–207], en particulier dans les applications caractérisées par d'importants écarts de température [208]. Cette reconnaissance découle en grande partie de l'observation de variation significative du ZT en fonction de la température, renforçant ainsi l'attrait des TEG pour de telles situations. La Figure 2.15 présente quelques exemples de configurations de thermocouples, notant qu'il existe actuellement une multitude de configurations différentes.

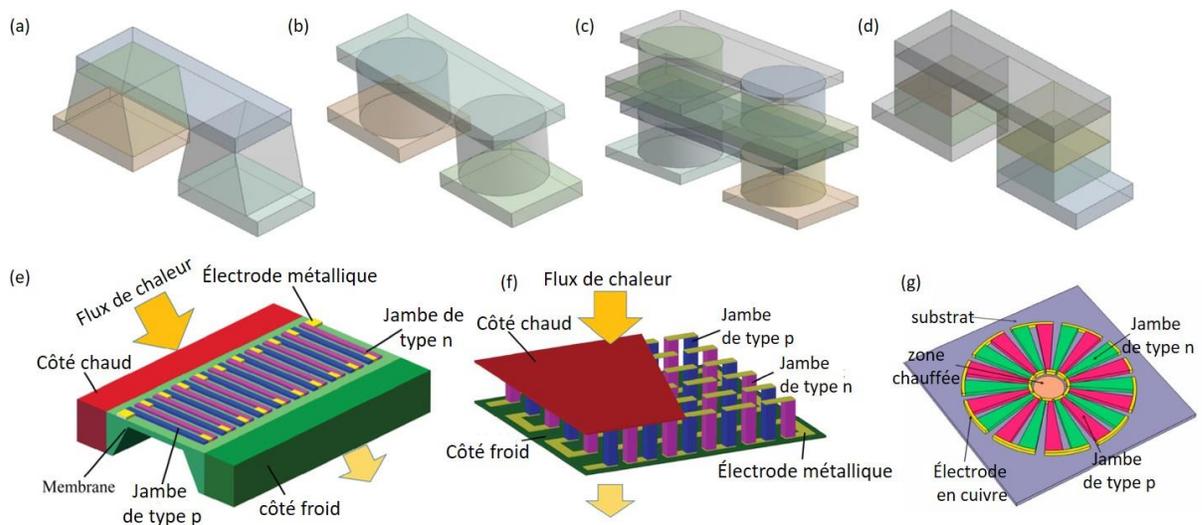


Figure 2.15 – Différentes configurations géométriques possibles pour les thermocouples.

L'élément central du développement des TEG réside dans la recherche de solutions pour surmonter leur faible efficacité. Des études approfondies ont été menées pour augmenter

l'efficacité des TEG, en se concentrant d'abord sur l'optimisation de la géométrie du générateur, puis sur l'amélioration des matériaux thermoélectriques. Une étude comparative menée par *H.-F. Lin et al.* [209] a été réalisée pour évaluer l'efficacité d'un générateur thermoélectrique solaire annulaire segmenté en plan (SSATEG) par rapport à une structure non segmentée. Les résultats révèlent que, pour de faibles plages de flux de chaleur d'entrée, le STEG non segmenté génère une puissance de sortie supérieure. Cependant, des STEG segmentés fournissent une puissance de sortie considérablement plus élevée pour une plage plus élevée de flux de chaleur d'entrée [209]. Une simulation numérique effectuée par *M.-W. Tian et al.* [202] a cherché à identifier les caractéristiques de performance de deux configurations de TEG : la configuration normale à un seul étage et la configuration à deux étages à film mince (SATEG, DSATEG). Parmi les paramètres optimisés dans cette étude, le rayon de la zone chauffée ( $R_h$ ) a le plus grand impact sur les performances du DSATEG, avec une puissance de sortie maximale obtenue à  $R_h = 1.5$ , équivalant à 1.323 W [202]. Dans ces configurations, l'énergie thermique provenant du rayonnement solaire est concentrée au centre du dispositif, et le flux de chaleur est transporté radialement du centre vers les étages de thermocouples. Les caractéristiques géométriques de chaque étude sont illustrées dans la Figure 2.16.

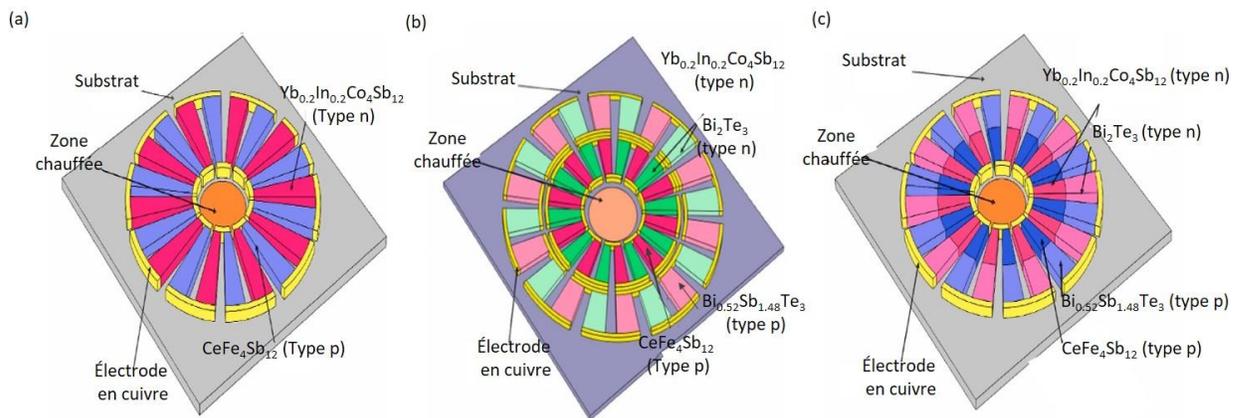


Figure 2.16 – Schémas du générateur thermoélectrique annulaire solaire en plan : (a) avec un seul étage, (b) avec deux étages, et (c) segmenté [202,209].

*Z. He et al.* [210] ont mené une étude sur l'optimisation d'une unité thermoélectrique segmentée composée de matériaux thermoélectriques à haute, moyenne et basse température,

notamment  $\text{La}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{Sb}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , respectivement. En simulant ces trois types de matériaux avec différentes longueurs, ils ont déterminé les rapports de longueur optimaux pour chaque matériau dans l'unité thermoélectrique segmentée, maximisant ainsi l'efficacité. La structure optimisée est présentée dans la Figure 2.17 (a), et les résultats montrent que cette structure a augmenté la puissance de sortie maximale de l'unité thermoélectrique de 35.67 % et l'efficacité maximale de 26.51 % [210]. *P. Ying et al.* [211] ont rapporté les performances de modules thermoélectriques construits à partir de composés de substitution de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , notamment des composés de type p  $\text{MgAgSb}$  et de type n  $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ . Ils ont constaté qu'un module utilisant des jambes segmentées de type n atteignait un rendement record d'environ 7.0 %, tandis qu'un module à un seul étage affichait un rendement de conversion d'environ 6.5 % pour une différence de température d'environ 250 K [211].

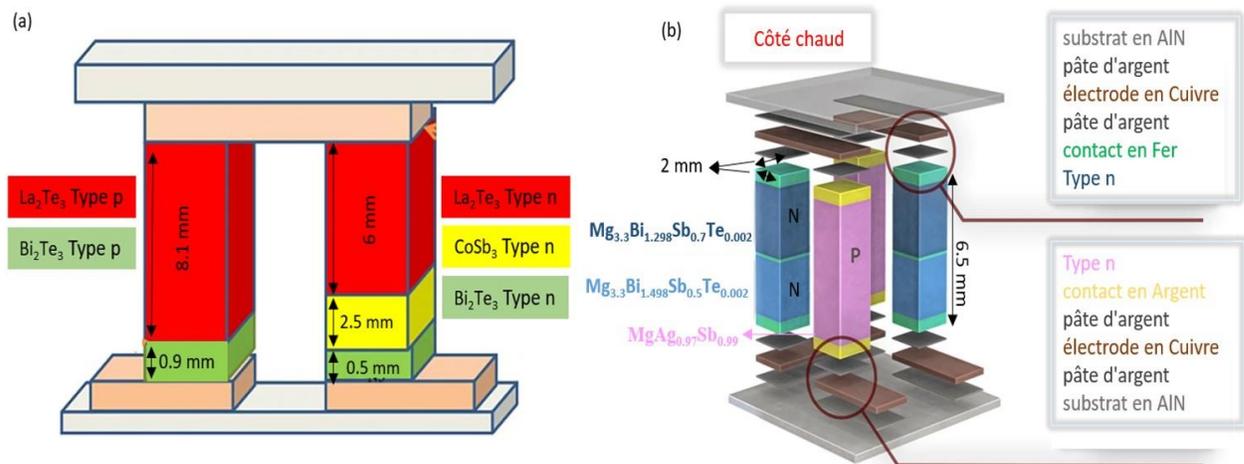


Figure 2.17 – Schémas du TEG segmenté après l'optimisation des longueurs (a) [210], et (b) l'assemblage du TEG pour un fonctionnement à basse température [211].

## 2.4 Conclusion

Les récentes avancées dans les propriétés thermoélectriques de différentes familles des matériaux inorganiques ont été résumées du point de vue expérimental et théorique, en utilisant des exemples, y compris ceux qui sont étudiés dans cette thèse. Modifier la structure électronique et créer des défauts cristallins via le dopage, ainsi que manipuler la structure à l'échelle

nanométrique, sont considérées comme les stratégies d'optimisation les plus remarquables. Ces approches visent à améliorer les performances thermoélectriques en ajustant les propriétés électroniques et thermoélectriques des matériaux. Il est important de noter que cette brève présentation des matériaux thermoélectriques n'est évidemment pas exhaustive, car il existe de nombreuses autres familles de matériaux qui présentent un fort potentiel. Parmi ces familles prometteuses figurent les hybrides organiques-inorganiques, les alliages de silicium-germanium, le séléniure d'étain et le séléniure de cuivre. Dans le cadre de cette thèse et à la lumière de l'état de l'art dressé, notre recherche se concentre plus particulièrement sur trois familles de matériaux. Parmi celles-ci, les skutterudites, les oxydes de zinc et les demi-Heusler, qui se sont révélés être des candidats sérieux pour des applications thermoélectriques à haute température.

## Chapitre 3

### Résultats et discussions

#### 3.1 Introduction

Le principal objectif de la thermoélectricité est d'améliorer les performances des matériaux pour augmenter l'efficacité de conversion énergétique des modules générateurs thermoélectriques. Pour atteindre cet objectif, ce chapitre propose une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de différents matériaux tels que les skutterudites, les oxydes et les demi-Heusler, présentés dans le deuxième chapitre. Cette étude se concentre également sur le dopage et les alliages pour améliorer leurs performances thermoélectriques. Notre approche repose sur l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de la théorie du transport de Boltzmann pour déterminer les propriétés électroniques et thermoélectriques. Tout d'abord, le cadre numérique de cette étude est défini, en expliquant les choix relatifs aux paramètres numériques permettant d'assurer la bonne convergence des calculs des propriétés. Ensuite, nous avons analysé les résultats obtenus pour chaque matériau et les avons interprétés en les comparant avec les résultats expérimentaux et théoriques déjà disponibles dans la littérature.

#### 3.2 Détails de calcul

Pour étudier les propriétés des matériaux sélectionnés, nous avons mené une étude des premiers principes *ab-initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), mise en œuvre dans le code WIEN2k [18,212,213]. Dans cette étude, le potentiel d'échange et de corrélation est traité en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) [214]. Les calculs auto-cohérents ont été considérés comme convergés lorsque la charge, la force et l'énergie totale du système étaient inférieures à  $10^{-3}e$ ,  $10^{-3}$  Ry Bohr<sup>-1</sup> et  $10^{-4}$  Ry, respectivement.

Pour effectuer des calculs *ab-initio* basés sur la DFT, il est nécessaire de fournir certaines données d'entrée pour effectuer les calculs. Tout d'abord, il faut spécifier le numéro atomique des éléments constituant la structure cristalline étudiée, ainsi que leur arrangement et le groupe de symétrie auquel ils appartiennent. Ensuite, avant d'entamer ces études, il est important de préciser les valeurs des paramètres clés qui influencent la précision de nos calculs, tels que ceux répertoriés dans le Tableau 3.1.

Le rayon de la sphère de Muffin-tin  $R_{MT}$  exprimé en unités atomiques (*u.a*), qui assure une large intégration des électrons du cœur et évite le chevauchement entre les sphères Muffin-tin. L'énergie de séparation entre les orbitales du cœur et de la valence  $E_{cut-off}$ . Le nombre de points  $k_{points}$  considérés pour échantillonner la première zone de Brillouin (ZB). Ainsi que le paramètre de coupure  $R_{MT} * K_{max}$ , où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon de la sphère Muffin-tin et  $K_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde dans la première ZB.

**Tableau 3.1 – Les paramètres d'entrée inclus dans le calcul des propriétés correspondant à chaque composé étudié.**

Matériaux	$k$ -points	$Rk_{max}$	$E_{cut-off}(eV)$	$R_{MT}$		
				Élément	$R_{MT}$	
<b>Skutterudites</b>	TRCo <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> (TR=Nd,Sm,Eu,Yb)	100	7	-8	TR	2.6
					Co	1.8
					Sb	2.0
<b>Oxydes</b>	ZnO	64	8.5	-6	Zn	1.9
					O	1.4
					Al	1.6
					Co	1.7
					Eu	2.2
					N	1.4
					Li	1.2
<b>Demi-Heusler</b>	NbFeSb Nb <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> FeSb	1000	7	-6	Nb	1.9
					Fe	1.7
					Sb	2.1
					Ti	1.7

### 3.2.1 Propriétés structurales

La première étape qui présente un intérêt majeur dans l'étude d'un matériau est l'optimisation, car elle a un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés. Elle consiste à déterminer le paramètre de réseau à l'équilibre ( $a_0$ ) en minimisant l'énergie totale du système en fonction du volume, après l'interpolation des valeurs d'énergie obtenues  $E(V)$  à l'aide de l'équation de Murnaghan [215], donnée par :

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

$$V(P) = V_0 \left[ 1 + \frac{PB'_0}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'_0}}, \quad (3.2)$$

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}, \quad (3.3)$$

où  $E_0$ ,  $V_0$  sont l'énergie totale et le volume de la maille élémentaire à l'équilibre.  $B_0$  et  $B'_0$  sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre qui mesure la rigidité du cristal et sa dérivée par rapport à la pression.

### 3.2.2 Énergies de formation

Pour estimer la possibilité de synthétiser nos composés, nous avons effectué des calculs pour déterminer leur énergie de formation ( $\Delta E_f$ ) car elle nous permet d'évaluer si la formation du composé est favorable sur le plan énergétique. Elle est définie comme étant la différence entre l'énergie totale du composé et la somme des énergies totales des éléments qui le constituent, dans leurs structures stables, en prenant en compte les concentrations d'alliage ou de dopage spécifiques à cette phase.

L'énergie de formation est calculée par la relation :

$$\Delta E_f = E_T(\text{composé}) - \sum_i x_i E_T^{i_0}. \quad (3.4)$$

Où  $E_T(\text{composé})$  est l'énergie totale du composé dans son état d'équilibre.  $x_i$  représente la concentration de l'élément  $i$  dans le composé lui-même,  $E_T^{i_0}$  correspond à l'énergie totale par atome de l'élément  $i$  dans sa phase cristalline la plus stable.

Si  $\Delta E_f$  est positif, cela indique que l'énergie totale du composé est supérieure à la somme des énergies des éléments constituant ayant le même nombre d'atomes pour chaque élément, ce qui suggère que notre composé est instable. Parce qu'il nécessiterait une énergie supplémentaire lors de sa formation, ce qui peut rendre sa synthèse plus difficile. Autrement, si  $\Delta E_f$  est négatif, ce qui signifie que la formation du composé est thermodynamiquement stable et probable, indique une forte liaison entre les atomes d'un matériau donc une plus grande stabilité de sa structure.

### 3.2.3 Propriétés électroniques

La thermoélectricité est liée à l'interaction fondamentale entre les propriétés électroniques et thermiques d'un matériau. Ces effets se manifestent souvent lors de la mesure du temps de relaxation, du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique. Par conséquent, nous sommes intéressés par l'étude de ces propriétés. Les propriétés électroniques d'un matériau fournissent des informations précieuses sur le gap énergétique ainsi que sur son comportement en tant que semi-conducteur, isolant ou métal. Ces propriétés comprennent la structure des bandes d'énergie et les densités d'états électroniques.

#### 3.2.3.1 Structure des bandes

La structure des bandes d'énergie est une modélisation des énergies auxquelles les électrons peuvent se trouver dans un solide en fonction du vecteur d'onde  $k$ . Elle est représentée le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Cette modélisation permet de déterminer la largeur de la bande interdite, également appelée "gap", qui correspond à la valeur de l'énergie séparant le minimum de la bande de conduction (CBM) et le maximum de la bande de valence (VBM). En fonction de la position de ces bandes, tous les matériaux peuvent être classés en trois catégories : les semi-conducteurs, les isolants et les métaux.

#### 3.2.3.2 Densité d'états

La compréhension des propriétés d'un matériau nécessite la connaissance de sa densité d'états électroniques (DOS). Elle représente le nombre d'états électroniques disponibles à une énergie donnée dans le matériau. Cette grandeur est décomposée en deux densités : la première est la densité d'états totale (TDOS), qui offre une vision globale de la dispersion de la structure

des bandes d'un matériau. Elle nous renseigne sur la répartition des états électroniques à différentes énergies, fournissant ainsi des indications sur la configuration globale de la structure électronique des bandes. Tandis que la deuxième est la densité d'états partiels (PDOS) pour chaque atome, qui fournit des informations plus détaillées sur la contribution et la distribution des électrons provenant des atomes constitutifs dans les bandes. Elle permet d'analyser la nature des liaisons entre les différents éléments présents dans le matériau. En calculant à la fois la TDOS et la PDOS, on obtient une vue plus complète et précise de la structure électronique du matériau, ce qui nous aide à mieux appréhender ses comportements électroniques.

Vue que le gap joue un rôle important pour une estimation précise des propriétés électroniques, il est nécessaire de prendre en compte la sous-estimation possible du gap par GGA [214]. Pour corriger cela, deux approximations sont appliquées pour ajuster le potentiel d'échange et de corrélation. En incorporant ces approximations avec GGA, nous sommes en mesure d'améliorer de manière plus précise les propriétés électroniques et d'obtenir des résultats cohérents avec les données expérimentales.

1. Le couplage spin-orbite (SO) a été ajouté pour tenir compte de l'effet des orbitales  $f$  fortement corrélées des atomes de terres rares. Cela permet de prendre en compte l'interaction entre le spin des électrons et leur mouvement orbital [216,217].
2. L'approximation modifiée de Becke-Johnson ( $mBJ$ ) a été employée pour les oxydes, ce qui permet d'obtenir une bande interdite en bon accord avec les valeurs expérimentales [218].

### 3.2.4 Propriétés Thermoélectriques

Les propriétés de transport, à savoir le coefficient Seebeck ( $S$ ), la conductivité électrique ( $\sigma$ ), la conductivité thermique ( $k$ ) et le facteur de mérite ( $ZT$ ), offrent de nouvelles perspectives pour des applications technologiques avancées qui peuvent être extrêmement bénéfiques pour l'industrie. Dans cette étude, nous examinons spécifiquement les propriétés mentionnées ci-dessous des matériaux choisis à différentes températures en utilisant le code *BoltzTraP2* [19], qui se base sur la théorie semi-classique du transport de Boltzmann sous l'approximation du temps de relaxation.

Afin d'obtenir des résultats précis pour les propriétés de transport, il est fortement recommandé de réaliser un calcul auto-cohérent avec un grand nombre de points  $k$ , ce qui a été fait avec 10 000 points  $k$ .

### 3.2.4.1 Temps de relaxation

Le temps de relaxation ( $\tau$ ) est un paramètre crucial pour comprendre les propriétés de transport des matériaux. Dans le cadre de l'analyse des résultats du code *BoltzTraP2* [19], certaines sorties du code, notamment la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ), et la conductivité thermique électronique ( $k_e/\tau$ ), sont exprimées sous forme de rapport, où  $\tau$  est le temps de relaxation. Pour pouvoir déterminer ces propriétés, il est nécessaire de calculer  $\tau$ . À l'origine, deux méthodes distinctes ont été employées pour effectuer ces calculs. La première méthode a été appliquée aux skutterudite et demi-Heusler, tandis que la deuxième méthode a été utilisée pour les oxydes.

1. Le premier à l'aide de la théorie du potentiel de déformation proposée par *Bardeen et al.* [219]. Dans cette théorie,  $\tau$  est donné par :

$$\tau = \frac{2\sqrt{2}\pi\hbar^4 C_{11}}{3E_d^2 (m^* k_B T)^{3/2}} \quad (3.5)$$

Dans l'expression ci-dessus,  $\hbar$  représente la constante de Planck réduite,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $E_d$  est le potentiel de déformation,  $C_{11}$  est la constante élastique uni-axiale, et  $m^*$  est la masse effective. Pour appliquer approximativement de l'équation (3.5), il est nécessaire d'estimer les valeurs de ces constantes pour chaque composé spécifique.

Le potentiel de déformation est déterminé en se basant sur le changement d'énergie au bord du VBM pour un matériau de type p et du CBM pour un matériau de type n, provoquée par une déformation uni-axiale. On définit donc le potentiel de déformation de la manière suivante :

$$E_d = \frac{\partial E_{edge}}{\partial \varepsilon_a}, \quad (3.5)$$

où  $\varepsilon_a$  représente la déformation uni-axiale appliquée, réalisée en modifiant le paramètre de réseau  $a$  de sorte que  $\varepsilon_a = (a - a_0)/a_0$ , avec  $a_0$  étant la constante de réseau d'équilibre sans

déformation. Dans la présente étude, nous avons appliqué des déformations allant de -2% à 2% par un pas de 1%. Pour chaque déformation nous avons calculé les bords de la bande de conduction et de valence ( $E_{edge}$ ). Conformément à l'équation,  $E_d$  correspond simplement à la pente des courbes linéaires obtenues.

La constante élastique  $C_{11}$  est calculée en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction de la déformation au polynôme quadratique, défini comme suit :

$$C_{ii} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha_0}\right)^2}, \quad (3.6)$$

où  $V_0$  est le volume d'équilibre et  $E$  est l'énergie totale du système sous la déformation uni-axiale  $\left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha_0}\right)$ .

La masse effective ( $m^*$ ) est le dernier élément nécessaire pour estimer la valeur du temps de relaxation. Pour le calculer, on analyse la structure de bande, en effectuant un ajustement quadratique de CBM ou VBM, en fonction du vecteur d'onde, en tenant compte de la nature des porteurs de charge. La formule suivante est utilisée pour ce calcul :

$$m^* = \hbar^2 \left[ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right]^{-1}, \quad (3.7)$$

avec  $E(k)$  et  $k$  représentent respectivement les énergies des porteurs de charge et leur vecteur d'onde.

2. La deuxième méthode, utilisée pour les oxydes de zinc, repose sur une dépendance standard et approximative électron-phonon, telle qu'utilisée par *Ong et al.* [220]. Cette méthode est donnée par :

$$\tau = 2.53 * 10^{-5} T^{-1} n^{-1/3}. \quad (3.8)$$

Où  $\tau$  est exprimé en s,  $T$  représente la température en K, et  $n$  est la concentration des porteurs en  $cm^{-3}$ .

En général, les matériaux présentant un  $\tau$  plus faible ont tendance à avoir une conductivité électrique élevée, ce qui revêt une importance dans le contexte de la production d'énergie thermoélectrique.

### 3.2.4.2 Conductivité thermique

Comme nous l'avons vu précédemment, la conductivité thermique totale est décomposée en deux contributions : la contribution électroniques ( $\kappa_e$ ) et la contribution du réseau ( $\kappa_L$ ). *BoltzTraP2* ne permet d'accéder qu'à la conductivité thermique électroniques. Pour calculer le facteur de mérite *ZT* des matériaux, il est nécessaire de déterminer la contribution du réseau  $\kappa_L$ , cette grandeur est estimée à l'aide de la formule de *Slack* [221,222], qui s'exprime comme :

$$\kappa_L = \frac{AM\theta_D^3\delta}{\gamma^2 T n^{2/3}}, \quad (3.9)$$

Dans cette formule,  $M$  représente la masse atomique moyenne,  $\delta^3$  est le volume par atome,  $n$  est le nombre d'atomes dans la maille unitaire,  $\gamma$  est appelé le paramètre de Grüneisen, et  $\theta_D$  est la température de Debye.

Le paramètre  $A$  est une constante définie en fonction de  $\gamma$  par :

$$A = \frac{2.43 \times 10^{-8}}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}}. \quad (3.10)$$

Les paramètres nécessaires au calcul de la conductivité thermique du réseau ont été obtenus à l'aide du code *Gibbs2* [223].

## 3.3 Les Skutterudites : $\text{CoSb}_3$ et $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$

L'amélioration des performances thermoélectriques dans les skutterudites est liée à la présence de vides dans leur structure. Généralement, la principale stratégie largement utilisée consiste à remplir ces espaces vides avec des atomes lourds pour réduire la conductivité thermique du réseau, comme indiqué dans le deuxième chapitre. Dans cette section, nous avons évalué l'effet du remplissage des vides de  $\text{CoSb}_3$  avec des atomes de terres rares (TR).

Pour les skutterudites à base d'antimoine, la grande taille des "cages" pose une contrainte sur le type d'atome de terre rare (ou d'autres espèces) qui peut être piégé dans la structure. En effet, certains éléments des terres rares lourdes sont trop petits pour être intégrés et liés aux atomes constituant les cages d'antimoine. Dans la partie précédente, nous avons vu comment l'atome de remplissage peut influencer les propriétés de transport, notamment comment un taux de remplissage relativement faible peut entraîner une réduction significative de la conductivité thermique du réseau. Pour réaliser cela, une super-cellule comportant plus de 12 vides est nécessaire (c.-à-d. une super-cellule de 108 atomes  $TR_{12}Co_{24}Sb_{72}$ ), ce qui est très difficile à effectuer. Dans notre étude, nous avons utilisé une cellule de 34 atomes avec les deux vides remplis. Les atomes de remplissage sont situés au centre et aux sommets de la cellule unitaire, comme le montre la Figure 3.1. Les effets du remplissage sur les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques d'une série de skutterudites totalement remplies  $TRCo_4Sb_{12}$  ( $TR=Nd, Sm, Eu, Yb$ ) ont été étudiés en tant que matériaux thermoélectriques potentiels.

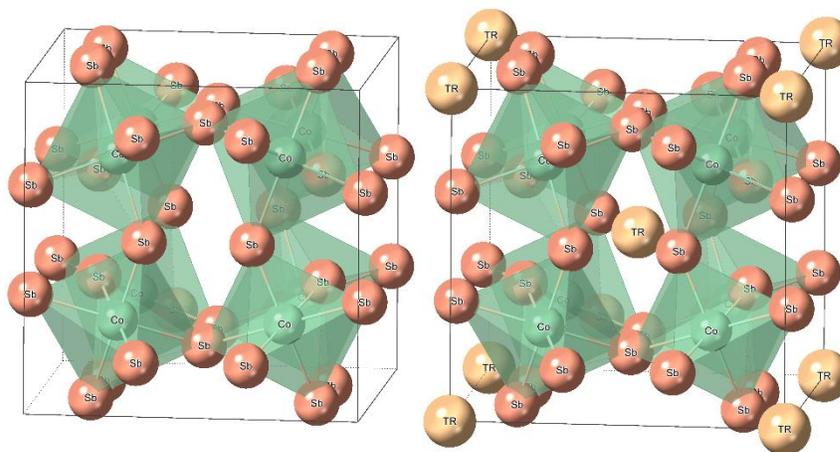


Figure 3.1 – Structure cristalline du  $CoSb_3$  et  $TRCo_4Sb_{12}$ , respectivement.

### 3.3.1 Propriétés structurales

Nous avons calculé l'énergie totale de chaque composé à différents volumes de maille unitaire, leur interpolation en fonction de volume par l'équation de Murnaghan est représentée dans la Figure 3.2. Les deux paramètres internes  $u$  et  $v$ , ont été obtenus en relaxant les positions

des atomes, tout en minimisant les forces appliquées à ces derniers conformément au théorème de *Hellman-Feynman* [224]. Les résultats de cette optimisation pour chaque composé ont été répertoriés dans le Tableau 3.2, comprenant la constante de réseau  $a$ , les paramètres internes  $u$  et  $v$ , le module de compressibilité  $B$  et sa première dérivée de pression  $B'$ . Afin de comparer nos résultats, nous avons également inclus les mesures expérimentales de la constante de réseau pour  $CoSb_3$  et certains composés du  $TR_yCo_4Sb_{12}$ .

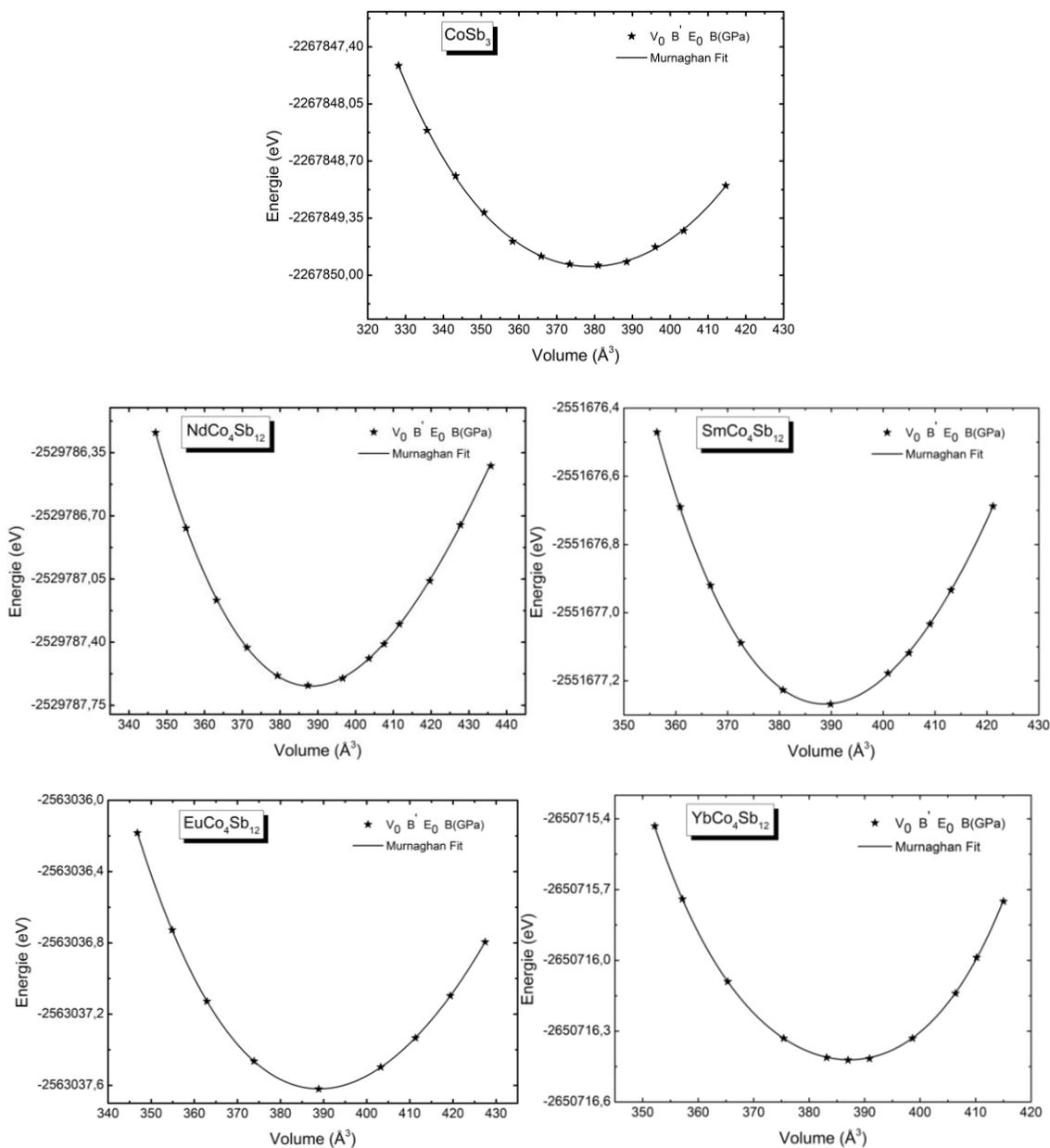


Figure 3.2 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume du  $CoSb_3$  et  $TRCo_4Sb_{12}$ .

Dans l'ensemble, nous observons un accord global. Cependant, il est important de noter que les valeurs calculées ont tendance à être légèrement supérieures à celles obtenues expérimentalement [225–228]. Cette différence peut être attribuée au fait que l'approximation GGA surestime le paramètre de maille. De plus, il convient de souligner que ces valeurs expérimentales correspondent à des skutterudites partiellement remplies à base de Co-Sb, car il n'existe pas de données disponibles pour les skutterudites totalement remplies. Par conséquent, il est difficile d'établir une correspondance exacte. D'autre part, la constante de maille de  $TRCo_4Sb_{12}$  est effectivement plus grande que celle de  $CoSb_3$ . Cette augmentation indique l'expansion du cristal résultant du remplissage des terres rares dans les vides du  $CoSb_3$ . En ce qui concerne les paramètres internes  $u$  et  $v$  pour le  $CoSb_3$  nos valeurs calculées concordent très bien avec les résultats des travaux théoriques précédents [229]. Malheureusement, nous n'avons pas pu trouver de données expérimentales ou théoriques concernant le module de compressibilité  $B$  et sa première dérivée de pression dans la littérature, ce qui nous aurait permis de les comparer à nos résultats théoriques.

Les énergies de formation par atome ont été calculée par :

$$\Delta E_f = \frac{E_{TRCo_4Sb_{12}} - E_{TR} - 4E_{Co} - 12E_{Sb}}{17}. \quad (3.11)$$

Où,  $E_{TRCo_4Sb_{12}}$  est l'énergie totale du composé,  $E_{TR}$ ,  $E_{Co}$ ,  $E_{Sb}$  représentent respectivement l'énergie par atome des éléments  $TR$ ,  $Co$  et  $Sb$ , 17 est le nombre total d'atomes  $TR$ ,  $Co$  et  $Sb$  dans la maille élémentaire du  $TRCo_4Sb_{12}$ .

Les valeurs calculées de  $\Delta E_f$  pour nos composés sont ainsi regroupées dans le Tableau 3.2. Les résultats indiquent que ces matériaux sont stables et qu'il est possible de les synthétiser.

**Tableau 3.2 – Les paramètres de réseau optimisés et l'énergie de formation. En plus des résultats expérimentaux et théoriques existantes dans la littérature.**

Composés	$a$ (Å)	$u$	$v$	$B$ (GPa)	$B'$	$\Delta E_f$ (eV/atome)	Ref.
<b>Nos calculs</b>							
CoSb <sub>3</sub>	9.110	0.3329	0.1596	84.830	4.479	-0.3839	
NdCo <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.189	0.3355	0.1613	83.395	4.362	-0.3927	
SmCo <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.196	0.3340	0.1617	80.270	4.640	-0.5084	
EuCo <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.196	0.3353	0.1618	82.480	4.497	-0.4307	
YbCo <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.185	0.3327	0.1606	82.943	4.554	-0.4984	
<b>Autres calculs</b>							
CoSb <sub>3</sub>	9.140	0.3332	0.1594	89	--	--	[229]
<b>EXP.</b>							
Nd <sub>0.25</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	9.041	--	--	--	--	--	[225]
Sm <sub>0.5</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.060	--	--	--	--	--	[226]
Eu <sub>0.4</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.070	--	--	--	--	--	[227]
Yb <sub>0.6</sub> Co <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.061	--	--	--	--	--	[228]

### 3.3.2 Propriétés électroniques

Nous avons examiné l'impact du remplissage des terres rares dans la skutterudite binaire  $CoSb_3$  sur sa structure électrique en calculant les structures de bandes et les densités d'états des composés binaires et remplis. Ces calculs ont été réalisés sur une plage d'énergie de -4 eV à 4 eV, en utilisant la constante de réseau d'équilibre, le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin. Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures 3.3 et 3.4, où la ligne pointillée horizontale représente le niveau de Fermi ( $E_F$ ). Les valeurs du gap calculées sont énumérées dans le Tableau 3.3. Nos résultats indiquent que  $CoSb_3$  est un semi-conducteur avec une faible bande interdite directe de 0.182 eV, ce qui est compatible avec les références [229,230].

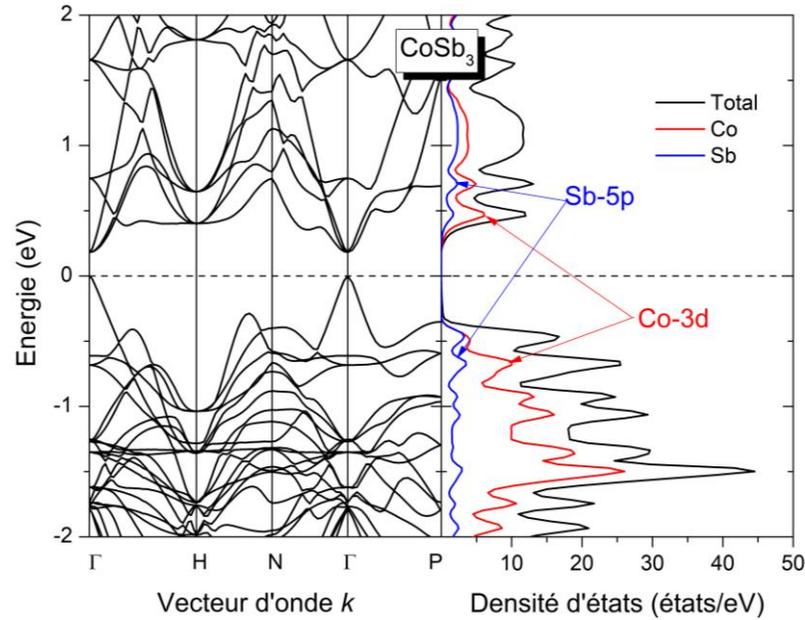


Figure 3.3 – Structures des bandes électroniques et la densité d'états totale de  $\text{CoSb}_3$ .

Lorsque les cavités de  $\text{CoSb}_3$  sont remplies d'atomes de terres rares, des modifications de sa structure des bandes sont observées. Ces atomes jouent un rôle significatif dans cette modification, qui est clairement visible dans la structure de bande des skutterudites remplies. Dans celle-ci, la bande de conduction est plus dispersive que la bande de valence, et il est évident que le niveau d'énergie de Fermi se trouve dans la bande de conduction. En outre, les bandes de caractère  $TR$  qui proviennent du bas de la bande de conduction se trouvent à traverser le niveau de Fermi. Ces bandes présentent un profil plat contribuant à une DOS élevée près du  $E_F$ , se manifestant sous la forme d'un pic prononcé, suggérant que ces matériaux exhibent un comportement de semi-conducteur de type n. Les bandes à proximité de  $E_F$  sont plates pour  $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$  et paraboliques pour  $\text{CoSb}_3$ , indiquant que le mouvement des électrons présente une masse effective variable le long des différentes directions de symétrie. Plus précisément, une bande plate indique une masse effective plus élevée que la bande parabolique. Ces profils de bande sont cruciaux pour expliquer les propriétés thermoélectriques d'un matériau, telles que le coefficient Seebeck et la conductivité électrique.

L'identification des orbitales atomiques qui forment les bandes d'énergie proches du niveau de Fermi nécessite le calcul de la TDOS pour chaque composé, qui est ensuite projetée en

parallèle avec la structure de bande dans les Figures 3.3 et 3.4. Les résultats montrent que le minimum de la bande de conduction présente une DOS plus élevée que le maximum de la bande de valence. Cette différence est attribuée à l'introduction d'éléments de terre rare, qui apportent des électrons supplémentaires et entraînent un excès d'électrons dans la bande de conduction, indiquant que ces composés ont une nature semi-conductrice de type n. La bande de valence est principalement formée d'un mélange de toutes les orbitales, tandis que la bande de conduction est principalement constituée d'états provenant des atomes de *Co* et *TR*. Près du niveau de Fermi, les deux bandes de valence et de conduction sont principalement occupées par les atomes de *Co* et *TR* avec une petite contribution de l'atome de *Sb*.

Il est clairement visible grâce à la PDOS que les bandes qui traversent le niveau de Fermi sont principalement dues à la contribution des états *3d-Co* et *4f-TR*. Le minimum des bandes de conduction est principalement dominé par les orbitales *4f-TR*, avec une faible contribution des orbitales *3d-Co*. La contribution des autres orbitales est négligeable comparée à celle des états électroniques *4f-TR* et *3d-Co*. Ces résultats confirment les affirmations précédentes [113,117,231,232]. Par conséquent, les bandes de valence sont principalement dominées par les états *3d-Co* et *4f-TR*. De plus, les états *5p-Sb* sont aussi distribués dans cette région et s'hybrident avec les états *3d-Co*, contribuant de manière significative à la TDOS.

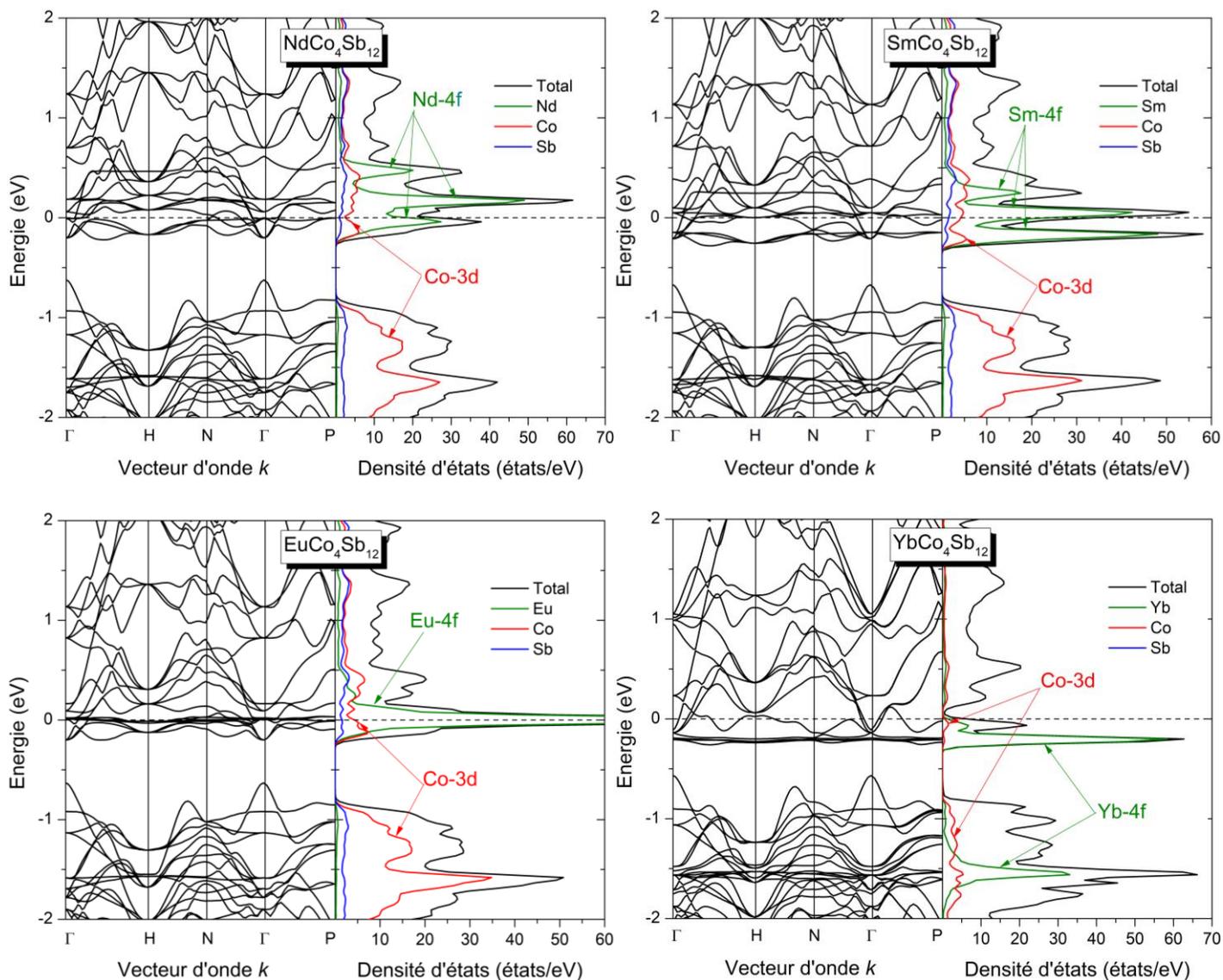


Figure 3.4 – Structures des bandes électroniques et la densité d'états totale des  $TRCo_4Sb_{12}$ .

Les skutterudites remplies de  $TR$  montrent des gaps d'énergie différents entre eux, ce qui permet de prédire des variations de conductivité électrique. Les bandes d'énergie calculées pour  $TRCo_4Sb_{12}$  suivent une tendance similaire les unes aux autres et présentent un profil similaire à celui des skutterudites remplies de terres rares précédemment étudiées. Nous pouvons observer que ces bandes s'accumulent près du niveau de Fermi. De plus, la présence de bandes plates favorise un comportement supraconducteur avec des masses effectives efficaces, ce qui affecte les propriétés thermoélectriques, conduisant à des coefficients de Seebeck élevés, une mobilité

accrue des porteurs de charge et une augmentation de la conductivité électrique par rapport à d'autres composés. Ces observations nous ont permis d'étudier les propriétés thermoélectriques de ces matériaux.

**Tableau 3.3 – Gaps d'Énergie, la masse effective électronique et le potentiel de déformation pour CoSb<sub>3</sub> et TRCo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>.**

Composés	$E_g$ (eV)	$C_{11}$ ( $eV\text{\AA}^{-3}$ )	$m^*/m_0$		$E_d$ (eV)	
			$m_e^*/m_0$	$m_h^*/m_0$	$E_d$ (CBM)	$E_d$ (VBM)
CoSb <sub>3</sub>	0.182	1.2141	0.312	0.186	12.885	15.500
NdCo <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	0.422	1.3237	1.494	0.602	15.366	12.627
SmCo <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	0.416	1.0626	2.326	0.437	13.322	12.770
EuCo <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	0.431	1.0668	1.537	0.750	14.288	12.379
YbCo <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	0.317	1.0527	2.481	0.203	13.870	12.534

### 3.3.3 Propriétés thermoélectriques

La motivation de notre étude est due aux propriétés électroniques intéressantes des skutterudites remplis de terres rares à base de Co-Sb susmentionnées. Nous avons examiné le coefficient de Seebeck  $S$ , la conductivité électrique  $\sigma$ , la conductivité thermique  $k$ , et le facteur de mérite  $ZT$  dans la gamme de température 400-1000 K. Cette gamme de température a été spécifiquement choisie car la température de fusion que nous avons trouvée dans la littérature était proche de la température maximale de 1000 K [233].

Le potentiel de déformation a été déterminé en se limitant au bord de la bande de conduction. Les Figure 3.5 et 3.6 montrent la variation de l'énergie aux bords de bande de conduction en fonction de la déformation uni-axiale. Un comportement linéaire est observé pour tous les matériaux. Les résultats obtenus du potentiel de déformation pour chaque composé sont résumés dans le Tableau 3.3.

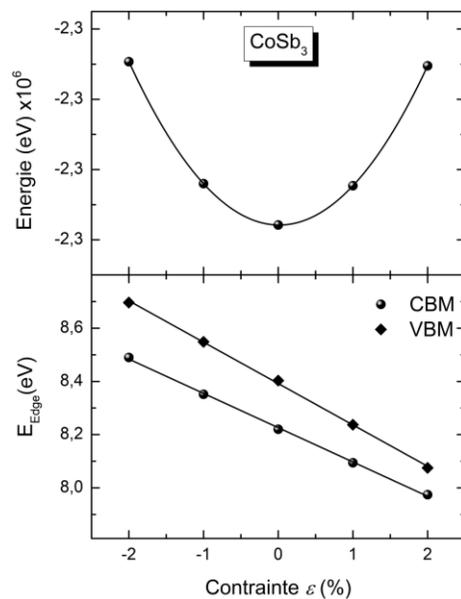


Figure 3.5 – L'énergie totale et les bords d'énergie de bandes en fonction de la déformation uniaxiale de  $\text{CoSb}_3$ .

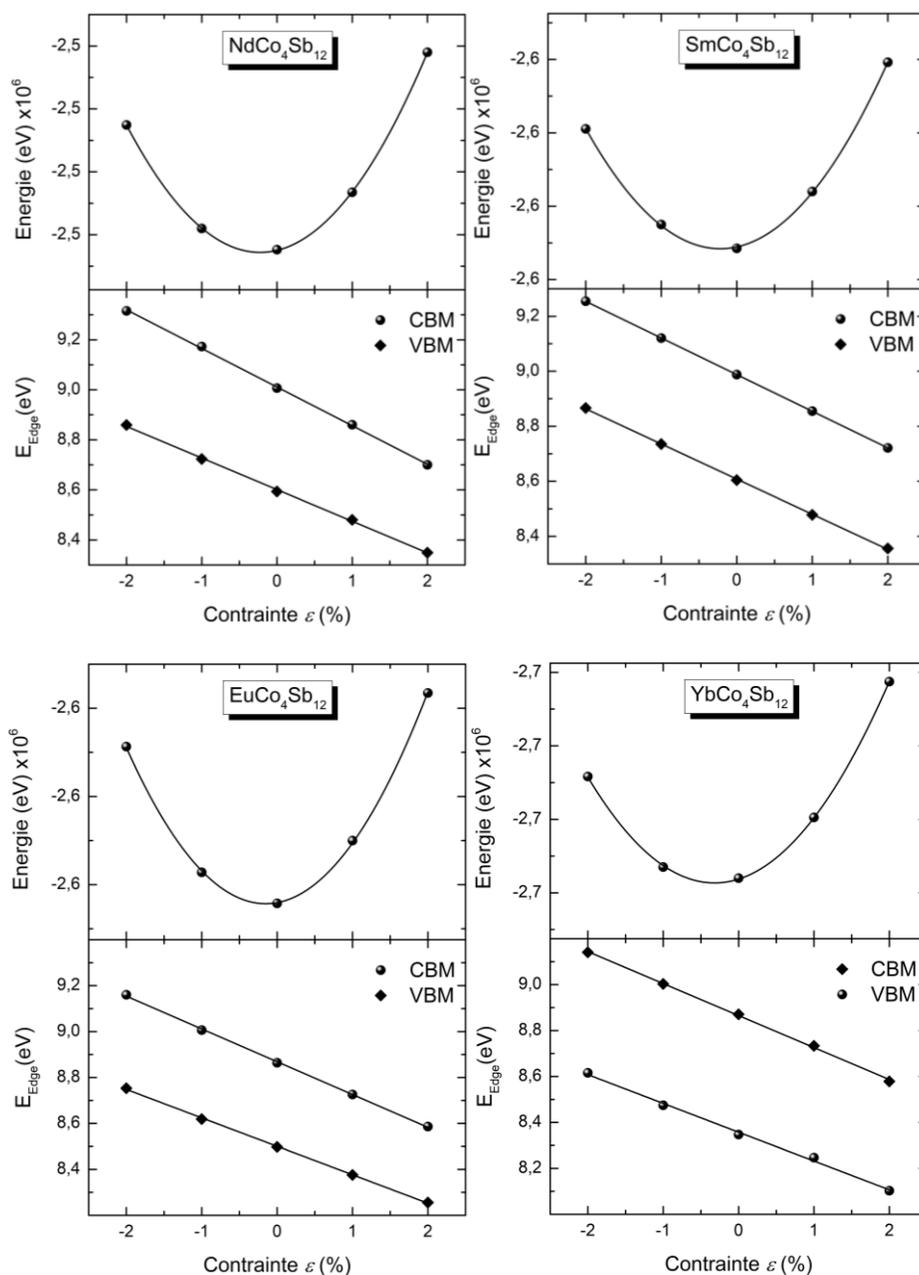


Figure 3.6 – L'énergie totale et les bords d'énergie de bandes en fonction de la déformation uniaxiale de  $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ .

La variation du temps de relaxation par rapport à la température est illustrée à la Figure 3.7. On constate que  $\tau$  dépend des atomes d'invité et varie de manière significative avec la température. À mesure que la température augmente, le temps de relaxation diminue. Il est intéressant de noter que la valeur de  $\tau$  est de l'ordre de  $10^{-15}$ s, ce qui est cohérent avec les

estimations précédentes dans d'autres skutterudites remplies, telles que  $RFe_4Sb_{12}$  (R=P,Nd) [117].

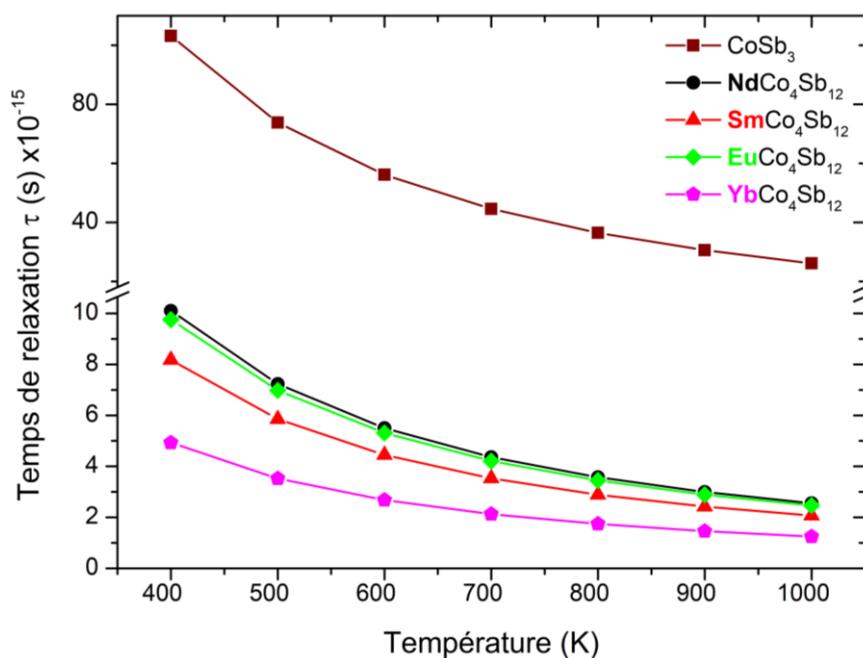


Figure 3.7 – Temps de relaxation en fonction de la température des  $CoSb_3$  et  $TRCo_4Sb_{12}$ .

Dans la Figure 3.8 (a), nous avons représenté la dépendance en température du coefficient de Seebeck calculé. À l'exception de la  $CoSb_3$ , tous les composés montrent une valeur négative de  $S$  sur l'ensemble de la plage de température, ce qui indique qu'ils sont des semi-conducteurs de type n. En d'autres termes, la majorité des porteurs de charge sont des électrons. Cela est dû au fait que les atomes de remplissage agissent comme donneurs, entraînant ainsi des concentrations de porteurs beaucoup plus élevées dans  $TRCo_4Sb_{12}$ . Dans la Figure 3.8 (b), nos résultats sont comparés aux données expérimentales [110,112,227,228,234,235]. Nous observons que les valeurs absolues du coefficient de Seebeck des  $TRCo_4Sb_{12}$  sont relativement plus faibles que celles rapportées pour d'autres skutterudites totalement et partiellement remplies de TR, probablement en raison de la différence de concentration des porteurs entre notre étude ( $n_H=10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) et les résultats expérimentaux. Le coefficient de Seebeck de  $NdCo_4Sb_{12}$  est le plus élevé, avec une valeur de  $-128 \mu V K^{-1}$  à 1000 K. Nous attribuons cela aux pics de DOS de ces composés ainsi qu'à l'apparition de bandes plates près du niveau de Fermi qui favorisent des valeurs élevées

du coefficient de Seebeck. En ce qui concerne la variation avec la température, S augmente (en valeur absolue) jusqu'à atteindre sa saturation à des températures plus élevées.

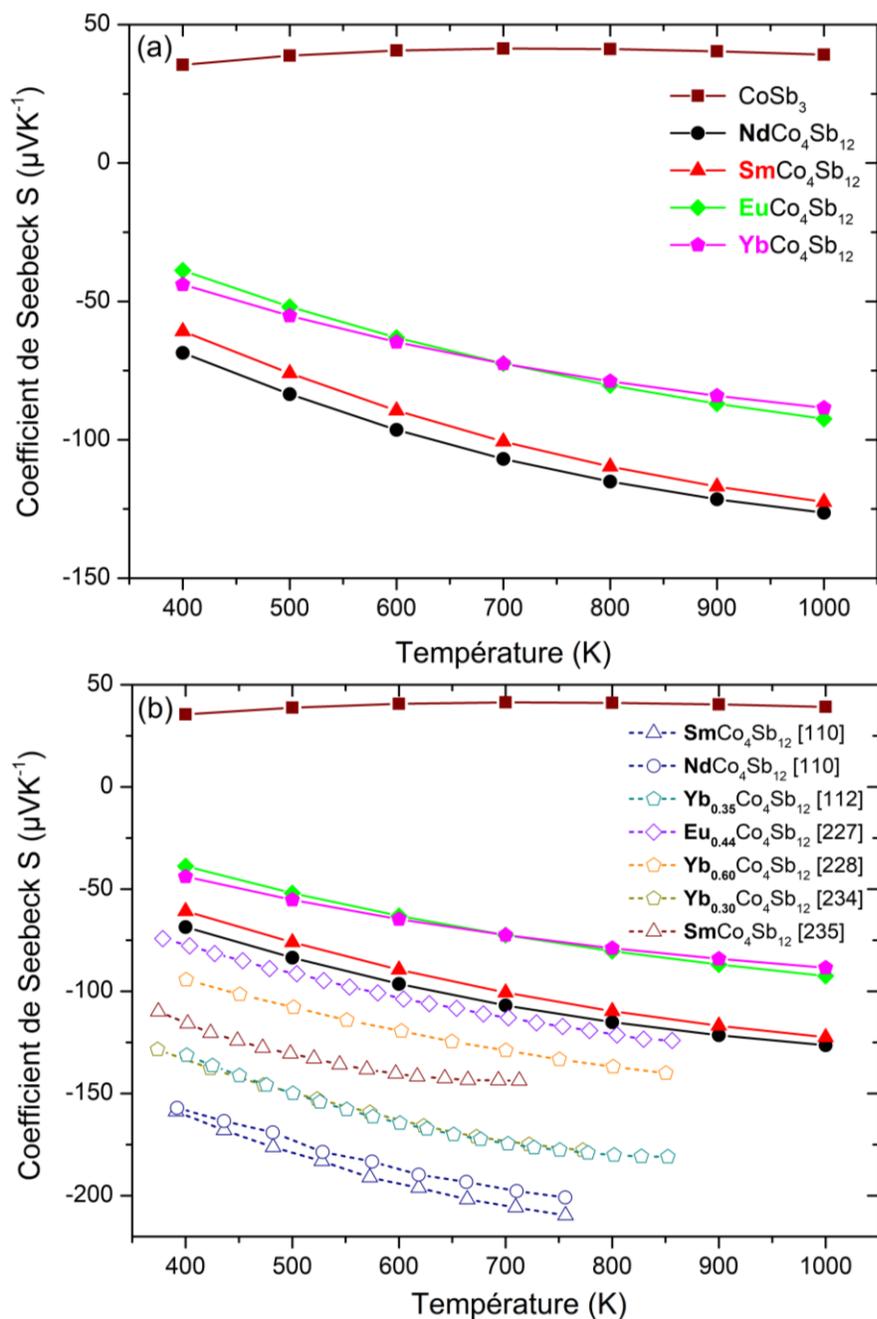


Figure 3.8 – La dépendance avec la température du coefficient de Seebeck des  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ .

La Figure 3.9 présente la variation de la conductivité électrique en fonction de la température. Pour tous les matériaux étudiés, la valeur de  $\sigma$  diminue avec l'augmentation de la température, ce qui est un comportement typique des semi-conducteurs fortement dégénérés. Cette diminution est causée par la réduction de la mobilité des porteurs de charge, qui à son tour est causée par des effets de diffusion. En comparant nos calculs avec les données expérimentales, nous constatons un accord global : la conductivité électrique diminue avec l'augmentation de la température. Dans les deux cas,  $\sigma$  s'est avéré être de l'ordre de  $10^5 \text{ Sm}^{-1}$  [110,112,227,228,234,236].

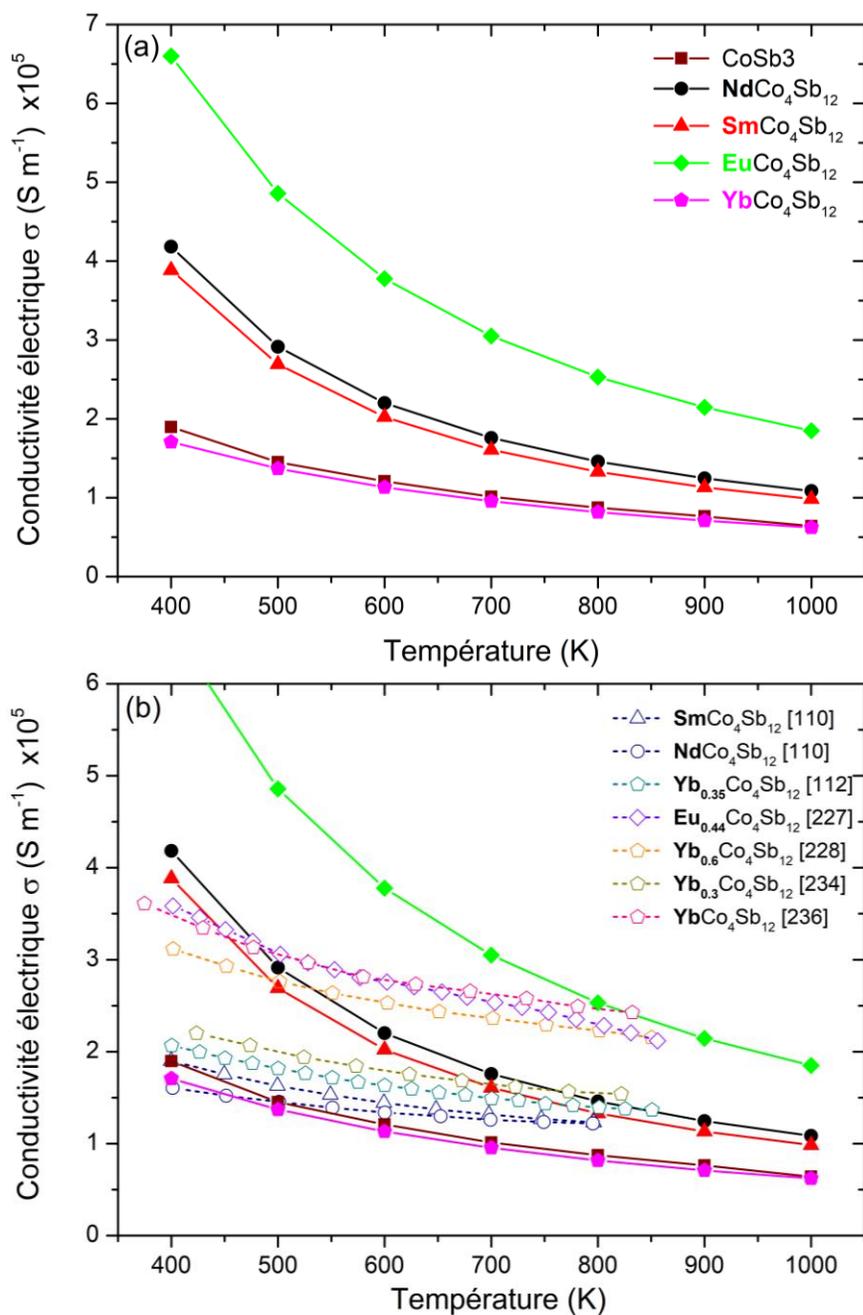


Figure 3.9 – La dépendance avec la température de la conductivité électrique des  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ .

La variation de la conductivité thermique totale en fonction de la température, accompagnées des résultats expérimentaux [110,112,227,228,234], est présentée dans la Figure 3.10. On observe que la conductivité thermique totale diminue rapidement avec l'augmentation de

la température pour tous les composés, et elle subit une réduction spectaculaire pour les composés remplis par rapport au composé non rempli  $CoSb_3$ . Cette diminution est attribuée à la diffusion des phonons par les atomes de remplissage, ce qui est également observé dans les skutterudites remplies. L'explication réside dans le fait que lorsque les atomes de remplissage sont insérés dans les grands vides de la structure, ils sont faiblement liés à leurs voisins, ce qui entraîne un déplacement thermique très élevé. En conséquence, ils agissent comme des diffuseurs très efficaces des phonons thermiques, ce qui réduit la conductivité thermique de ces matériaux.

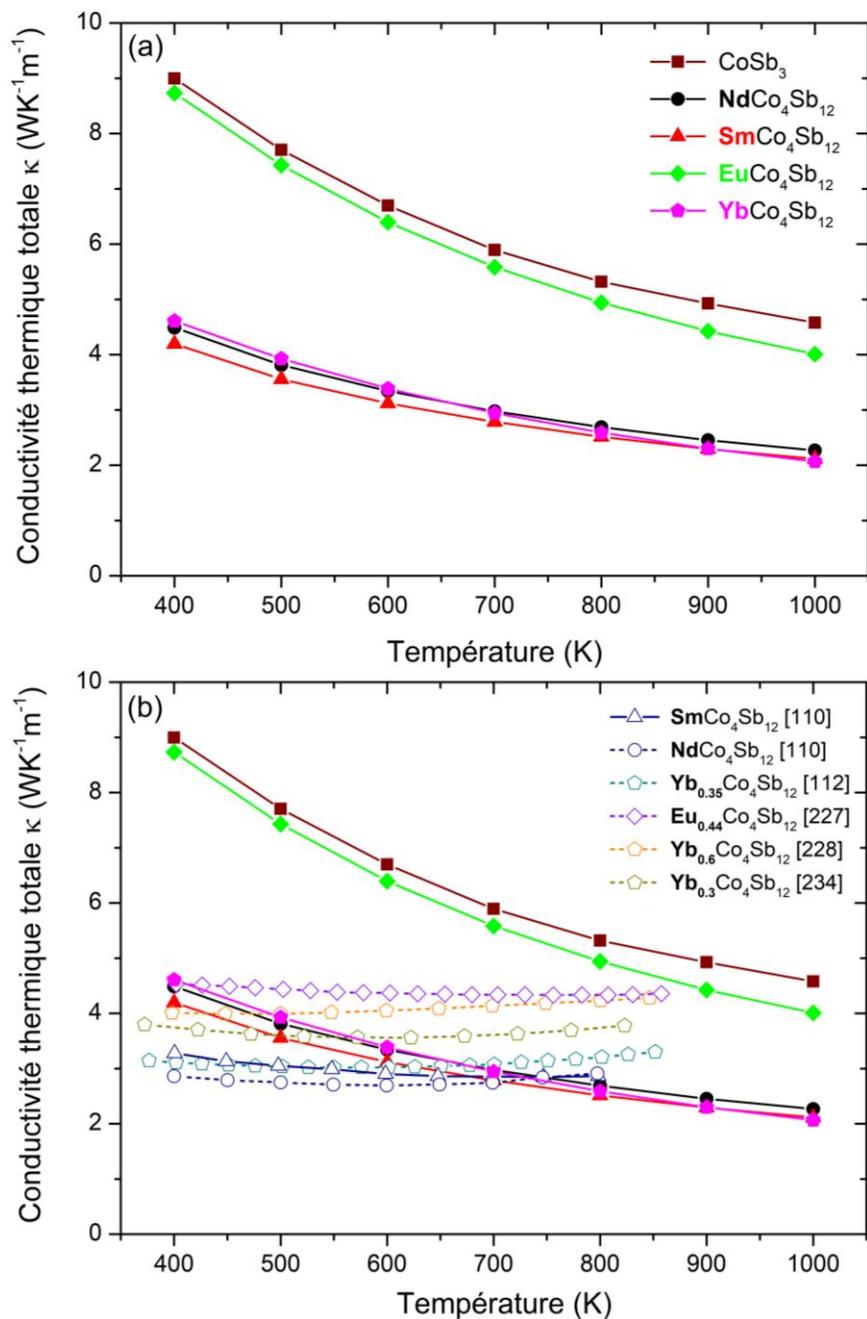


Figure 3.10 – La dépendance avec la température de la conductivité thermique des  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ .

La connaissance des dépendances du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique et thermique avec la température, nous permet de calculer le facteur de mérite adimensionnel (ZT), qui est une mesure de la performance thermoélectrique. L'évolution de ZT avec la température

est illustrée à la Figure 3.11. Nous observons que  $ZT$  augmente progressivement avec l'augmentation de la température et atteint son maximum à une température élevée de 1000 K pour tous les composés  $TRCo_4Sb_{12}$ . Dans l'ensemble, l'ajout d'atomes de terres rares à  $CoSb_3$  améliore considérablement la valeur de  $ZT$ . La phase à la température ambiante se caractérise par la performance thermoélectrique la plus remarquable. Comme le révèle la comparaison des quatre courbes,  $NdCo_4Sb_{12}$  est le plus performant. À 1000 K, la valeur de  $ZT$  de  $NdCo_4Sb_{12}$  et  $SmCo_4Sb_{12}$  peut atteindre 1, la plus faible étant pour  $YbCo_4Sb_{12}$  ( $\sim 0.25$ ), et intermédiaire pour  $EuCo_4Sb_{12}$  ( $\sim 0.40$ ). Cet ordre est cohérent avec les variations de  $S$ ,  $\sigma$  et  $k$  présentées précédemment. Comme le montre la Figure 3.11 (b), les valeurs améliorées de  $ZT$  de notre simulation sont inférieures aux valeurs expérimentales correspondantes [110,112,227,228,234,236,237]. Cette différence peut s'expliquer par le fait que nos calculs DFT fournissent une description des matériaux qui est strictement valable qu'à une température de 0 K et une pression de 0 GPA, tandis que la plupart des expériences sont généralement menées à température et pression ambiante. Une autre raison de cette divergence réside dans le fait que les valeurs expérimentales rapportées concernent des skutterudites partiellement remplies, alors que nos composés sont totalement remplis.

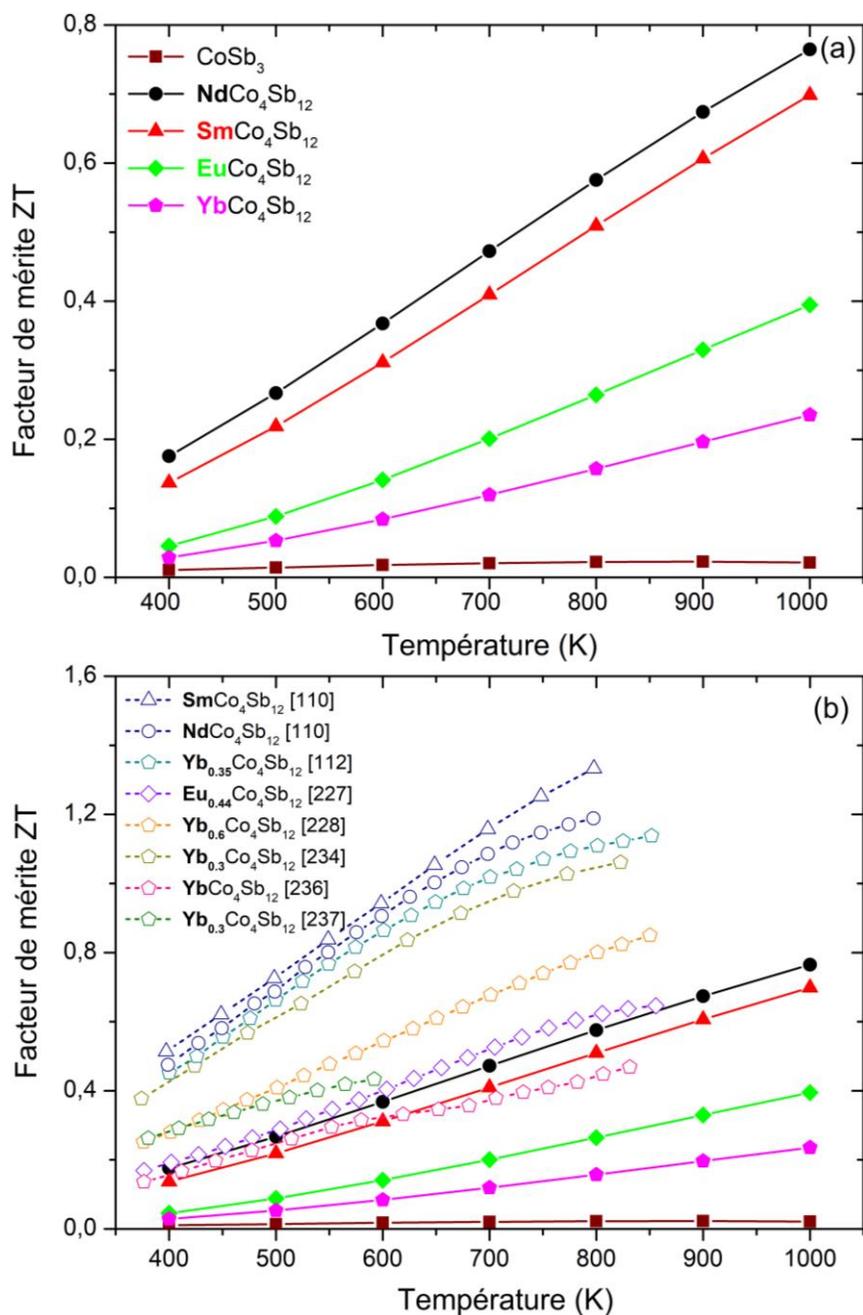


Figure 3.11 – La dépendance du ZT avec la température des  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ .

### 3.4 Les Oxydes : L'Oxyde de Zinc (ZnO)

Sur la base des résultats exposés au chapitre 2, il nous a paru intéressant d'améliorer la performance thermoélectrique de ZnO pour réaliser un générateur thermoélectrique segmenté

transparent. Pour cela, nous avons besoin de matériaux de type n et p à base de ZnO. À cet effet, deux techniques, dopage et Co-dopage, sont proposées pour améliorer les performances de ce type d'oxyde. D'après la littérature, la réduction significative de la conductivité thermique associée à l'augmentation de la conductivité électrique a également montré que le dopage avec l'aluminium est le dopant le plus courant [167,238,239]. De plus, le dopage avec les atomes lourds s'est avéré diminuer encore fois la conductivité thermique et augmenter ZT de ces matériaux [166]. C'est pourquoi l'Aluminium est un candidat approprié pour la Co-substitution avec un deuxième atome lourd. Pour toutes ces raisons, nous avons décidé de doper le ZnO avec de l'Aluminium et de l'Europium pour vérifier la possibilité d'améliorer la performance thermoélectrique du ZnO. D'autre part, les matériaux thermoélectriques de type p à base de ZnO sont peu disponibles. Afin de surmonter cette limitation, une étude bibliographique a été proposée que le Co-dopage était la meilleure méthode. Cela nous a conduit à concentrer notre étude sur le Co-dopage pour réaliser une conduction de type p. Pour étudier les effets du dopage et du Co-dopage sur les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de ZnO en tant que matériau thermoélectrique potentiellement prometteur, une super-cellule de 32 atomes a été conçue dans laquelle nous pouvons réaliser les substitutions souhaitées, comme le montre la Figure 3.12. Ici, nous présentons une partie du travail qui a récemment été réalisé afin d'obtenir de nouveaux matériaux thermoélectriques améliorés à base de ZnO, tels que (ZnO:Al), (ZnO:Eu), comme des matériaux de type n et (ZnO:Al+N), (ZnO:Co+Li) en tant que matériaux de type p.

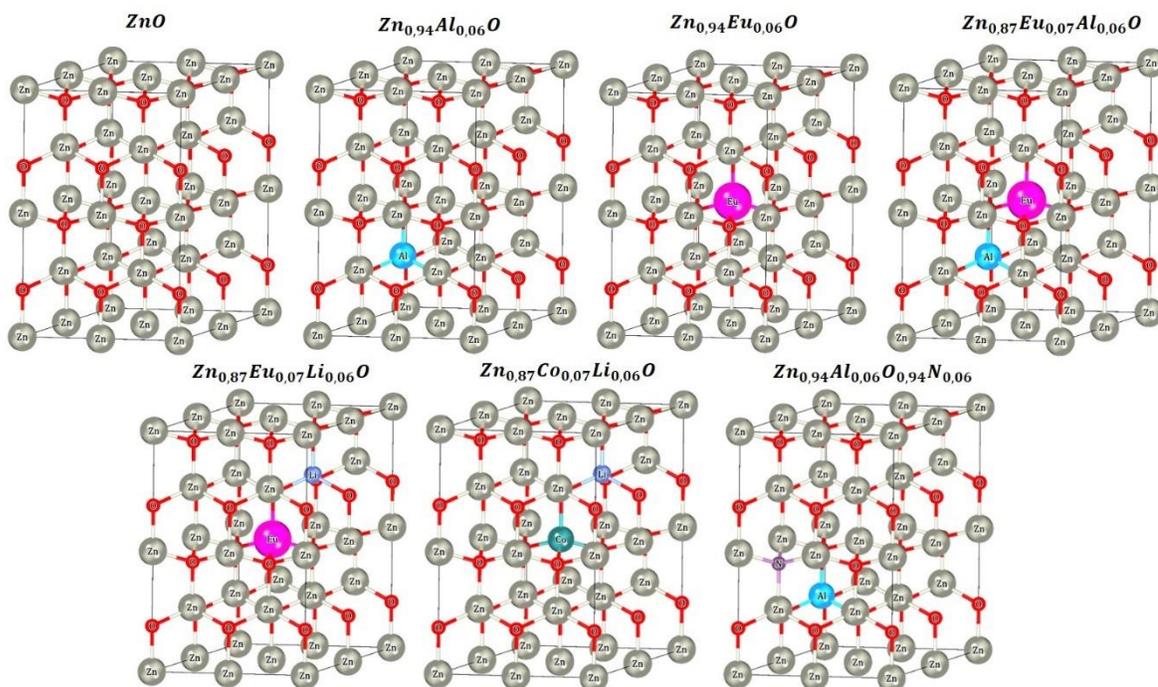


Figure 3.12 – Structure cristalline du ZnO.

### 3.4.1 Propriétés structurales

Suivant la structure cristalline du ZnO, nous avons identifié trois paramètres à optimiser, à savoir les constantes de réseau  $a$  et  $c$ , ainsi que le paramètre interne  $u$ . Une optimisation complète de la structure a été réalisée au début du calcul afin de trouver ces paramètres d'équilibre. La première étape de cette procédure de calcul est la minimisation des énergies en fonction du volume, en utilisant l'équation de Murnaghan pour ajuster les paramètres de réseau. La deuxième étape consiste à minimiser le paramètre interne. Pour ce faire, nous avons utilisé les paramètres de réseau ( $a$  et  $c$ ) déjà optimisés pour relaxer les positions atomiques de la structure, à travers le principe de minimisation des forces de Hellman-Feynman [224]. Les paramètres optimisés sont regroupés et comparés avec des données théoriques et expérimentales dans le Tableau 3.4, où  $B$  correspond au module de compressibilité, et  $B'$  est sa dérivée.

Les paramètres du réseau du ZnO sont affectés par la nature des impuretés introduites et leur rayon ionique, ce qui provoque des changements importants par rapport à la structure initiale pure. On peut clairement voir que le dopage du ZnO avec de l'aluminium, ainsi que le Co-dopage

avec cobalt et lithium, et avec l'aluminium et l'azote, réduit le paramètre de maille, indiquant une contraction de la maille. Ces changements peuvent être expliqués par la différence entre les rayons ioniques. En effet, les ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Li}^{1+}$  ont des rayons ioniques plus petits que l'ion  $\text{Zn}^{2+}$ . Le comportement contraire, une expansion est observée lorsque le ZnO est dopé ou Co-dopé avec l'euporium, les paramètres de réseau étant plus grands que ceux du ZnO pur. Cette expansion peut être expliquée par la présence de l'élément Eu, qui possède un rayon ionique le plus grand de (0.95 Å). Il est également remarqué que le paramètre interne augmente pour les composés  $\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.87}\text{Co}_{0.06}\text{Li}_{0.07}\text{O}$  et  $\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{N}_{0.06}\text{O}_{0.94}$ . En revanche, le dopage avec Eu et le Co-dopage avec (Al+Eu) et (Eu+Li) le réduisent, comme indiqué dans le Tableau 3.4. De plus, le ZnO présente un module de compressibilité élevé, qui diminue lorsque de l'aluminium et de l'euporium sont ajoutés en tant que dopage et Co-dopage, ainsi que l'ajout du lithium avec l'euporium comme un Co-dopage, confirmant la ductilité de ces composés. Toutefois, le Co-dopage avec (Co+Li) et (Al+N) entraîne une augmentation de B, probablement due à la rigidité du cobalt, du lithium et de l'azote.

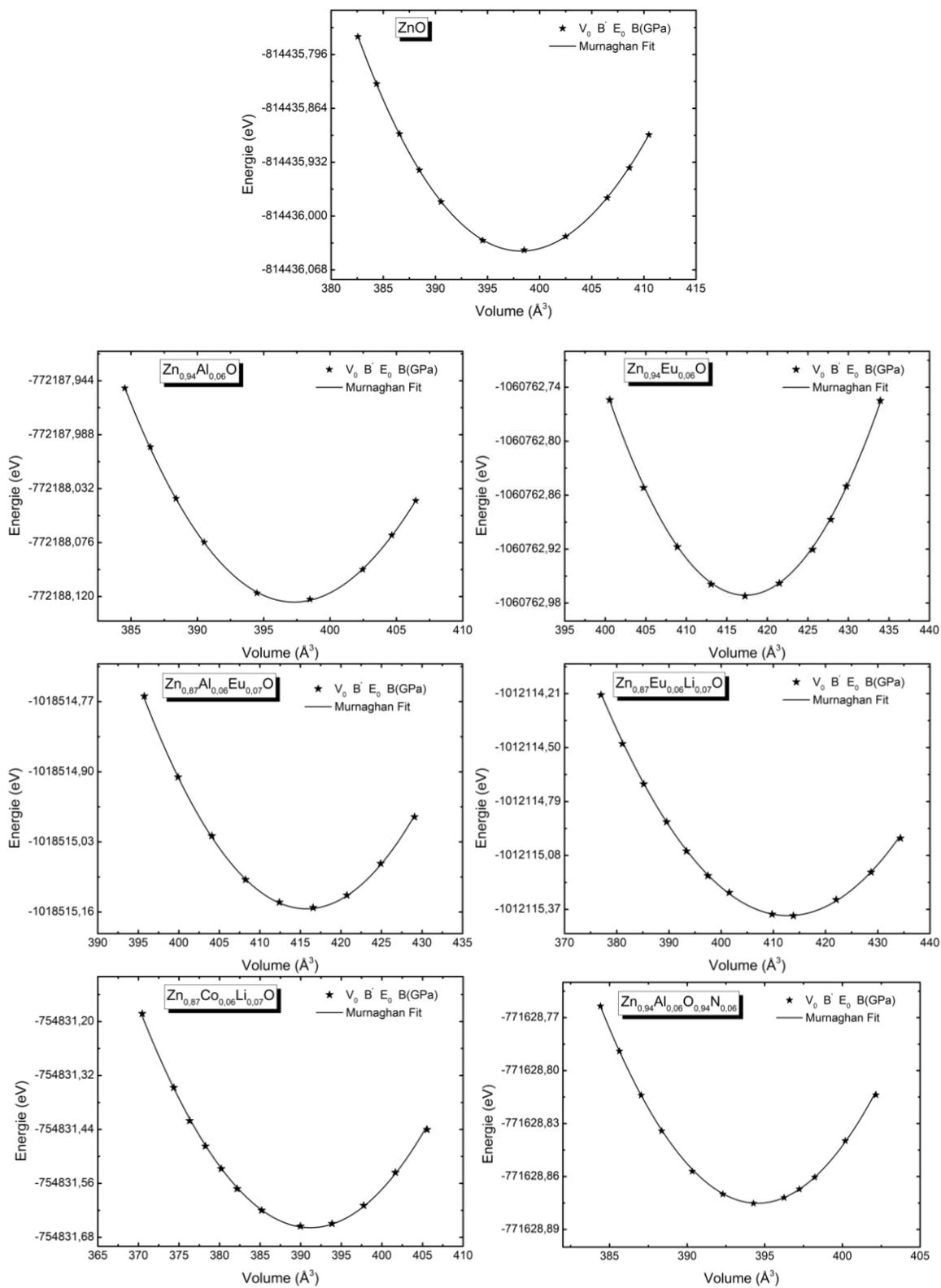


Figure 3.13 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume des ZnO pure, dopé et Co-dopé.

D'après le Tableau ci-dessous, nos résultats sont proches des valeurs expérimentales trouvées dans la littérature [239–242], et sont également cohérents avec les résultats obtenus par des études théoriques utilisant la méthode GGA [243,244]. À notre connaissance, aucune valeur expérimentale des paramètres du réseau pour  $\text{Zn}_{0.87}\text{Eu}_{0.07}\text{Al}_{0.06}\text{O}$  ou  $\text{Zn}_{0.87}\text{Eu}_{0.06}\text{Li}_{0.07}\text{O}$  n'a été rapportée jusqu'à présent, ce qui limite la possibilité d'approuver nos résultats.

D'autre part, la stabilité des composés a été aussi étudiée en calculant leurs énergies de formation à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta E_f = \frac{E_T - (16 - x)E_{Zn} - xE_{d(Zn)} - (16 - y)E_O - yE_{d(O)}}{32}. \quad (3.11)$$

Où,  $E_T$  est l'énergie totale du composé dopé ou non dopé,  $E_{Zn}$ ,  $E_O$  représentent respectivement l'énergie par atome du Zinc et de l'Oxygène.  $E_{d(Zn)}$  et  $E_{d(O)}$  sont l'énergie par atome de l'élément de dopage dans les sites du Zn et O, x et y sont leur nombre d'atomes et 32 est le nombre total d'atomes dans la maille élémentaire. Les énergies de formation calculées sont aussi présentées dans le Tableau 3.4. Les résultats montrent que le ZnO dopé ou Co-dopé possède une énergie de formation négative, ce qui implique la stabilité de ces matériaux. Le dopage a également une influence sur les paramètres de maille, entraînant une modification des comportements électroniques et thermoélectriques.

**Tableau 3.4 – Les paramètres de réseau optimisés et l'énergie de formation. En plus des résultats expérimentaux et théoriques existantes dans la littérature.**

Composés	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$u$	$B$ (GPa)	$B'$	$\Delta E_f$ (eV/atome)
ZnO	3.288	5.306	0.379	130.075	4.626	-1.244
	3.275 <sup>c</sup>	5.208 <sup>c</sup>	0.379 <sup>a</sup>	--	--	--
	3.280 <sup>f</sup>	5.304 <sup>f</sup>	0.379 <sup>d</sup>	--	--	--
Zn <sub>0.94</sub> Al <sub>0.06</sub> O	3.287	5.302	0.385	129.804	3.497	-1.468
	3.274 <sup>c</sup>	5.220 <sup>c</sup>	0.388 <sup>a</sup>	--	--	--
	3.274 <sup>f</sup>	5.314 <sup>f</sup>	--	--	--	--
Zn <sub>0.94</sub> Eu <sub>0.06</sub> O	3.333	5.416	0.368	102.916	4.145	-1.412
	3.253 <sup>g</sup>	5.213 <sup>g</sup>	--	--	--	--
	3.317 <sup>f</sup>	5.382 <sup>f</sup>	--	--	--	--
Zn <sub>0.87</sub> Al <sub>0.06</sub> Eu <sub>0.07</sub> O	3.335	5.390	0.371	124.002	4.559	-1.590
	3.309 <sup>f</sup>	5.396 <sup>f</sup>	--	--	--	--
Zn <sub>0.87</sub> Eu <sub>0.06</sub> Li <sub>0.07</sub> O	3.332	5.348	0.379	111.194	4.491	-1.363
Zn <sub>0.87</sub> Co <sub>0.06</sub> Li <sub>0.07</sub> O	3.271	5.266	0.385	131.236	4.332	-1.191
	3.250 <sup>k</sup>	5.207 <sup>k</sup>	--	--	--	--
Zn <sub>0.94</sub> Al <sub>0.06</sub> N <sub>0.06</sub> O <sub>0.94</sub>	3.278	5.293	0.385	135.251	4.597	-1.309

**EXP** : <sup>c</sup>[239], <sup>a</sup>[240], <sup>g</sup>[241], <sup>k</sup>[242]. Théorique : <sup>d</sup>[243], <sup>f</sup>[244]

### 3.4.2 Propriétés électroniques

Les Figures 3.14 et 3.15 présentent la dispersion de la structure des bandes de ZnO pur, dopé et Co-dopé, où le niveau de Fermi est mis à zéro. Les résultats montrent que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, avec le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence situés au point de haute symétrie  $\Gamma$ . Le dopage avec des atomes donneurs et accepteurs dans le ZnO a un impact sur sa structure électronique, comme le montrent les Figures 3.14 et 1.15, et modifie en conséquence ses propriétés thermoélectriques. Comme nous pouvons penser que le Co-dopage de substitution avec des atomes accepteurs crée également des trous dans le système, ce qui permet de considérer que les composés Zn<sub>0.87</sub>Eu<sub>0.06</sub>Li<sub>0.07</sub>O, Zn<sub>0.87</sub>Co<sub>0.06</sub>Li<sub>0.07</sub>O et Zn<sub>0.94</sub>Al<sub>0.06</sub>N<sub>0.06</sub>O<sub>0.94</sub> comme des semi-conducteurs de type p à bande interdite directe. Par ailleurs, le dopage et Co-dopage avec des ions Al et Eu conservent la bande interdite directe, mais entraînent des changements remarquables dans la structure électronique. Dans cette situation, certaines bandes provenant de la bande de conduction croisent le niveau de

Fermi, formant un semi-conducteur dégénéré de type n, en raison de la possibilité de créer des électrons supplémentaires par les ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ . Ce phénomène est connu sous le nom d'effet *Burstein-Mott* [245]. Des observations similaires ont été rapportées dans d'autres études [246,247].

Nous avons procédé ensuite au calcul des TDOS et PDOS de tous les composés, et les résultats sont présentés à côté de la structure de bande dans les Figures 3.14 et 3.15. En regard de la densité d'états du ZnO, la bande de conduction est composée des contributions mineures des orbitales  $2p\text{-O}$ ,  $2s\text{-O}$ ,  $3p\text{-Zn}$  et  $4s\text{-Zn}$ . Tandis que, les orbitales  $\text{Zn-}3d$  et  $\text{O-}2p$  forment principalement la bande de valence, avec des contributions faibles des niveaux orbitaux  $\text{Zn-}3p$  et  $\text{Zn-}3d$ . Généralement, La présence des orbitales  $\text{Zn-}3d$  et  $\text{O-}2p$  dans les DOS est une caractéristique commune dans tous les composés dopé et Co-dopé du ZnO avec peu de modifications d'énergie ( $E-E_F$ ), même si l'intensité des pics de ces orbitales devenir faible due aux couplages avec les orbitales des dopants. Ces résultats sont en accord avec d'autres calculs théoriques. Lorsqu'un atome de Zn est remplacé par un atome d'Al, un changement significatif est observé. Les états occupés autour du niveau de Fermi sont les orbitales  $3s\text{-Al}$  et  $3p\text{-Al}$ . Pour  $\text{Zn}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{O}$ , les principaux contributeurs dans le VBM et le CBM sont les orbitales  $4f\text{-Eu}$ , tandis que les orbitales  $4d\text{-Eu}$ ,  $3d\text{-Zn}$  et  $2p\text{-O}$  contribuent de manière mineure. Par ailleurs, on peut clairement observer que l'état  $4f\text{-Eu}$  domine également le DOS de  $\text{Zn}_{0.87}\text{Eu}_{0.07}\text{Al}_{0.06}\text{O}$  et  $\text{Zn}_{0.87}\text{Eu}_{0.06}\text{Li}_{0.07}\text{O}$ , avec de mineurs contributions des états  $2s$  du Li et Al, ainsi que de l'état  $4d$  d'Eu. PDOS projetée pour le composé  $\text{Zn}_{0.87}\text{Co}_{0.06}\text{Li}_{0.07}\text{O}$  révèle des changements dans la bande de conduction. Selon les résultats, la contribution majeure dans cette région provient des niveaux orbitaux  $\text{Co-}3d$ , tandis que  $\text{Li-}2s$  et  $\text{Zn-}3d$  apparaissent respectivement dans la bande de valence. Plus que les états  $\text{Zn-}3d$  et  $\text{O-}2p$ , les contributions  $\text{Al-}2p$  et  $\text{N-}2p$  sont aussi présentes dans DOS de  $\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{N}_{0.06}\text{O}_{0.94}$ . En revanche, on remarque l'absence des états  $\text{Al-}2s$  au niveau de Fermi due à la substitution de l'atome d'oxygène par un atome d'azote.

Les deux densités d'états électroniques confirment le comportement électronique représenté par la courbe de dispersion. Selon la Figure 3.15,  $\text{Zn}_{0.87}\text{Co}_{0.07}\text{Li}_{0.06}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.87}\text{Eu}_{0.06}\text{Li}_{0.07}\text{O}$  et  $\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{N}_{0.06}\text{O}_{0.94}$  présentent des DOS nulles au voisinage du niveau de Fermi, confirmant ainsi que ces composés sont des semi-conducteurs. De plus, ces composés présentent des niveaux d'énergie de la bande de conduction inférieurs à ceux de la bande de

valence, ce qui est caractéristique des semi-conducteurs de type p. Cependant, le caractère inverse est observé pour les autres. Les composés  $\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{O}$  et  $\text{Zn}_{0.87}\text{Eu}_{0.07}\text{Al}_{0.06}\text{O}$  sont des semi-conducteurs dégénérés de type n.

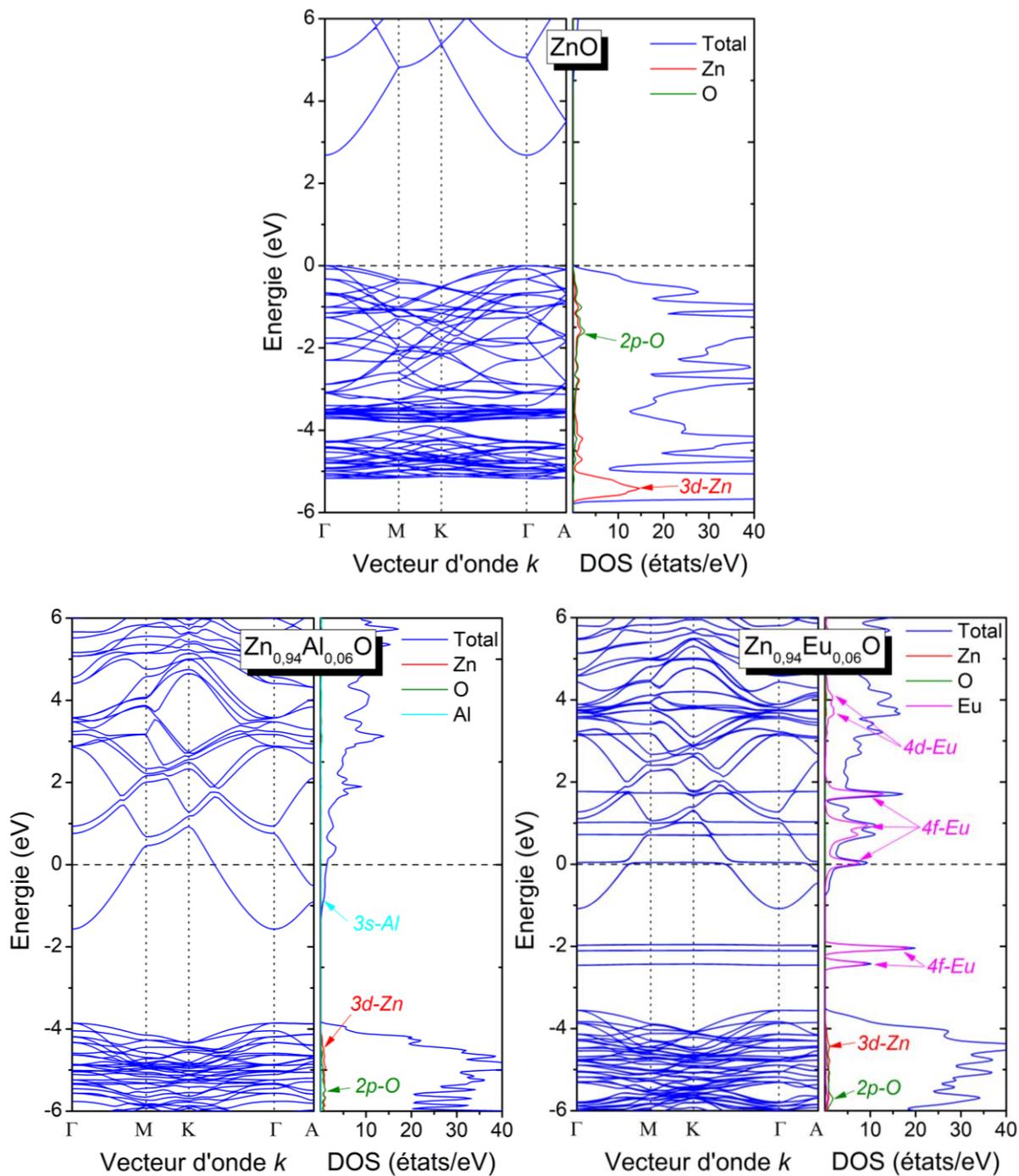


Figure 3.14 – Structures des bandes électroniques et la densité d'états totale de ZnO pure et dopé.

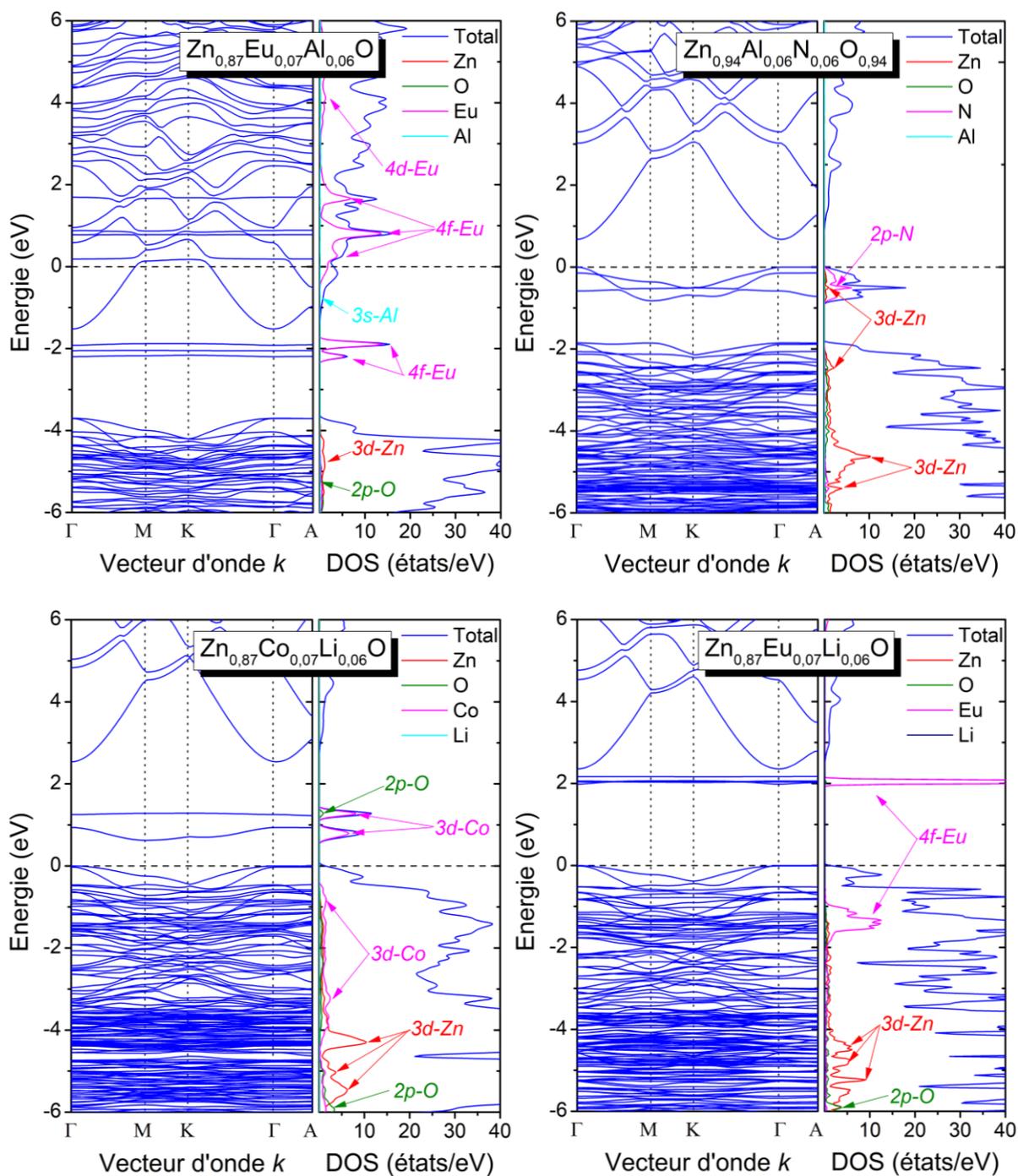


Figure 3.15 – Structures des bandes électroniques et la densité d'états totale de ZnO Co-dopé.

Dans le Tableau 3.5, les bandes interdites calculées sont présentées, ainsi que d'autres valeurs expérimentales et théoriques. La valeur de bande interdite de ZnO est de 2.681 eV, soit

inférieure à la valeur expérimentale de 3.4 eV, mais elle est cohérente avec d'autres calculs théoriques tels que (GGA+mBJ) 2.65 eV [220], 2.70 eV [247] et (GGA+U) 2.24 eV [248]. Il est important de noter que la bande interdite de ZnO est modifiée après l'introduction des impuretés. Clairement, lorsque nous utilisons d'Al et d'Eu en tant que dopants ou Co-dopants, la bande interdite a été modifiée, passant à 2.284 eV, 2.474 eV et 2.179 eV, respectivement, ce qui la rend plus étroite que celle du ZnO en raison de l'interaction entre les orbitales  $3p\text{-Al}$  et  $4f\text{-Eu}$  avec  $4s\text{-Zn}$ . Ces résultats sont inférieurs aux travaux expérimentaux, mais ils sont proches d'autres résultats théoriques, notant que la concentration de dopage a une influence sur cette valeur. D'autre part, les composés  $\text{Zn}_{0.87}\text{Eu}_{0.06}\text{Li}_{0.07}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.87}\text{Co}_{0.06}\text{Li}_{0.07}\text{O}$  et  $\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{N}_{0.06}\text{O}_{0.94}$  présentent les valeurs les plus basses de bande interdite, ces valeurs favorisent leurs propriétés thermoélectriques.

**Tableau 3.5 – La bande interdite du ZnO dopé et Co-dopé, en comparant avec d'autres données expérimentales théoriques.**

Composés	Eg(eV)		
	Nos résultats	EXP	Autres résultats
ZnO	2.682	3.190 <sup>b</sup> 3.140 <sup>c</sup> 3.230 <sup>d</sup>	2.240 <sup>e</sup> 2.700 <sup>f</sup> 2.650 <sup>h</sup>
$\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}$	2.284	3.240 <sup>c</sup> 3.550 <sup>i</sup> 2.980 <sup>j</sup>	2.850 <sup>f</sup> 0.650 <sup>k,l</sup>
$\text{Zn}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{O}$	2.474	3.140 <sup>d</sup> 3.080 <sup>m</sup> 3.240 <sup>n</sup>	2.910 <sup>g</sup> 0.740 <sup>k</sup> 0.760 <sup>l</sup>
$\text{Zn}_{0.87}\text{Eu}_{0.07}\text{Al}_{0.06}\text{O}$	2.179	--	0.840 <sup>l</sup>
$\text{Zn}_{0.87}\text{Eu}_{0.06}\text{Li}_{0.07}\text{O}$	1.919	--	--
$\text{Zn}_{0.87}\text{Co}_{0.06}\text{Li}_{0.07}\text{O}$	0.625	--	--
$\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{N}_{0.06}\text{O}_{0.94}$	0.674	--	0.562 <sup>z</sup>

<sup>b</sup>[249], <sup>c</sup>[174], <sup>d</sup>[250], <sup>e</sup>[248], <sup>f</sup>[247], <sup>h</sup>[220], <sup>i</sup>[167], <sup>j</sup>[251], <sup>k</sup>[252], <sup>l</sup>[244], <sup>m</sup>[253], <sup>n</sup>[254], <sup>g</sup>[255], <sup>z</sup>[243]

La présence de pics successifs au niveau de Fermi indique la contribution des états dopants. Ces niveaux donneurs ou accepteurs situés autour du niveau de Fermi fournissent des porteurs de type n et p. Ces porteurs supplémentaires peuvent modifier la conductivité électrique et la conductivité thermique, ce qui peut améliorer les performances thermoélectriques des matériaux à base de ZnO.

### 3.4.3 Propriétés thermoélectriques

Nous effectuons une évaluation des performances de transport des composés à base de ZnO en examinant la dépendance de leurs grandeurs thermoélectriques en fonction de la température, sur une plage allant de 400 à 1200 K. Afin de mettre en perspective nos résultats, nous incluons également les données d'autres composés tels que le ZnO et le (ZnO:Al) pour permettre une comparaison. Il est important de noter que les propriétés de transport des composés (ZnO:Al+Eu), (ZnO:Eu), (ZnO:Co+Li), (ZnO:Eu+Li) et (ZnO:Al+N) n'ont jamais été étudiées auparavant, que ce soit théoriquement ou expérimentalement. En conséquent, notre étude constitue une première approche pour explorer ces matériaux du point de vue de leurs performances thermoélectriques. Les résultats obtenus pour ces composés pourraient apporter de nouvelles informations importantes sur leurs capacités thermoélectriques, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives dans ce domaine.

Le temps de relaxation est déterminé à l'aide de l'équation (3.8), précédemment utilisée par d'autres chercheurs pour calculer le temps de relaxation du ZnO. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure 3.16. On observe que la valeur de  $\tau$  décroît à mesure que la température augmente, en raison de l'accroissement de la concentration de porteurs. Notre calcul aboutit à une valeur de  $\tau$  d'environ  $10^{-15}$ s, comparable à d'autres valeurs calculées pour d'autres matériaux à base de ZnO, comme mentionné dans les références bibliographiques [220].

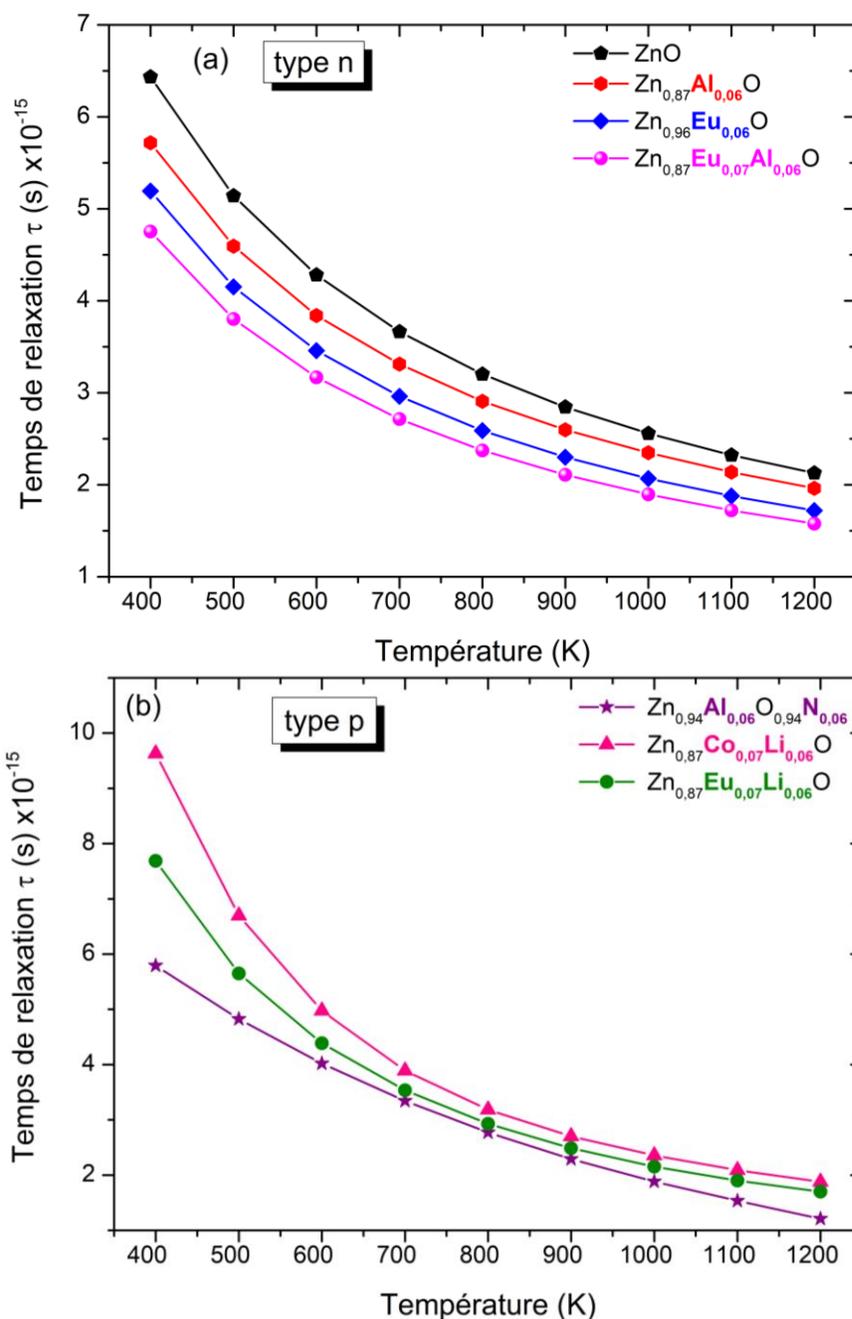


Figure 3.16 – Temps de relaxation en fonction de la température des ZnO pure, dopé et Co-dopé.

Le coefficient de Seebeck du ZnO pur, ainsi que ceux de dopé et Co-dopé est représenté dans la Figure 3.17. On remarque que la valeur absolue du coefficient de Seebeck augmente avec l'augmentation de la température pour tous les composés en raison de l'excitation thermique des porteurs de charges. En d'autres termes, les porteurs de charges, qu'ils soient électrons ou trous,

acquièrent plus d'énergie thermique, ce qui se traduit par une augmentation de leur diffusion et, par conséquent, une augmentation du coefficient de Seebeck. D'après la Figure 3.17 (a), les composés  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{O}$  et  $\text{Zn}_{0.87}\text{Eu}_{0.07}\text{Al}_{0.06}\text{O}$  ont présenté des valeurs négatives dans la plage de température étudiée, indiquant une conduction de type n et que les porteurs de charges sont des électrons. Cette observation est attendue car la présence de défauts structuraux, causée par l'occupation d'atomes d'Eu et d'Al sur les sites de Zn dans le réseau de ZnO, génère des électrons supplémentaires, comme confirmé par la diminution de la DOS au bord supérieur de la bande de valence par rapport à la bande de conduction. En revanche, la Figure 3.17 (b) indique que les composés  $(\text{ZnO}:\text{Co}+\text{Li})$ ,  $(\text{ZnO}:\text{Eu}+\text{Li})$  et  $(\text{ZnO}:\text{Al}+\text{N})$  ont montré des valeurs positives de coefficient Seebeck, indiquant une conduction de type p, ce qui revient à dire que les trous étaient les porteurs de charges majoritaires. La valeur positive est en accord avec l'augmentation du DOS au niveau de la bande de valence.

Le dopage du ZnO a conduit à une amélioration significative du coefficient de Seebeck, augmentant de  $|S| = 30.2243 \mu\text{VK}^{-1}$  à  $|S| = 85.9812 \mu\text{VK}^{-1}$ ,  $|S| = 94.2242 \mu\text{VK}^{-1}$  pour  $\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}$  et  $\text{Zn}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{O}$ , respectivement à 1200 K. Des comportements similaires ont été rapportés dans d'autres études. De même, lors du processus de Co-dopage, la valeur du  $|S|$  a augmenté encore plus jusqu'à  $|S| = 157.733 \mu\text{VK}^{-1}$  pour  $\text{Zn}_{0.87}\text{Eu}_{0.07}\text{Al}_{0.06}\text{O}$ . D'autre part, à 1000 K, le Co-dopage de type p a montré des coefficients de Seebeck encore plus élevés que ceux des composés dopés de type n, avec une diminution après cette valeur de température. À 1000 K, le  $\text{Zn}_{0.87}\text{Co}_{0.07}\text{Li}_{0.06}\text{O}$  a constaté la valeur la plus élevée, soit  $|S| = 259.13 \mu\text{VK}^{-1}$ , tandis que  $\text{Zn}_{0.87}\text{Eu}_{0.07}\text{Li}_{0.06}\text{O}$  et  $\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{0.94}\text{N}_{0.06}$  ont présenté  $|S| = 242.237 \mu\text{VK}^{-1}$  et  $|S| = 195.605 \mu\text{VK}^{-1}$ , respectivement. Il est observé que le dopage a donc un effet significatif sur l'amélioration du coefficient de Seebeck, et que les matériaux Co-dopés ont montré des valeurs de S légèrement plus élevées que celles des composés dopés ou purs. Cette amélioration peut être attribuée à la concentration et dépend de la nature des atomes dopés.

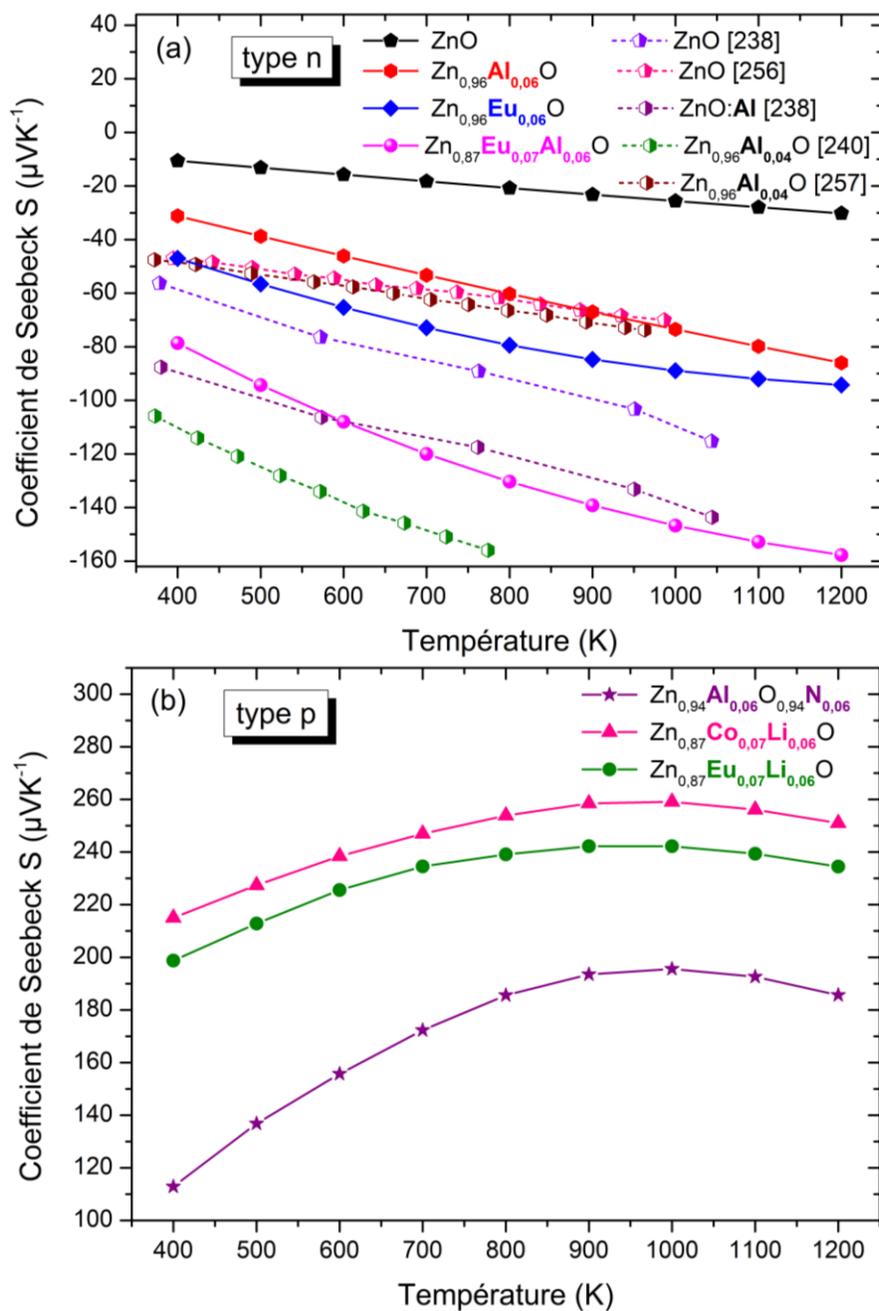


Figure 3.17 – La dépendance avec la température du coefficient de Seebeck des ZnO pure, dopé et Co-dopé.

La conductivité électrique est un critère crucial pour évaluer un oxyde conducteur transparent, car il doit avoir une conductivité électrique suffisamment élevée pour permettre le passage de courant électrique tout en restant transparent. La Figure 3.18 montre la dépendance en

température de la conductivité électrique pour tous les composés étudiés. On observe que, la conductivité électrique diminue avec l'augmentation de la température en raison de l'augmentation du nombre de porteurs de charge activés par l'énergie thermique. Ceci suggère que les composés présentent un comportement de semi-conducteur dégénéré. En présence de dopage, on constate une diminution de la conductivité électrique en fonction de la température pour tous les composés dopé et Co-dopé, si en comparons avec le composé pur. Cette diminution est principalement attribuée à l'effet de la concentration de porteurs de charge induite par le dopage. Par ailleurs, l'analyse de l'influence des différents éléments de dopage révèle que la Co-substitution de type n est prédominante par rapport au type p. Cela est probablement dû au fait que les électrons sont leurs porteurs majoritaires.

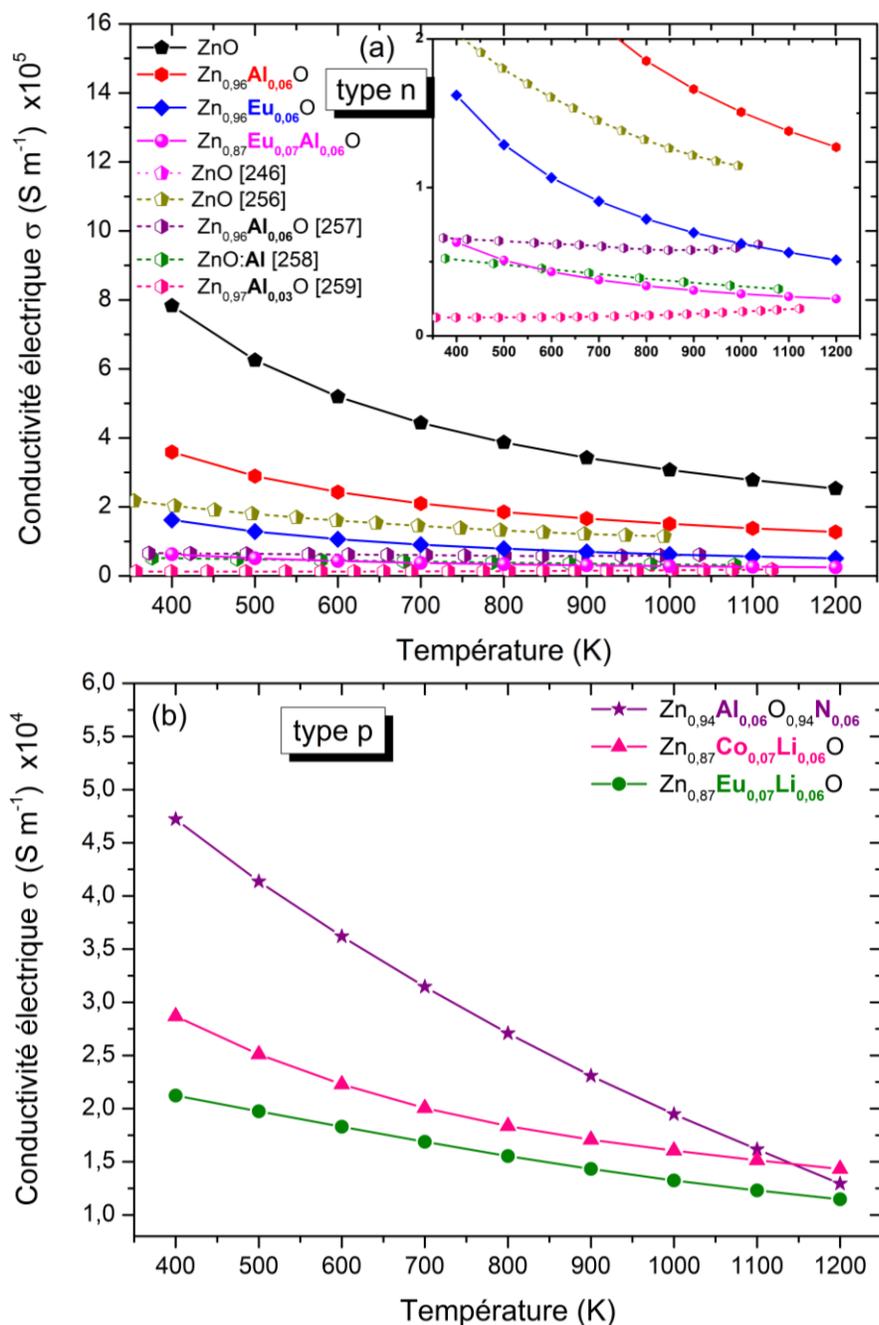


Figure 3.18 – La dépendance avec la température de la conductivité électrique des ZnO pure, dopé et Co-dopé.

La Figure 3.19 illustre l'évolution de la conductivité thermique  $k_{tot}$  du ZnO pure, dopé et Co-dopé en fonction de la température. On observe des tendances similaires, à mesure que la température augmente, la conductivité thermique diminue progressivement en raison de

l'excitation thermique des porteurs de charge à haute température. Ce phénomène est commun à de nombreux autres matériaux thermoélectriques à base de ZnO, comme rapporté dans des études antérieures. À 400 K, le ZnO pur présente une conductivité thermique relativement élevée de  $11.7267 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , mais cette valeur diminue considérablement à  $4.0662 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour  $\text{Zn}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}$ , ce qui est en accord avec les données expérimentales. Pour réduire encore cette valeur, nous avons utilisé un atome de dopage plus lourd, en dopant avec de l'Europium, ce qui a conduit à une réduction supplémentaire à  $3.0075 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$  à 400 K. Ceci indique que l'Europium est un dopant efficace pour la diffusion des phonons, contribuant ainsi à réduire la conductivité thermique. Le Co-dopage montre des réductions remarquables et significatives de la conductivité thermique, attribuables à la forte diffusion des phonons résultant des défauts induits par le Co-dopage, avec des valeurs inférieures ou égales à 1. Ces valeurs sont très proches de celles trouvées dans les matériaux thermoélectriques typiques. Ces résultats démontrent clairement l'efficacité de inclusions de l'euporium et du cobalt dans les sites du zinc, ou bien la substitution dans les sites d'oxygène, pour réduire la conductivité thermique de ZnO.

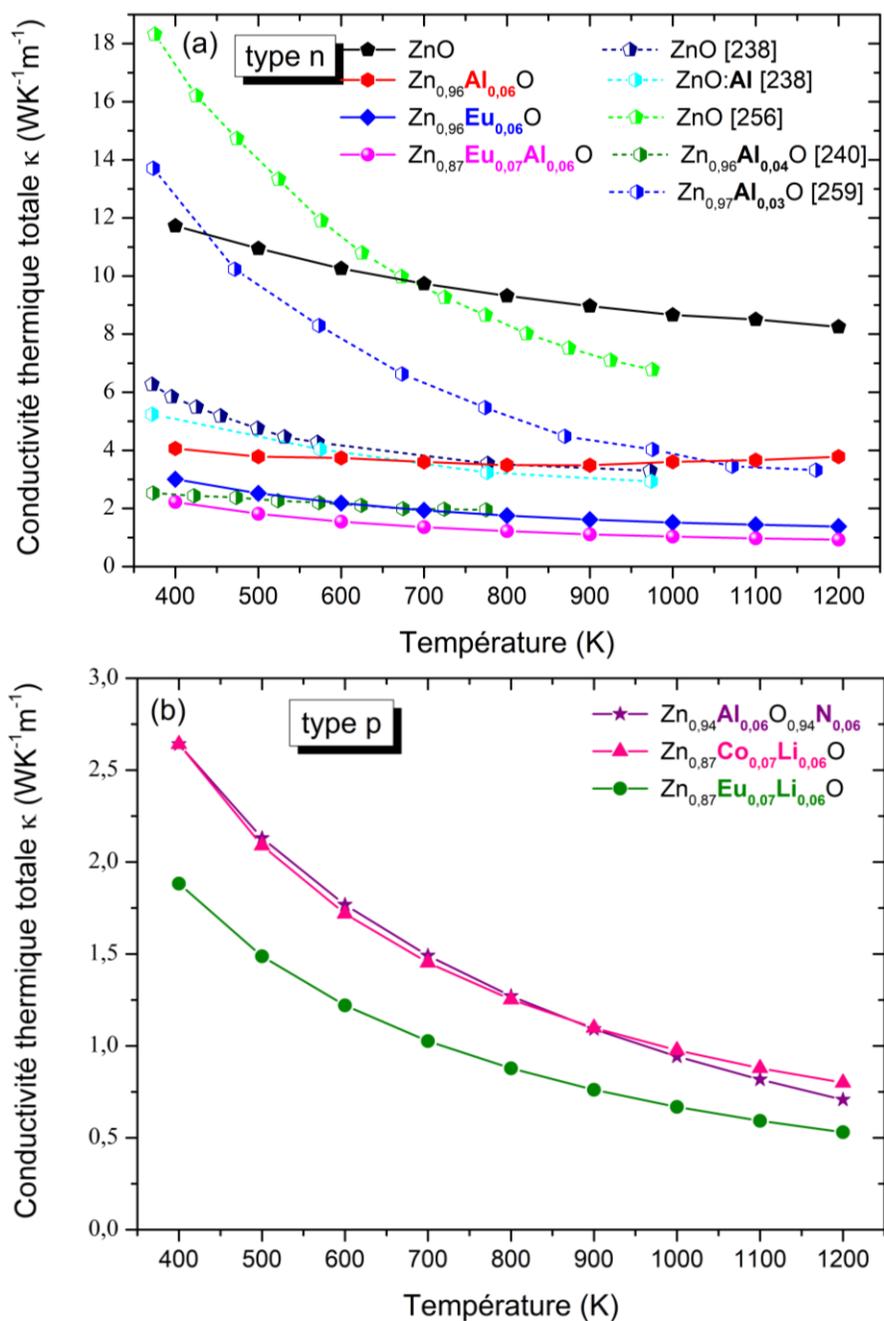


Figure 3.19 – La dépendance avec la température de la conductivité thermique des ZnO pure, dopé et Co-dopé.

Le facteur de mérite, qui englobe les paramètres thermoélectriques cités précédemment, est illustrée dans la Figure 3.20 pour tous les composés étudiés. L'observation générale est que le ZT augmente avec l'augmentation de la température pour tous les composés. De plus, il est

évident que le dopage et Co-dopage ont un effet positif sur l'amélioration du ZT. Au sein de ces composés étudiés, le ZnO possède un ZT de 0.0367 à 1200 K, dont sa variation est proche de celle rapportée dans les références [238,257] et concorde également avec les données expérimentales relevées dans [260] sur la plage de température de 400-800 K. L'effet du dopage s'est produit, entraînant une augmentation du ZT. Lorsque l'aluminium est dopé dans le ZnO, on obtient un ZT maximal de 0.2981, en accord avec les résultats rapportés dans [259]. De plus, le dopage à l'euporium améliore le ZT du ZnO jusqu'à 0.3952, notamment à des températures élevées. Le Co-dopage, entraîne une augmentation encore plus significative du ZT du ZnO, le portant à 0.8036 pour  $Zn_{0.87}Eu_{0.07}Al_{0.06}O$ , en particulier à des températures élevées de 1200 K. De plus, une amélioration significative a été atteinte pour le Co-dopage de type p, le composé  $Zn_{0.87}Co_{0.07}Li_{0.06}O$  atteignant une valeur de ZT particulièrement élevée de 1.3, ainsi qu'une valeur maximale de 1.40 exclusivement observée pour  $Zn_{0.87}Eu_{0.07}Li_{0.06}O$  et  $Zn_{0.94}Al_{0.06}O_{0.94}N_{0.06}$  possède un ZT de 0.8 à 1100 K. Autrement dit, les nouveaux matériaux Co-dopé développés présentent des valeurs de ZT supérieures à celles du ZnO pur, dopé et Co-dopé disponibles jusqu'à présent, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour le développement de matériaux thermoélectriques performants et efficaces.

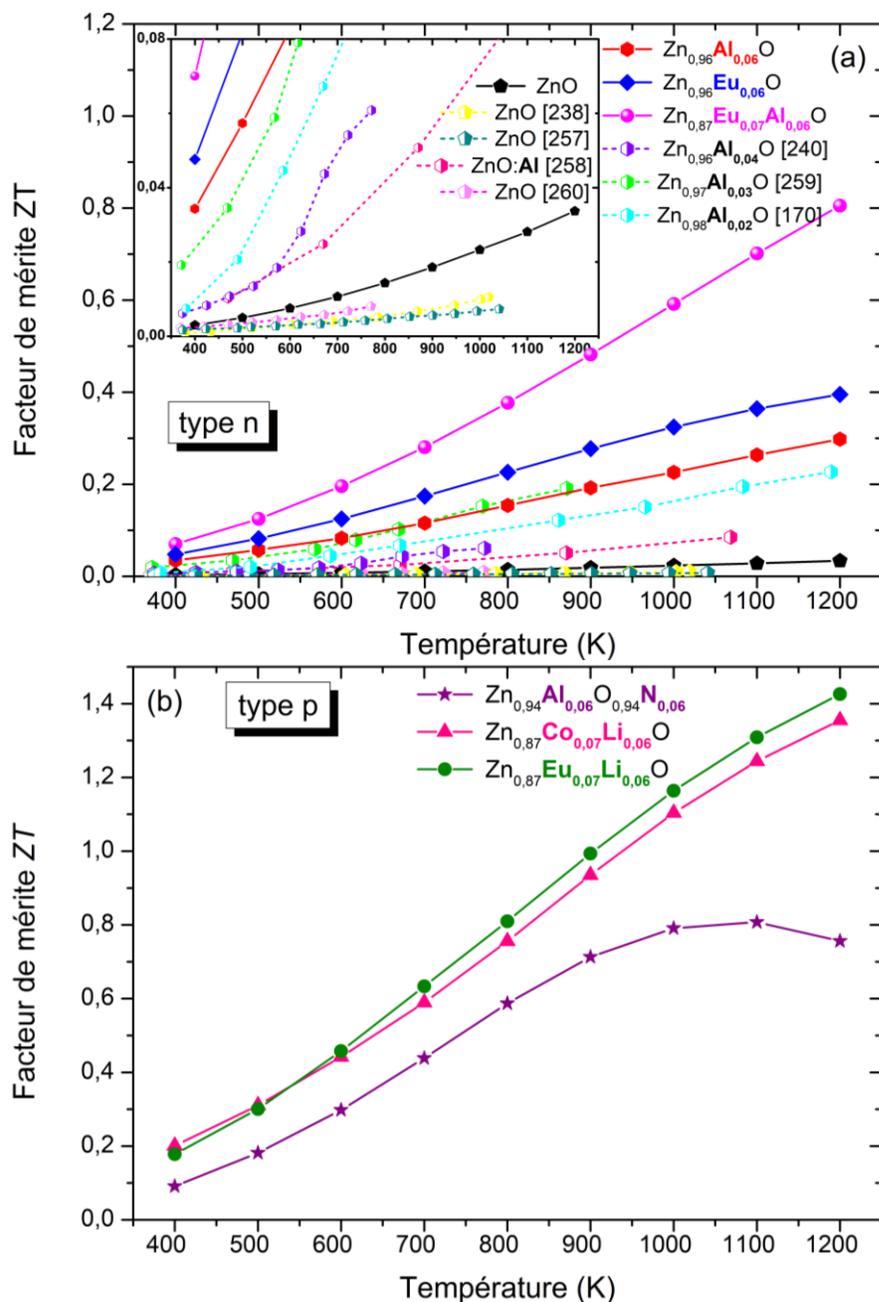


Figure 3.20 – La dépendance avec la température du ZT des ZnO pure, dopé et Co-dopé.

### 3.5 Les alliages demi-Heusler : $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$

Les alliages sont une classe importante de matériaux en science des matériaux, dont les propriétés dépendent fortement de leur composition. Des changements dans la concentration des

éléments constitutifs peuvent entraîner des modifications significatives de leurs propriétés. Certains alliages, tels que les demi-Heusler présentent des propriétés thermoélectriques prometteuses, les rendant intéressants pour les générateurs thermoélectriques. Parmi les alliages demi-Heusler, les composés tels que  $MNiSn$  et  $MCoSb$  avec ( $M=Ti,Zr,Hf$ ) ont longtemps été considérés comme les meilleurs alliages de type n et de type p pour les applications thermoélectriques. Cependant, d'autres alliages, comme  $NbFeSb$  ont émergé en tant que norme. Dotés de performances thermoélectriques et de coûts de production réduits, les composés de type p à base de  $NbFeSb$  ont pris le pas sur les demi-Heusler conventionnels de type p dans la fabrication de dispositifs thermoélectriques.

Dans cette étude, nous visons à étudier l'effet de la variation des concentrations d'élément de titane (Ti) sur les propriétés des alliages demi-Heusler  $NbFeSb$ . Dans un premier temps, nous avons examiné la stabilité structurale de trois configurations possibles de l'alliages  $NbFeSb$ , telles qu'elles ont été définies dans le chapitre précédent. Une étude comparative entre ces trois configurations nous a permis d'identifier la configuration la plus stable. Dans la suite de nos travaux, nous nous focaliserons principalement sur la configuration la plus stable pour approfondir notre étude. Nous examinerons les propriétés de l'alliage  $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$  et discuterons de nos résultats dans la section suivante.

### 3.5.1 Stabilité des phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$

Le demi-Heusler ternaires  $NbFeSb$ , mentionné dans le deuxième chapitre, se cristallise dans la structure cubique  $C_{1b}$ . Il existe en trois phases structurales distinctes, à savoir le type  $\alpha$ , le type  $\beta$  et le type  $\gamma$ . La Figure 3.21 illustre clairement ces différences phases.

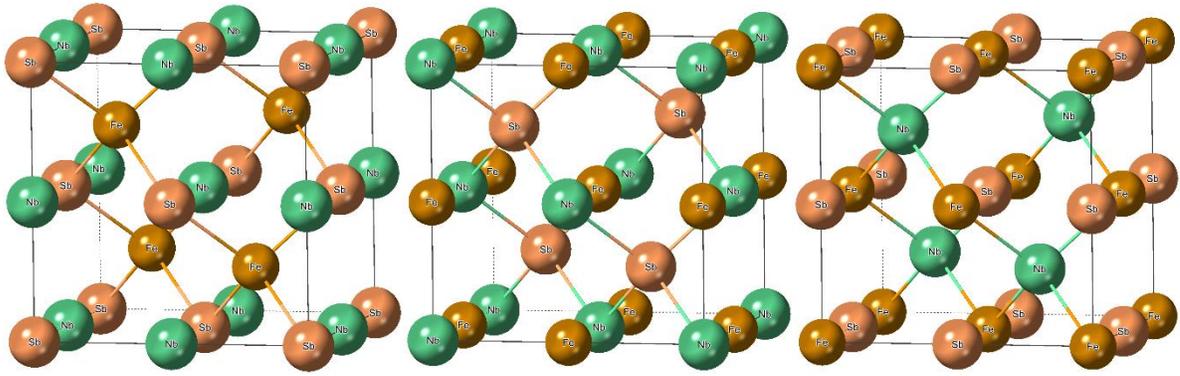


Figure 3.21– Structure cristallographique de NbFeSb : les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont représentées de gauche à droite.

Pour déterminer l'état d'équilibre le plus stable parmi les trois phases du NbFeSb, nous avons utilisé la procédure de minimisation de l'énergie totale. L'analyse de la variation d'énergie totale en fonction du volume pour les trois configurations possibles de la structure NbFeSb a été réalisée en ajustant à l'équation d'état de Murnaghan. Les résultats de cette analyse ont été représentés dans la Figure 3.22, sachant que la phase minimisant l'énergie totale correspond à la structure la plus stable. De plus, cette phase possède aussi le plus petit paramètre de maille. Il en ressort que la phase  $\alpha$  est la plus stable d'un point de vue énergétique, ce qui signifie qu'elle possède la plus basse énergie totale parmi les trois phases étudiées. Ce résultat est compatible avec les calculs d'énergie de formation ( $\Delta E_{f(\alpha)} = -0.787$ ,  $\Delta E_{f(\gamma)} = 0.169$ ,  $\Delta E_{f(\beta)} = 0.328$ ), confirmant ainsi l'idée que la phase  $\alpha$  est la structure cristalline préférée pour l'alliages NbFeSb. La phase  $\gamma$  représente la phase stable secondaire, tandis que la phase  $\beta$  affiche l'énergie totale la plus élevée, indiquant un comportement moins énergétique par rapport aux deux autres phases. Sur la base de ces résultats, nous allons poursuivre notre étude en examinant les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de l'alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$  (avec  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) dans cette phase, c'est-à-dire dans la structure de type  $\alpha$ .

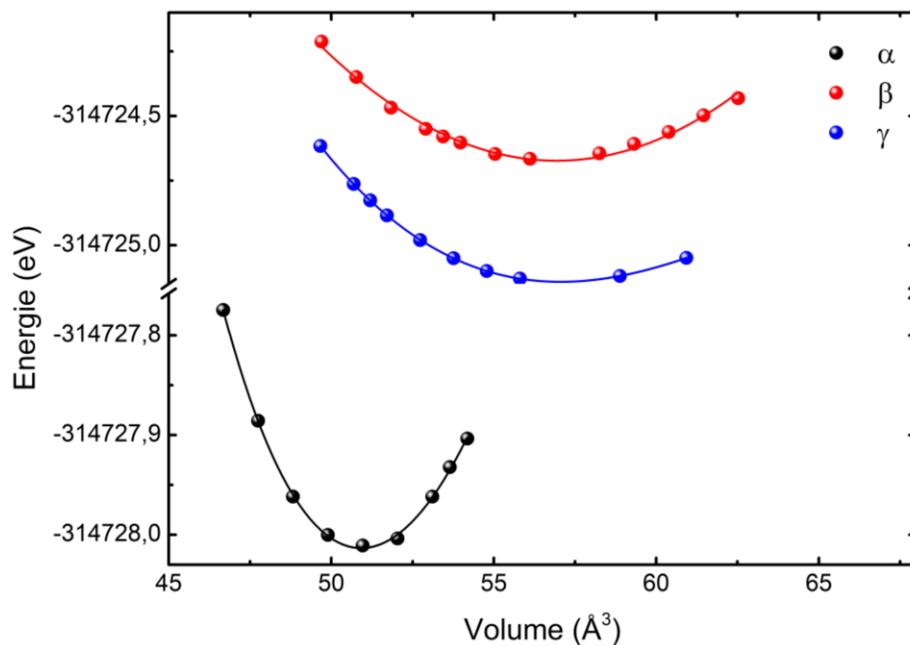


Figure 3.22 – Énergie totale en fonction du volume des trois phases pour les composés NbFeSb.

Une fois que la stabilité structurale du NbFeSb est déterminée, nous avons établi une super-cellule de 12 atomes pour modéliser les substitutions, cette cellule unitaire est illustrée dans la Figure 3.23. En faisant varier la concentration de l'élément Ti dans l'alliage  $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$ . Nous avons obtenu différents composés, notamment :

$NbFeSb$  (composé d'origine sans substitution,  $x = 0$ )

$Nb_{0,75}Ti_{0,25}FeSb$  ( $x = 0.25$  (1/4)).

$Nb_{0,5}Ti_{0,5}FeSb$  ( $x = 0.5$  (2/4)).

$Nb_{0,25}Ti_{0,75}FeSb$  ( $x = 0.75$  (3/4)).

$TiFeSb$  (composé totalement substitué,  $x = 1$ ).

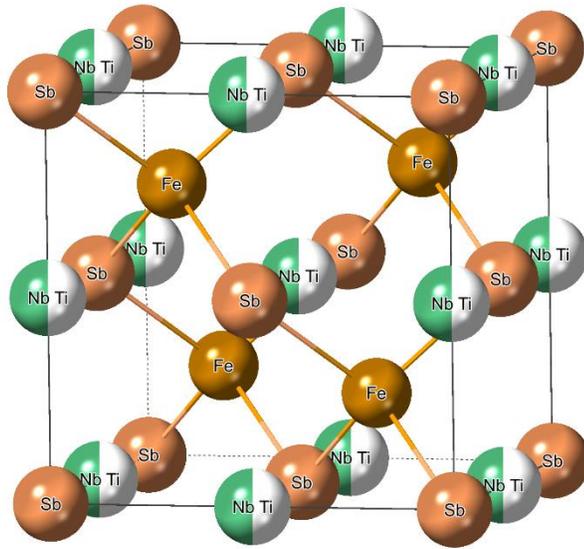


Figure 3.23 – Structure cristalline du  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ , super-cellule de 12 atomes.

### 3.5.2 Propriétés structurales

Nous avons débuté en calculant l'énergie totale en fonction du volume unitaire, afin de déterminer les paramètres structuraux d'équilibre. Les interpolations à l'aide de l'équation de Murnaghan sont mises en évidence dans la Figure 3.24. De plus, nous avons déduit les paramètres structuraux pour les cinq concentrations spécifiques, incluant la constante du réseau, le module de compressibilité et ses premières dérivées par rapport au volume. Ces résultats sont résumés dans le Tableau 3.5. Ces données nous fournissent une meilleure compréhension des propriétés structurales des alliages étudiés et nous permettent d'évaluer leur comportement en fonction de la concentration en titane.

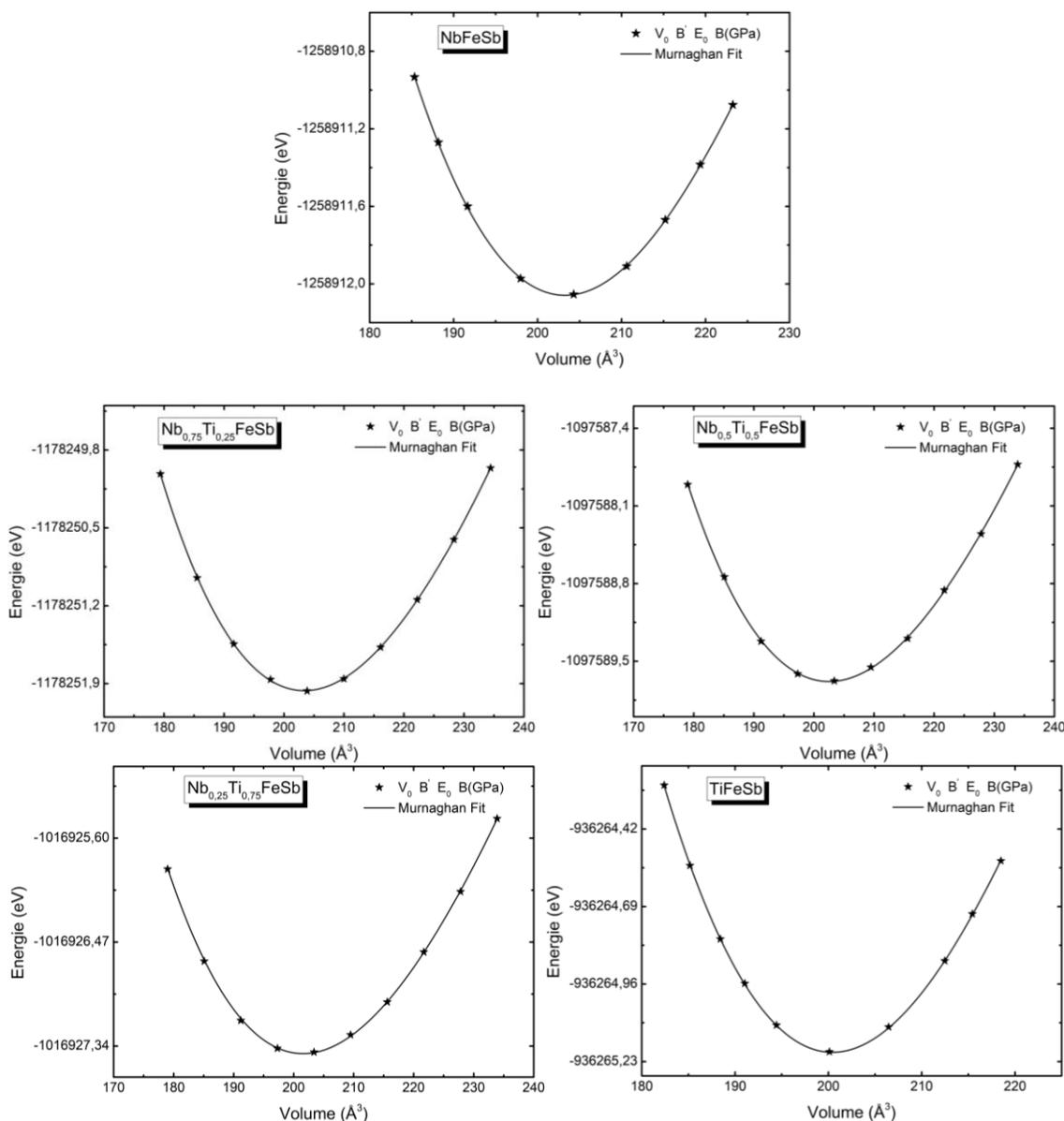


Figure 3.24 – Evolution de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ , où  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ .

D'après le tableau 3.5, nous pouvons affirmer que nos résultats obtenus pour le paramètre de maille du composé  $\text{NbFeSb}$  sont en accord satisfaisant avec les données théoriques précédemment rapportées, avec de légères différences attribuables à l'utilisation des approximations différentes (GGA et LDA). Cependant, il est important de souligner que le paramètre de réseau que nous avons obtenu est légèrement inférieur aux résultats expérimentaux

disponibles. Cette différence peut être expliquée par l'utilisation de l'approximation GGA PBEsol. Il est important de souligner que nous n'avons pas trouvé de calculs expérimentaux ou d'autres travaux théoriques sur le composé  $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$  pour les concentrations ( $x=0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) afin de confirmer nos résultats. Malgré cette absence, nos résultats suggèrent une cohérence raisonnable avec d'autres composés présentant des concentrations différentes, tels que  $FeNb_{0.76}Ti_{0.24}Sb$  ( $a= 5.93\text{\AA}$  [163] et  $a= 5.959\text{\AA}$  [261]), ainsi qu'avec des composés ayant des caractéristiques similaires, comme  $FeNb_{0.76}Zr_{0.24}Sb$  ( $a= 5.940\text{\AA}$ ) [261],  $Nb_{0.9}Hf_{0.1}FeSb$  ( $a= 5.964\text{\AA}$ ) [262]. Ces composés sont les plus proches en termes de similitude, car les éléments *Hf*, *Zr*, et *Ti* ont le même nombre d'électrons de valence dans leur orbite extérieure. Néanmoins, des expériences supplémentaires ou des calculs théoriques futurs portant spécifiquement sur ces concentrations pourraient être nécessaires pour confirmer et valider nos résultats.

**Tableau 3.6 – Les paramètres structurales et l'énergie de formation à l'état d'équilibre. En plus des résultats expérimentaux et théoriques existantes dans la littérature.**

$Nb_{1-x}Ti_xFeSb$	$a$ (Å)			$B$ (GPa)		$B'$	$\Delta E_f$ (eV/atome)
	Nos résultats	Théorique	EXP	Nos résultats	Théorique		
x=0	5.885	5.901 <sup>a</sup> 5.860 <sup>b</sup> 5.968 <sup>d</sup>	5.950 <sup>e,f</sup> 5.9497 <sup>g,h</sup>	190.284	190.163 <sup>a</sup> 195.590 <sup>b</sup>	4.546 4.590 <sup>a</sup> 5.483 <sup>c</sup>	-0.7870
x=0.25	5.881	--	--	174.063	--	4.476	-0.9364
x=0.5	5.872	--	--	165.806	--	4.451	-0.9012
x=0.75	5.863	--	--	157.657	--	4.495	-0.8646
x=1	5.852	--	--	153.214	--	4.431	-0.8339

<sup>a</sup>[263] <sup>b</sup>[264] <sup>c</sup>[265] <sup>d</sup>[261] <sup>e</sup>[266] <sup>f</sup>[267] <sup>g</sup>[268] <sup>h</sup>[163]

Dans notre étude visant à évaluer la stabilité et comprendre comment les différents éléments interagissent dans la structure de l'alliage  $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$ , nous avons effectué des calculs pour déterminer les énergies de formation correspondant à chaque concentration de Ti. Pour notre cas, l'énergie de formation est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta E_f = \frac{E_{Nb_{1-x}Ti_xFeSb} - (4-x)E_{Nb} - xE_{Ti} - 4E_{Fe} - 4E_{Sb}}{12} \quad (3.12)$$

Où  $E_{Nb_{1-x}Ti_xFeSb}$  représente l'énergie totale d'équilibre des composés étudiés  $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$ ,  $E_{Nb}$ ,  $E_{Ti}$ ,  $E_{Fe}$  et  $E_{Sb}$  sont les énergies totales d'équilibre par atome des éléments constituants  $Nb$ ,  $Ti$ ,  $Fe$ ,  $Sb$ , respectivement, dans leurs structures individuelles stables. 12 est le nombre total d'atomes de la maille élémentaire et  $x$  représente le nombre d'atomes de  $Ti$  dans la maille élémentaire de l'alliage.

Les résultats des énergies de formation sont présentés dans le Tableau ci-dessus. Nous remarquons que, pour les alliages étudiés, les valeurs calculées sont toutes négatives. Le signe de cette énergie est un indicateur de la stabilité thermodynamique de ces alliages et suggère la possibilité de leur synthétisation. Une observation importante est que la substitution du  $Ti$  entraîne une diminution de l'énergie de formation (augmentation en valeur absolue) pour la concentration ( $x=0.25$ ). Puis, pour les autres concentrations, l'énergie de formation augmente (diminue en valeur absolue), mais celle-ci reste toujours inférieure à celle de  $x=0$ . Ces résultats mettent en évidence l'effet stabilisant de l'ajout de  $Ti$  dans la maille, quel que soit le taux de substitution. Notamment, l'alliage  $Nb_{0.75}Ti_{0.25}FeSb$  se distingue en étant le plus stable parmi les alliages étudiés.

Dans notre étude visant à comprendre le comportement des propriétés structurales en fonction de la concentration en titane, nous utilisons la loi de Vegard [269,270]. Cette dernière est une relation empirique qui permet d'interpoler linéairement les valeurs des propriétés physiques dans un alliage en fonction des valeurs de composition des composants purs qui le constituent. Dans le cas de l'alliage quaternaire  $Nb_xTi_{1-x}FeSb$ , nous pouvons estimer la dépendance des propriétés par rapport à la concentration de  $Ti$  en utilisant la loi de Vegard, qui s'écrit comme suit :

$$P_{Nb_{1-x}Ti_xFeSb} = xP_{NbFeSb} + (1-x)P_{TiFeSb} \quad (3.13)$$

Où  $P_{NbFeSb}$  et  $P_{TiFeSb}$  sont les propriétés des composés parents,  $NbFeSb$  et  $TiFeSb$ , respectivement.

Cependant, il est essentiel de garder à l'esprit que cette méthode est une approximation et peut ne pas rendre compte de toutes les interactions complexes présentes dans un alliage et que la plupart des propriétés s'écartent de ce comportement linéaire, rendant les prédictions basées sur la loi de Vegard pas suffisamment précises. Pour une bonne approximation, les non-linéarités de la composition sont décrites par un modèle quadratique grâce à l'introduction du paramètre de courbure  $b$ .

$$P_{Nb_{1-x}Ti_xFeSb} = xP_{NbFeSb} + P_{TiFeSb}(1 - x) - bx(1 - x). \quad (3.14)$$

Nous avons tracé les courbes illustrant l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la concentration de Ti dans l'alliage  $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$ , présentées dans la Figure 3.25. Les lignes en pointillés représentent les prédictions de la loi de Vegard, tandis que les lignes continues sont obtenues en ajustant la valeur du paramètre de courbure.

D'après les observations tirées de la figure 3.25 (a), nous avons remarqué que la substitution des atomes de Nb par des atomes de Ti dans la structure du réseau entraîne une contraction du réseau, se traduisant par un rétrécissement du paramètre de réseau. Cette observation peut s'expliquer en considérant les différences entre les rayons ioniques des éléments, étant donné que le rayon ionique de l'atome Ti est plus petit que celui de l'atome Nb. Des résultats concordants ont été remarqués dans l'analyse expérimentale menée par *C. Fu et al.* [163]. De même, la figure 3.25 (b), montre que le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la concentration en Ti, soulignant ainsi que l'alliage devient plus fragile lorsque les atomes de Ti remplacent les atomes de Nb dans sa structure. Nos résultats suggèrent qu'il y a une déviation notable par rapport à la dépendance linéaire de Vegard, principalement en raison d'une différence significative des propriétés entre les alliages et les composés parents  $NbFeSb$  et  $TiFeSb$ . Cette tendance est cohérente avec des études antérieures menées sur des alliages demi-Heusler, où le comportement des propriétés en fonction de la concentration des éléments d'addition montre également des déviations par rapport à la loi de Vegard, ce qui renforce l'idée que cette déviation peut être une caractéristique commune dans ce type de matériaux [163].

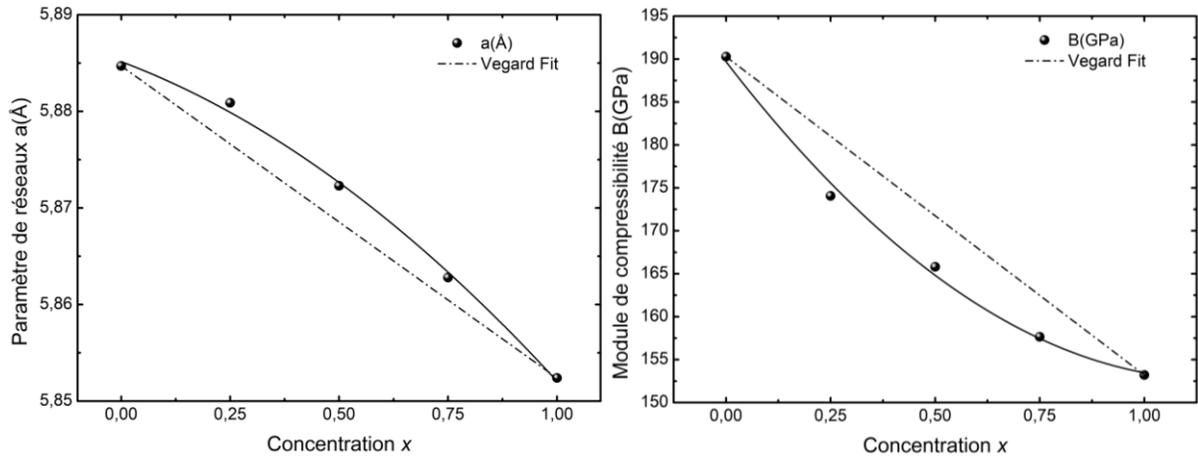


Figure 3.25 – Variation des paramètres du réseau en fonction de la concentration x.

### 3.5.3 Propriétés électroniques

Les structures de bande de l'alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$  pour différentes compositions ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ) ont été calculées en prenant en compte les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin, comme indiqué dans les deux Figures 3.26 et 3.27. Le composé  $\text{NbFeSb}$  ( $x = 0$ ) est un semi-conducteur à bande interdite indirecte. Le point L représente le maximum de la bande de valence, tandis que le minimum de la bande de conduction est situé au point  $\Gamma$ , formant ainsi un intervalle de bande interdite. Les résultats des calculs montrent que cette caractéristique de bande indirecte reste inchangée dans l'alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ , quel que soit le taux de substitution du niobium par le titane. Lorsque l'atome de titane est introduit par substitution dans l'alliage, on remarque que les structures de bandes restent topo-logiquement identiques. Une autre observation importante est que les bandes de valence traversent le niveau de Fermi dans tous ces alliages en raison d'une augmentation de la densité de trous. Par conséquent, notre alliage a acquis un comportement semi-conducteur de type p. De plus, le VBM et le CBM adoptent à peu près une nature parabolique, avec des caractéristiques différentes au point L de la bande de valence qui suggèrent la présence de trous légers et lourds dans ce semi-conducteur de type p. Cette dégénérescence observée suggère que cet alliage est l'un des bons matériaux thermoélectriques de type p.

Afin de mieux comprendre la nature des structures de bandes calculées et d'analyser les états énergétiques près du niveau de Fermi, la densité des états totale (TDOS) ainsi que la densité

des états partielle (PDOS) ont été calculées pour les composés étudiés, en mettant l'accent sur la région autour du niveau de Fermi. Les résultats sont illustrés à côté de la structure des bandes dans les Figures 3.26 et 3.27, en prenant le niveau de Fermi comme origine des énergies. Les interactions les plus significatives se produisent entre les orbitales p des atomes d'antimoine et les orbitales d des atomes de niobium, de fer et de titane. Cette hybridation est responsable de la formation des bandes d'énergie et de la structure électronique observée dans l'alliage.

La présence d'atomes supplémentaires de Ti au site cristallographique  $4d$  a un impact considérable sur la structure des bandes. En particulier, le changement du niveau de Fermi suite au dopage est significatif, car le niveau de Fermi pénètre dans la bande de valence avec l'augmentation de la teneur en Ti. Les profils de la DOS restent inchangés près du niveau de Fermi. Ceci peut s'expliquer par le caractère électronique prédominant de l'élément Fe dans la bande de valence, ce qui est également compatible avec les résultats précédents [165,264,265]. L'existence d'une liaison de caractère covalent entre les atomes *Nb-Fe* pour *NbFeSb* et les atomes *Nb-Fe-Ti* pour *Nb<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>FeSb* provient du chevauchement des orbitales. Dans la bande de conduction, les états *Ti* jouent un rôle prépondérant, tandis que dans la bande de valence, ce sont principalement les états Fe qui contribuent. Autour du niveau de Fermi, la contribution émane principalement des états *3d-Fe*, confirmant ainsi la nature de semi-conducteur de type p de l'alliage. On peut observer que le TDOS près du VBM est plus élevé que celui près du CBM, ce qui montre la formation d'une bande accepteuse proche de la bande de valence de l'alliage *Nb<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>FeSb*, avec le niveau Fermi situé au bord de la bande accepteuse localisée. Le comportement ressemble à un caractère de semi-conducteur dégénéré dopé de type p.

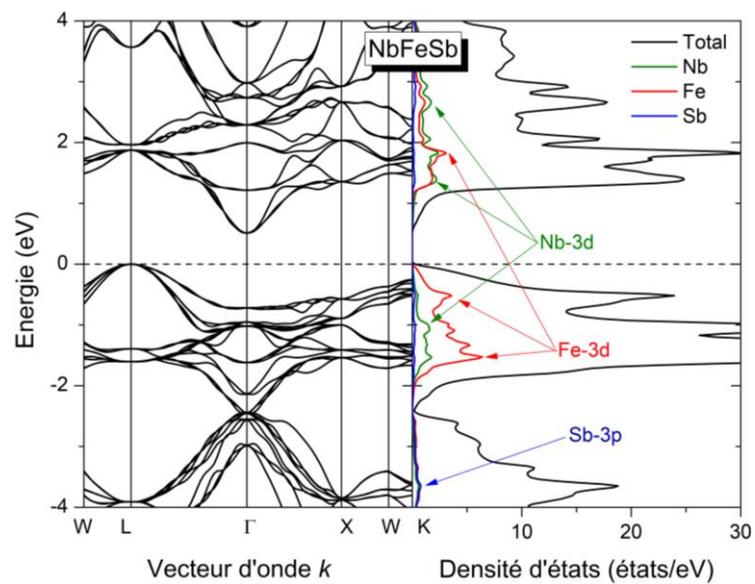


Figure 3.26 – Structures des bandes et Densités d'états pour NbFeSb, le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin.

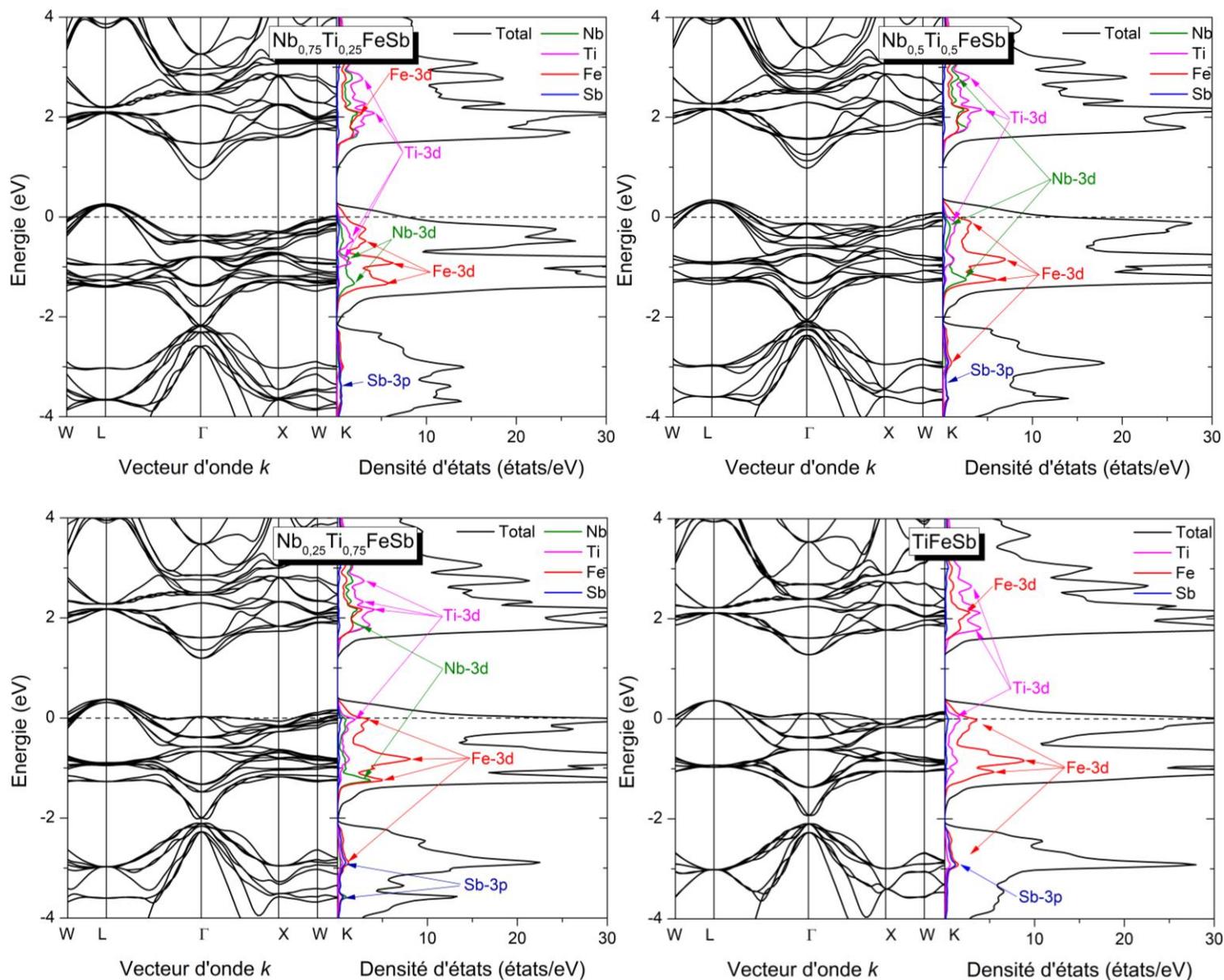


Figure 3.27 – Structures des bandes et Densités d'états pour l'alliage  $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$ , où  $x=0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$  le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin.

Les valeurs de l'écart de bande d'énergie de  $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$  sont présentées dans le Tableau 3.6. Il est remarqué que  $NbFeSb$  possède un gap de  $0.509$  eV. Cette valeur de gap prédite par notre méthode est jugée acceptable, puisqu'elle est plus proche des valeurs expérimentales que celles obtenues par d'autres méthodes rapportées dans la littérature. En effet, plusieurs articles théoriques ont étudié les gaps d'énergie de cet alliage en utilisant différentes fonctionnelles.

Certains ont rapporté des gaps variant entre 0.543 et 0.590 eV, en utilisant les fonctionnelles LDA [263,264]. Tandis que d'autres études ont identifié des gaps allant de 0.510 à 0.550 eV avec des fonctionnelles GGA [261,265]. Les divergences observées entre les résultats obtenus avec la méthode GGA sont principalement attribuables à l'utilisation de pseudo-potentiels et à des arrangements atomiques différents pour les atomes Nb, Fe et Sb dans les calculs. Notre valeur calculée est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Ce qui suggère que l'approximation GGA (PBEsol) semble être une approche fiable pour prédire les écarts de bande d'énergie de ce type d'alliage, justifiant notre choix de travailler avec cette approximation. On a pu constater donc qu'en mettant un atome de Ti à la place d'un atome de Nb, un rétrécissement du gap d'énergie est visible, puisque la valeur de ce dernier passe de 0.509 eV à 0.488 eV. Ce rétrécissement est causé par le déplacement des bandes de valence vers le niveau de Fermi. Par contre, pour  $x=0.5, 0.75$  et  $1$ , la situation est différente car la valeur du gap, cette fois-ci, augmente. Ceci est dû à un rapprochement des bandes de valence au niveau de Fermi et à un éloignement des bandes de conduction. Malheureusement, à notre connaissance, il n'y a pas d'écart de bande expérimentalement mesuré disponible pour l'alliage  $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$  afin de confirmer nos prédictions théoriques.

**Tableau 3.7 – Gaps d'Énergie.**

$Nb_{1-x}Ti_xFeSb$	<i>Nos résultats</i>	$E_g(eV)$		$m^*/m_0$		$E_d(eV)$		$C_{11}(eV\text{\AA}^{-3})$
		<i>Théorique</i>	<i>EXP</i>	$m_e^*/m_0$	$m_h^*/m_0$	$E_d(CBM)$	$E_d(VBM)$	
		0.510 <sup>d</sup>		0.510	1.546	15.982	15.062	1.785
$x=0$	0.509	0.530 <sup>j</sup>	0.510 <sup>o</sup>	1.870 <sup>c</sup>	1.430 <sup>n</sup>	15.940 <sup>c</sup>	14.510 <sup>c</sup>	1.673 <sup>n</sup>
		0.514 <sup>f</sup>		0.760 <sup>k</sup>	0.350 <sup>c</sup>	14.530 <sup>j</sup>	13.980 <sup>j</sup>	1.846 <sup>f</sup>
$x=0.25$	0.488	--	--	0.480	1.974	15.356	14.761	1.943
$x=0.5$	0.637	--	--	0.494	1.928	15.552	13.957	1.701
$x=0.75$	0.819	--	--	0.869	2.507	15.356	13.979	1.772
$x=1$	0.920	--	--	1.132	1.973	14.678	13.399	1.229

<sup>c</sup>[271] <sup>d</sup>[261] <sup>f</sup>[265] <sup>j</sup>[161] <sup>n</sup>[272] <sup>k</sup>[273]. <sup>o</sup>[268]

Le coefficient du Seebeck et la conductivité électrique sont des paramètres essentiels pour évaluer les performances thermoélectriques des matériaux. Ils reflètent directement la structure des bandes d'énergie de ces matériaux. Plus précisément, les états électroniques qui constituent

les bandes de valence et de conduction, ainsi que le gap d'énergie. Par ailleurs, grâce à des calculs de structure électronique, nous avons étudié l'effet de la substitution du Ti sur la bande interdite de chaque composé  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ), ce qui nous a permis de prédire le changement de la conductivité électrique.

### 3.5.4 Propriétés thermoélectriques

Avant de prédire les propriétés thermoélectriques sur une plage de températures s'étendant de 200 à 1200 K, nous avons d'abord procédé au calcul des propriétés de contribution électronique des porteurs de charge, telles que la masse effective et le potentiel de déformation, en nous basant sur les propriétés électroniques. En combinant ces informations, nous sommes capables de réaliser des prédictions précises sur les propriétés thermoélectriques.

Dans les Figures 3.28 et 3.29, nous avons tracé les valeurs d'énergie de bord de bande ( $E_{edge}$ ) au *CBM* et au *VBM* en fonction de la contrainte uni-axiale  $\varepsilon_a$ . Ces valeurs montrent une dépendance linéaire. Les valeurs de  $E_a$ ,  $C_{11}$  et  $m^*$  calculées à température nulle pour les électrons et les trous sont indiquées dans Tableau 3.6. Il convient de souligner que la masse effective des porteurs de charges varie en fonction de la concentration en Ti dans l'alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ , ce qui indique que la substitution de Ti aux sites Nb a un effet sur le minimum de la bande de conduction et sur le maximum de la bande valence. Nous remarquons que la masse effective des électrons  $m_e^*$  est inférieure à celle des trous  $m_h^*$ , ce qui influence leurs propriétés de transport électrique. Cette différence peut être attribuée à la dispersion des bandes électroniques. En particulier, la bande de valence est généralement plus dispersive que la bande de conduction. En comparaison, l'alliage  $\text{FeNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$  présente une valeur de  $1.6 m_e$  tel qu'indiqué dans la référence [163].

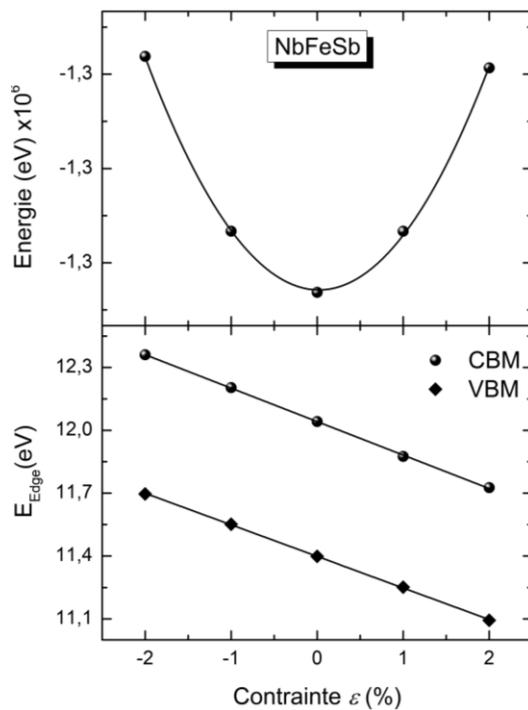


Figure 3.28 – L'énergie totale et les bords d'énergie de bandes en fonction de la déformation uniaxiale de l'alliage NbFeSb.

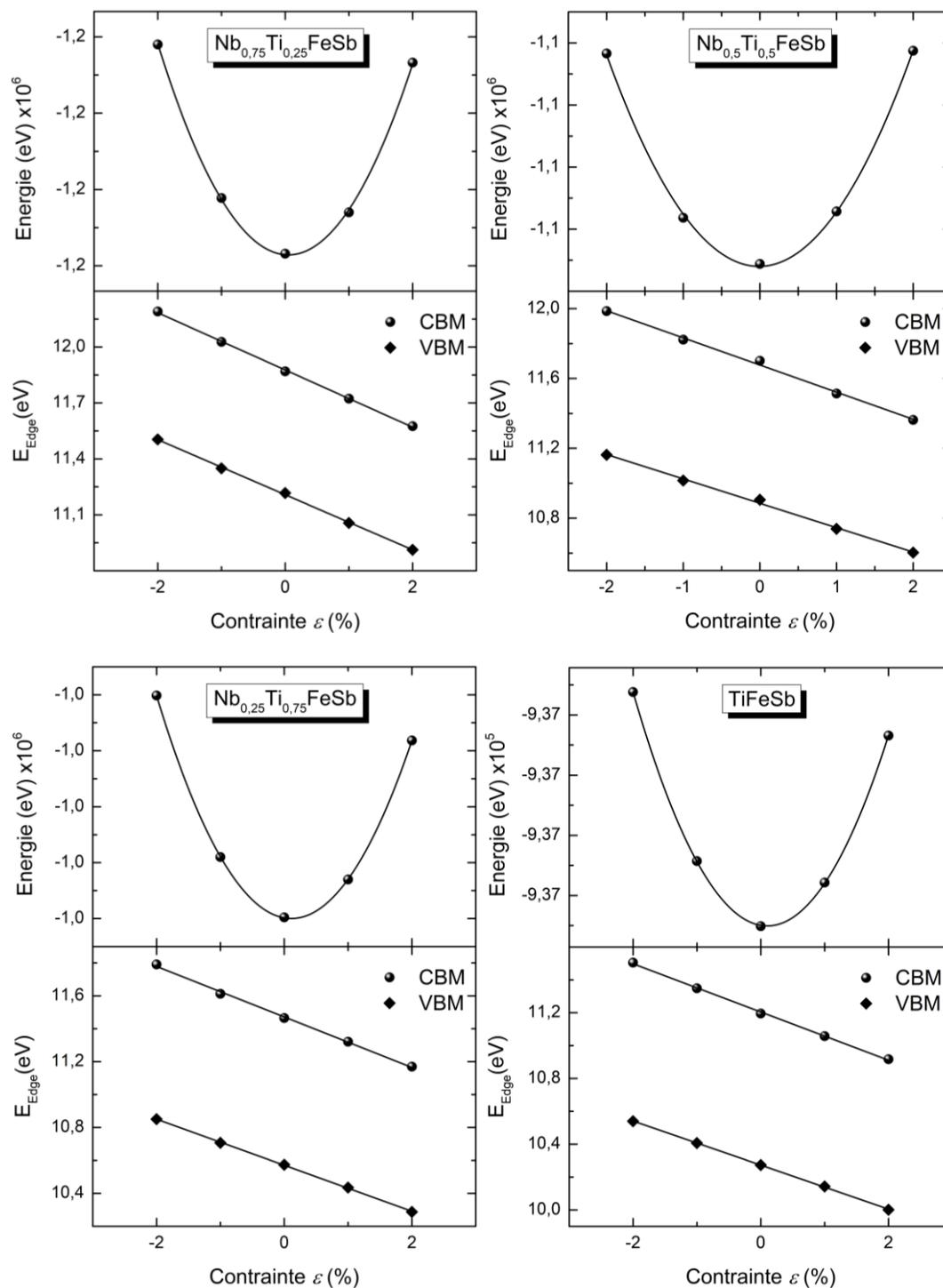


Figure 3.29 – L'énergie totale et les bords d'énergie de bandes en fonction de la déformation uniaxiale de l'alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ , où  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ .

Le temps de relaxation est évalué à partir de l'équation (3.5). Nous avons choisi de nous limiter au bord de la bande de valence, comme nous l'avons expliqué précédemment. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure 3.30, où l'on observe une diminution de  $\tau$  avec l'augmentation de la température, en raison de l'excitation thermique à haute température. De plus, la substitution de Ti entraîne également une diminution du temps de relaxation, attribuable à l'augmentation de la concentration des porteurs de charges.

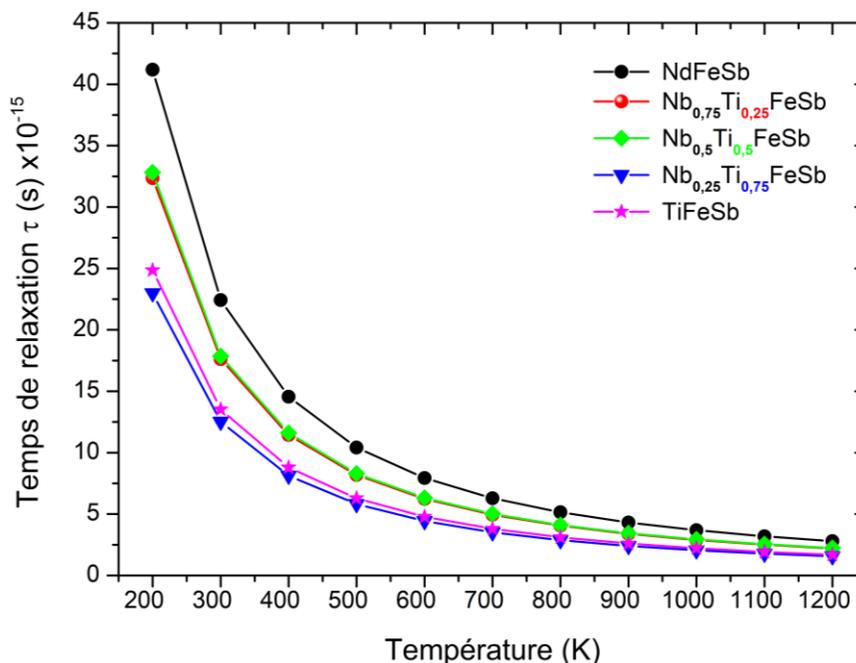


Figure 3.30 – Temps de relaxation en fonction de la température de l'alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ , où  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ .

La Figure 3.31 présente le coefficient de Seebeck en fonction de la température pour l'alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ , avec différents ratios de Ti ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ). Les coefficients de Seebeck montrent des valeurs positives, indiquant une conduction de type p sur l'ensemble de la plage de température. Notamment par, l'incorporation de Ti dans un matériau initialement de type p, le comportement de type p est conservé. Cette observation indique que les trous sont les porteurs de charge prédominants, et que les atomes de Ti agissent en tant qu'accepteurs d'électrons.

En l'absence de dopage, c'est-à-dire pour  $x=0$ , la valeur du coefficient de Seebeck diminue avec l'augmentation de la température. Après la substitution de l'atome de Ti, le coefficient de Seebeck augmente avec l'augmentation de la température. Ces résultats peuvent être interprétés comme comportement semi-conducteur sans dopage, par rapport au comportement semi-conducteur dégénéré observé pour les autres concentrations. On pense que la densité d'états et la structure des bandes ont été modifiées, et que l'occupation des états du Ti au niveau de Fermi est un facteur influent dans ces variations. Fondamentalement, les valeurs des coefficients de Seebeck ont diminué avec l'augmentation de la concentration en dopage de Ti. Parmi toutes les concentrations étudiées, le coefficient de Seebeck a atteint sa valeur la plus élevée pour l'alliage  $\text{Nb}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeSb}$ , atteignant  $120 \mu\text{VK}^{-1}$  à 1200 K. Cependant, on a observé une diminution du coefficient de Seebeck pour les concentrations  $x = 0.5, 0.75$  et  $x=1$ . D'autre part, le coefficient de Seebeck de  $x=0.75$  et  $x=1$  sont révélés être significativement égaux sur la plage de température mesurée.

Les valeurs de coefficient de Seebeck pour l'alliage à base de NbFeSb, telles qu'elles ont été documentées dans la littérature, sont présentées dans la Figure 3.31 (b). Les études antérieures ont relevé des valeurs supérieures à celles observées pour les composés examinés dans notre étude. Cette disparité pourrait résulter de la différence de la concentration de dopage  $x$ , ainsi que de la concentration des porteurs de charges. Par ailleurs, nos résultats concordent bien avec l'observation que le coefficient de Seebeck diminue à mesure que  $x$  augmente. Jusqu'à présent, il y a peu de données disponibles dans la littérature concernant les concentrations supérieures à  $x=0.25$ , de telles données pourraient aider à expliquer encore une fois ces différences.

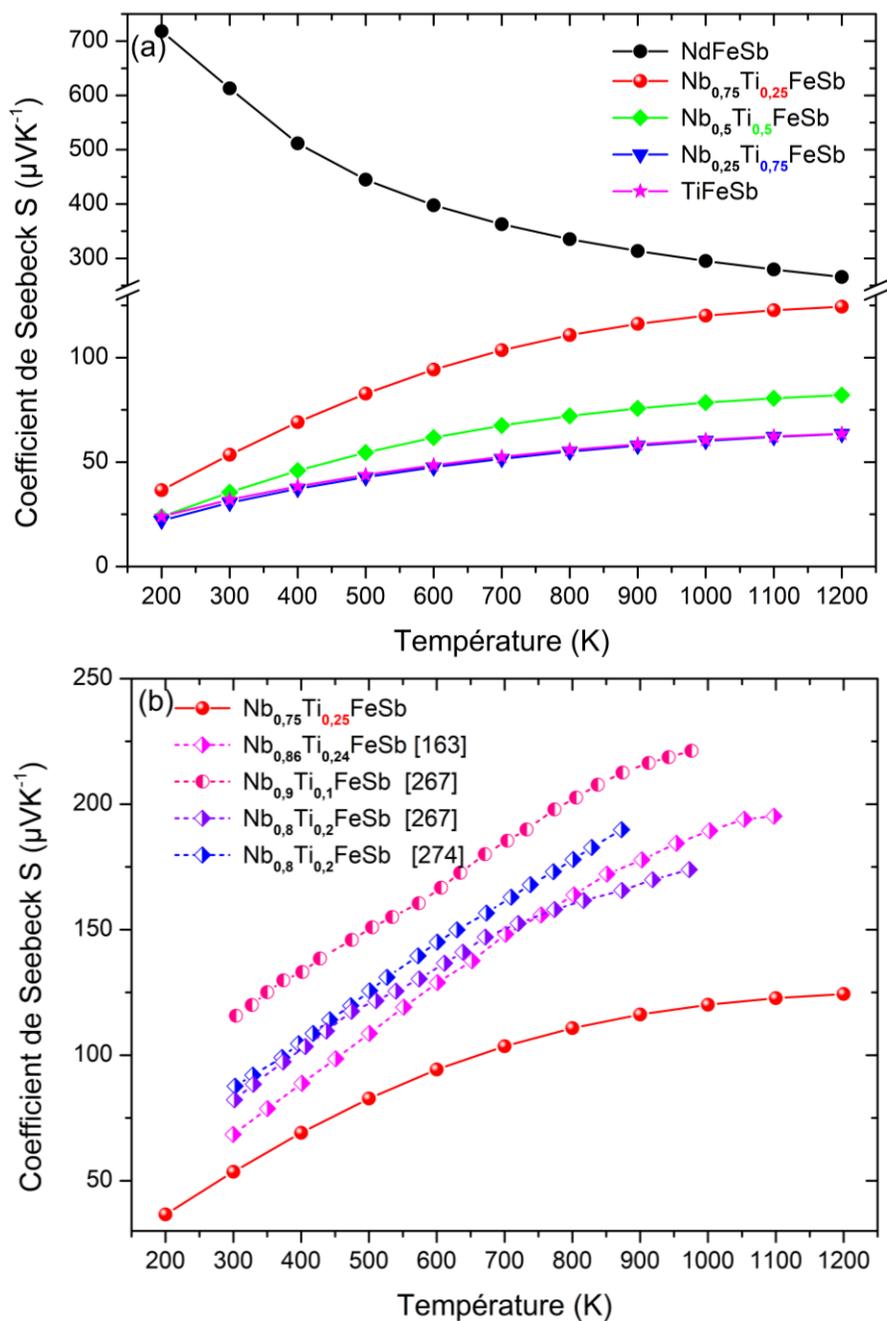


Figure 3.31 – La dépendance avec la température du coefficient de Seebeck de l’alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ , où  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et 1.

Les résultats présentés dans la Figure 3.32 montrent l’évolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour l’alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ . Pour  $\text{NbFeSb}$ , on observe une augmentation de la conductivité électrique avec l’augmentation de la température. Cette

augmentation est cohérente avec la diminution de  $S$ , confirmant le comportement typique des semi-conducteurs. Cependant, pour  $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$  avec ( $x=0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ ), une tendance inverse a été observée. Ces composés présentent des caractéristiques de semi-conducteurs dégénérés. En comparant tous les composés, on constate que  $NbFeSb$  affiche la plus faible conductivité électrique, tandis qu'une augmentation significative a été observée pour  $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$  à la même température. Plus précisément, à mesure que le niveau de concentration augmente, la conductivité électrique augmente de manière notable.

Les études récentes portant sur le composé  $Nb_xTi_{1-x}FeSb$ , où les valeurs de  $x$  variant de  $0.1, 0.2$  et  $0.24$ , sont aussi exposées dans la Figure 3.32 (b) afin de faire une comparaison avec nos prédictions. Il est intéressant de remarquer que nos prédictions concordent avec les résultats expérimentaux qui indiquent une décroissance de la conductivité électrique avec l'augmentation de la température. De plus, l'augmentation de la concentration de  $Ti$  dans le composé  $NbFeSb$  engendre une amélioration de la conductivité électrique, ce qui est cohérent avec nos prédictions. Nos résultats montrent des valeurs supérieures aux valeurs expérimentales pour les composés contenant  $20\%$  et  $24\%$  de  $Ti$ . Cette discordance est attendue en raison de la nature élevée du coefficient de Seebeck  $S$  de ces composés.

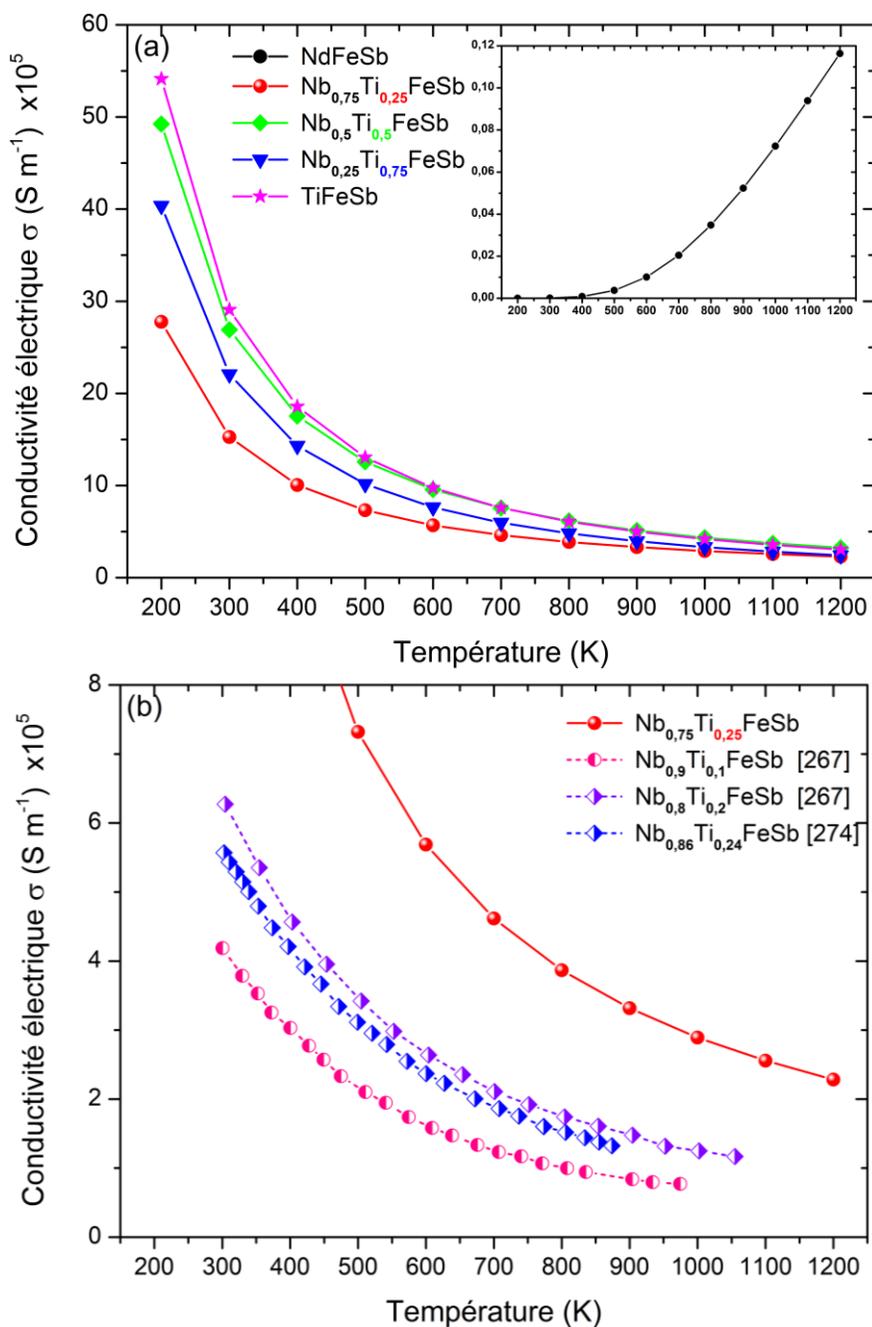


Figure 3.32 – La dépendance avec la température de la conductivité électrique de l’alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ , où  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ .

La figure 3.33 illustre la dépendance en température de la conductivité thermique totale pour l’alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ . À partir de la figure, on observe que la conductivité thermique diminue avec l’augmentation de la température. Cependant, la présence de Ti dans le  $\text{NbFeSb}$

s'avère être moins efficace pour réduire la conductivité thermique. En effet,  $\text{Nb}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeSb}$  montre une conductivité thermique plus élevée que celle de  $\text{NbFeSb}$ . En augmentant la concentration de Ti, la conductivité thermique continue d'augmenter, ce qui peut être principalement attribué à la faible perturbation de la diffusion des phonons provoquée par la présence de Ti dans le cristal. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que la différence de conductivité thermique entre les concentrations de  $x=0.75$  à  $x=1$  n'est pas très significative, bien qu'elle soit légèrement supérieure à celle de  $\text{NbFeSb}$ . Cela est probablement dû à la faible diffusion des défauts ponctuels causée par les dopants dans ces concentrations, ce qui implique que les grandes concentrations ne sont pas le mécanisme dominant de diffusion des phonons dans cet alliage.

D'après la figure 3.33 (b), la conductivité thermique du composé  $\text{Nb}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeSb}$  mentionné dans cette étude est supérieure à celle rapportée dans les références [163,267], particulièrement à température ambiante. Cependant à haute température, elle présente une similitude remarquable. Ce phénomène peut être attribué à la diffusion accrue des phonons à température élevée. De plus, la valeur  $k$  concorde de manière satisfaisante avec l'étude rapportée par *K.J. Ngugi et al.* [274] à une température approximativement similaire, allant de 300 à 1000 K. Par ailleurs, l'augmentation de la conductivité thermique avec l'augmentation de la teneur  $x$  est en contradiction avec les études précédentes qui ont rapporté que la conductivité thermique de  $\text{NbFeSb}$  avait été considérablement réduite pour  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ .

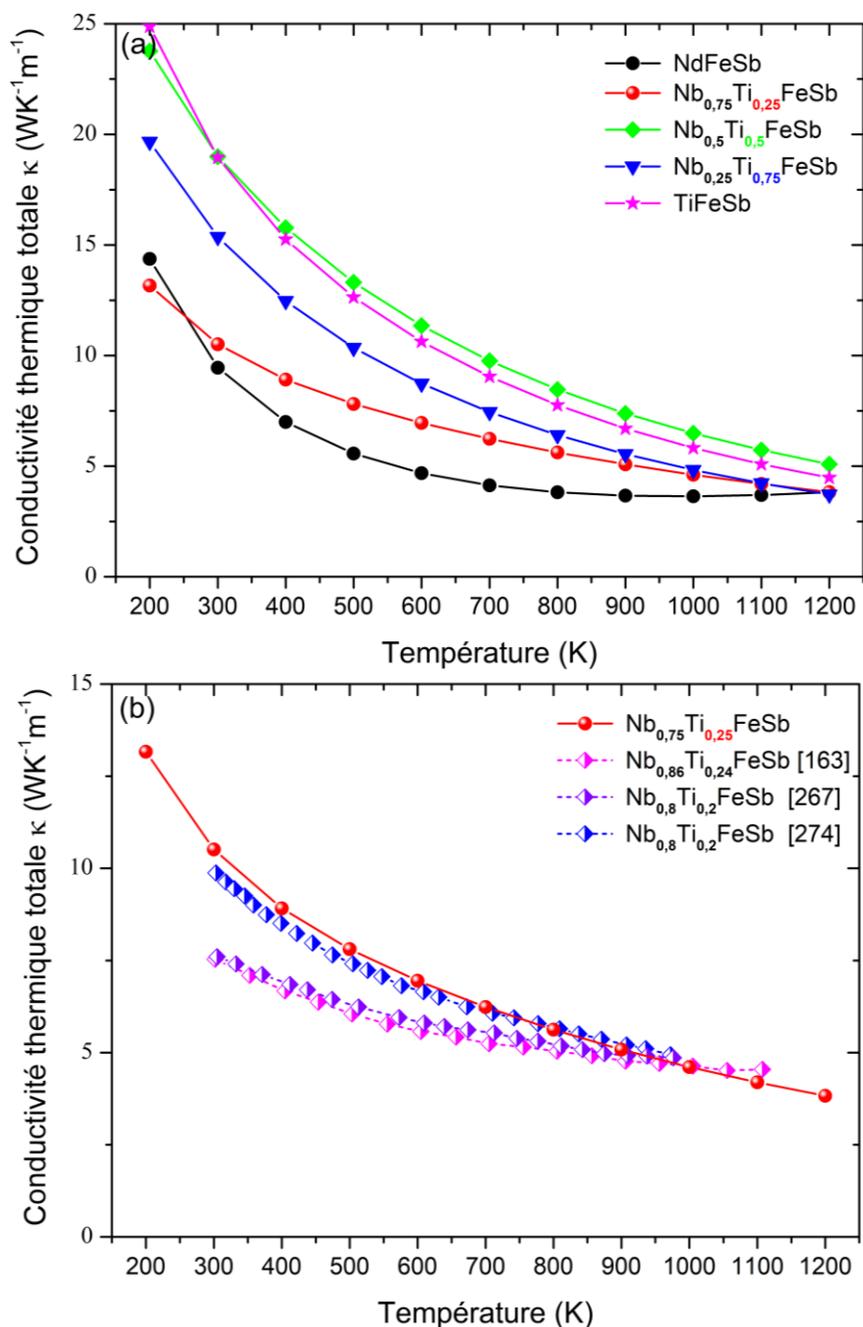


Figure 3.33 – La dépendance avec la température de la conductivité thermique de l’alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ , où  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ .

La Figure 3.34 représente l'évolution du facteur de mérite sans dimension  $ZT$  en fonction de la température pour l’alliage étudié. Les résultats montrent une amélioration substantielle de  $ZT$  avec l'augmentation de la concentration de Ti et de la température. Cette amélioration est le

résultat d'une augmentation significative de la conductivité électrique. La valeur maximale de  $ZT$  de 1.108 a été atteinte pour  $x = 0.25$  à une température de 1200 K, cette valeur est environ 50 % supérieure à celle obtenue pour  $x = 0$  à la même température. Il est intéressant de noter que la variation de la concentration en Ti à partir de  $x = 0.5$  dans cette plage de température a un impact relativement faible sur les valeurs de  $ZT$ . Les composés avec  $x = 0.75$  et  $x = 1$  présentent des valeurs de  $ZT$  comparables. Ainsi, cette étude démontre encore une fois que les niveaux de substitution de Ti plus faibles semblent être une stratégie prometteuse pour une amélioration ultérieure de  $ZT$ .

En comparant les résultats, la figure 3.34 (b) illustre les résultats du  $ZT$  qui existent dans la littérature. La valeur de  $ZT$  obtenue pour  $Nb_{0.75}Ti_{0.25}FeSb$  dans notre étude présente un accord considérable avec les valeurs obtenues expérimentalement. Dans d'autres travaux, un  $ZT$  de 1.17 a été rapporté pour le composé  $Nb_{0.8}Ti_{0.2}FeSb$  à 1200 K [275]. En revanche, dans notre étude, le composé  $Nb_{0.5}Ti_{0.5}FeSb$  affiche un  $ZT$  inférieur à celui mesuré pour le composé  $Nb_{0.6}Ti_{0.4}FeSb$  à 1000 K [267]. La principale raison de cette différence peut être associée à la différence de concentration de dopage entre notre prédiction et les travaux précédents. Il est à noter que  $ZT$  augmente dans la plage de concentrations de dopage allant de 0.02 à 0.2, puis diminue pour des valeurs de  $x$  supérieures à 0.2.

L'introduction de Ti s'avère une stratégie pertinente pour identifier la formulation optimale de  $NbFeSb$ , qui permet d'optimiser sa conductivité électrique tout en évitant les inconvénients associés à une réduction du coefficient Seebeck et à une augmentation de la conductivité thermique. Ainsi, l'évolution des propriétés de transport dans la plage de température de 300 à 1200 K démontre que la plage de dopage optimale en Ti se situe dans la plage inférieure à  $x = 0.25$ . Ces conclusions sont compatibles avec les données précédentes, qui proposent que le dopage ou l'alliage à base de  $Nb_{0.76}Ti_{0.24}FeSb$  est essentiel pour réduire la conductivité thermique. Une approche possible consisterait à envisager des compositions telles que  $Nb_{0.75-x}A_xTi_{0.25}FeSb$ , où A peut représenter des éléments tels que le vanadium, le hafnium, etc. [163,262]. Cela permettrait de moduler les propriétés tout en visant à améliorer les performances du matériau.

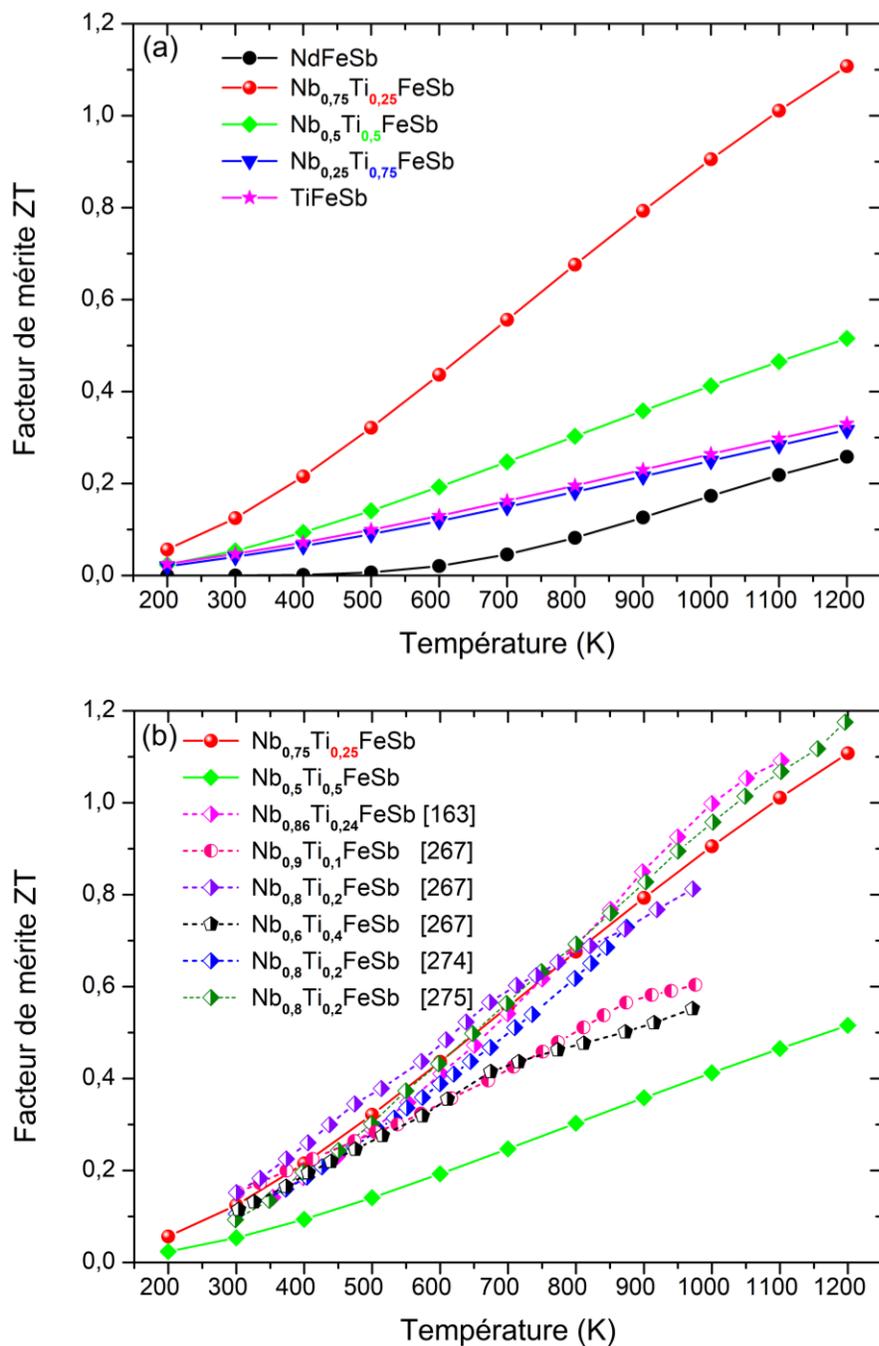


Figure 3.34 – La dépendance avec la température du ZT de l’alliage  $Nb_{1-x}Ti_xFeSb$ , où  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  et  $1$ .

### 3.6 Conclusion

En conclusion, nous avons présenté une étude théorique portant sur les propriétés thermoélectriques, en ayant recours à des calculs DFT basés sur les premiers principes ainsi qu'à la théorie du transport de Boltzmann. Pour approfondir notre analyse, nous avons effectué des études complémentaires, à savoir les calculs visant à étudier les propriétés structurales et électroniques pour renforcer la compréhension de notre étude. Nous avons examiné l'effet du remplissage du vide avec des atomes lourds dans les skutterudites, des matériaux d'une grande importance dans le domaine de la thermoélectricité. De même, nous avons étudié l'impact du dopage et du Co-dopage dans les oxydes, en mettant l'accent sur le ZnO, grâce à sa stabilité à haute température. Au-delà du dopage et du remplissage, nous avons également vérifié l'influence de la technique d'alliage sur les performances thermoélectriques dans le cas des demi-Heusler. Ces approches ont abouti à l'obtention de matériaux thermoélectriques prometteurs, caractérisés par un facteur de mérite élevé.

Nous avons examiné les effets de l'introduction de Nd, Sm, Eu et Yb sur les propriétés de transport des composés de type skutterudite  $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ . Nos résultats indiquent que le remplissage des cages de la phase binaire  $\text{CoSb}_3$  a un effet significatif sur la structure électronique, conduisant à une transition vers un semi-conducteur de type n pour les composés étudiés. Ce qui, à son tour, améliore leurs propriétés thermoélectriques. En raison de leur coefficient de Seebeck élevé et de leur conductivité électrique élevée, en parallèle à leur faible conductivité thermique, les skutterudites  $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$  ont atteint un facteur de mérite remarquable. La valeur maximale de ce facteur a été trouvée autour de l'unité pour les composés  $\text{NdCo}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{SmCo}_4\text{Sb}_{12}$  à une température de 1000 K.

Une étude a été menée sur les propriétés thermoélectriques de nouveaux matériaux de type n et p à base d'oxyde de zinc, dopé et Co-dopé avec des atomes Eu, Al, Co, Li et N. Les effets du dopage et du Co-dopage aux sites Zn et O ont également été pris en compte. Ces études ont conduit à la création de semi-conducteurs de type n lors du dopage et du Co-dopage avec Al et Eu, tandis que le Co-dopage de Eu et Co avec Li ainsi que Al avec N ont montré un comportement de type p. Les propriétés thermoélectriques ont révélé que l'incorporation de ces atomes entraîne une réduction de la conductivité thermique, ce qui se traduit par un ZT plus élevé que celui des matériaux non dopés. En particulier, les composés issus du Co-dopage ont conduit à

une réduction significative de la conductivité thermique, améliorant considérablement leurs performances thermoélectriques. En conséquence, un facteur de mérite supérieur à l'unité a été atteint à des températures élevées, ce qui fait du Co-dopage la méthode la plus prometteuse jusqu'à présent. En comparaison avec les matériaux à base de ZnO traditionnels, cette approche a donné lieu à des performances thermoélectriques plus élevées.

Les récents résultats de cette étude se concentrent sur les alliages demi-Heusler à base de NbFeSb. L'objectif est de comprendre comment les variations de concentration en éléments de dopage affectent leurs propriétés. Plus précisément, cette section examine les propriétés de l'alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ , avec des valeurs de  $x$  allant de 0 à 1 par incréments de 0.25. L'évaluation de la stabilité structurale a révélé que la phase  $\alpha$  est la plus stable. La présence d'atomes de titane modifie significativement la structure de bande, et l'augmentation de la teneur en titane entraîne des variations notables du niveau de Fermi, induisant ainsi d'un comportement de semi-conducteur de type p. L'incorporation de Ti dans l'alliage a conduit à des valeurs élevées de ZT, principalement grâce à une conductivité électrique élevée. Malgré les inconvénients liés à la diminution du coefficient de Seebeck et à l'augmentation de la conductivité thermique, ces résultats démontrent que l'ajout de Ti à l'alliage NbFeSb représente une stratégie prometteuse pour améliorer la contribution électronique et atteindre un facteur de puissance acceptable. Suite à une analyse approfondie, il est apparu que l'incorporation de 25 % de Ti englobe une conductivité électrique et un coefficient de Seebeck élevés, accompagnés d'une faible conductivité thermique par rapport aux autres niveaux de concentrations. L'ensemble de ces propriétés conduit à une amélioration du ZT à haute température pour cette concentration spécifique. Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes pour réduire la contribution thermique de l'alliage  $\text{Nb}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeSb}$ , ce qui pourrait le rendre prometteur pour des applications thermoélectriques.

Les résultats obtenus dans cette thèse concernant les skutterudites, les alliages demi-Heusler et le ZnO dopé à l'aluminium confirment les résultats des précédentes études expérimentales, avec des différences notables. Ces différences peuvent être attribuées à la complexité de la synthèse de ces matériaux à haute température et sous haute pression.

## Conclusion Générale

La thermoélectricité est une discipline prometteuse qui trouve sa place dans le domaine des nouvelles sources d'énergie. Elle offre la possibilité de convertir la chaleur en électricité et inversement, ce qui en fait une source d'énergie durable et efficace. L'amélioration des matériaux thermoélectriques repose principalement sur l'optimisation de son facteur de mérite  $ZT$ , ce qui nécessite un facteur de puissance élevé et une faible conductivité thermique. Cependant, les interdépendances entre différentes propriétés physiques liées au  $ZT$  compliquent cette tâche. Les applications thermoélectriques connaissent une croissance et une diversification, touchant divers domaines tels que l'espace, la médecine, la récupération d'énergie thermique quotidienne et la conversion de la chaleur corporelle en électricité. Les matériaux thermoélectriques évoluent constamment grâce à des recherches actives visant à découvrir des matériaux plus prometteurs et innovants. La modification de la structure électronique et la création de défauts par le dopage, les alliages et la manipulation à l'échelle nanométrique sont largement utilisées pour améliorer le facteur de mérite  $ZT$ . L'objectif principal de cette thèse était d'entreprendre une étude théorique des propriétés thermoélectriques de différents matériaux de type n et p, en examinant l'influence du dopage, du Co-dopage, de l'alliage et du remplissage sur ces propriétés. Pour ce faire, nous avons d'abord effectué une analyse des propriétés structurales et électroniques de ces matériaux en utilisant des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que la théorie du transport semi-classique de Boltzmann, qui ont été mis en œuvre à l'aide du code Wien2k. Les matériaux étudiés comprenaient les skutterudites remplies de terres rares  $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$ , l'oxyde de zinc et l'alliage demi-Heusler  $\text{NbFeSb}$ . Les résultats obtenus sont résumés comme suit :

Le premier matériau étudié est skutterudites remplies de terres rares  $\text{TRCo}_4\text{Sb}_{12}$  (TR= Nd, Sm, Eu, Yb). Le remplissage du  $\text{CoSb}_3$  transformant le mode de conduction initialement dominé par les trous en un mode de conduction aux électrons, conduisant à un semi-conducteur dégénéré de type n. La modification de la concentration de porteurs de charge et de la masse effective contribue de manière significative à l'amélioration de la conductivité électrique ainsi qu'à

l'augmentation du coefficient de Seebeck. D'autre part, l'incorporation des atomes de terre rare dans les cages du réseau réduit la conductivité thermique en améliorant la diffusion des phonons. Toutes ces améliorations contribuent à obtenir un ZT de 0.8 pour  $\text{NdCo}_4\text{Sb}_{12}$  à 1000 K.

Le deuxième matériau est le ZnO. Afin d'améliorer ses propriétés thermoélectriques, des stratégies de dopage ou Co-dopage avec des éléments tels que Al, Li et N et d'autres atomes d'impuretés plus lourds comme Eu, Co sont considérées comme une approche prometteuse. Les effets du dopage et Co-dopage ont également été observés sur les propriétés électroniques, aboutissant à la formation de semi-conducteurs de type n et p avec une réduction des valeurs du gap. De plus, ces deux stratégies ont montré une augmentation du coefficient de seebeck tout en réduisant la conductivité électrique et thermique. Les résultats de notre étude ont révélé des valeurs favorables de ZT de 1.4, 1.3 et 0.8 à des températures élevées pour les composés  $\text{Zn}_{0.87}\text{Eu}_{0.07}\text{Li}_{0.06}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.87}\text{Co}_{0.07}\text{Li}_{0.06}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.87}\text{Eu}_{0.07}\text{Al}_{0.06}\text{O}$  et  $\text{Zn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{0.96}\text{N}_{0.04}$ , respectivement. Cela suggère leur nouveauté et leur utilité pour la génération d'énergie à haute température, pour laquelle aucune donnée précédente n'est disponible.

Dernièrement, nous avons examiné les effets de la substitution du niobium par du titane sur les propriétés thermoélectriques de l'alliage  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ . Nous avons observé un comportement non linéaire des paramètres structuraux par rapport à la loi de Vegard. La présence d'atomes de Ti a entraîné des modifications significatives dans la structure de bande, et une augmentation leur concentration a entraîné des variations du gap, ce qui a conduit à une augmentation de la concentration de porteurs de charge et de la conductivité électrique. Cependant, en raison d'une conductivité thermique élevée, la valeur du facteur de mérite ZT reste limitée, atteignant un maximum légèrement supérieur à 1 avec un dopage au titane de 25 % à 1200 K.

En fin de compte, nous aspirons à la fiabilité de ces prédictions théoriques, ce qui ouvrirait la voie à l'exploration de ces matériaux pour la fabrication de générateurs thermoélectriques. De plus, nous proposons d'entreprendre des travaux expérimentaux futurs pour valider nos résultats calculés. Grâce à une sélection méticuleuse des éléments dopants, nous avons réussi à accomplir notre objectif de trouver de nouveaux matériaux compétitifs pour les applications thermoélectriques après le Co-dopage du ZnO. Il est donc nécessaire de poursuivre l'étude des effets d'autres dopants en vue de la fabrication de générateurs thermoélectriques

transparentes. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à atteindre notre deuxième objectif qui consistait à trouver des matériaux performants sur toute la gamme de température. Les composés que nous avons étudiés se sont révélés performants uniquement à des températures élevées. Par conséquent, nous avons identifié de nouvelles perspectives pour nos recherches. Nous proposons d'orienter nos futures études vers les propriétés thermoélectriques du  $\text{Bi}_2\text{Te}_2$  et des alliages à base de Si, qui semblent prometteurs pour les basses températures. De plus, nous suggérons d'étudier les propriétés du  $\text{PbTe}$  et du  $\text{Cu}_2\text{Se}$  pour les températures intermédiaires.

## Références bibliographiques

- [1] N.M. Ravindra, B. Jariwala, A. Bañobre, A. Maske, *Thermoelectrics: Fundamentals, Materials Selection, Properties, and Performance*, Springer International Publishing, Cham, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-96341-9>.
- [2] Total Energy Monthly Data - U.S. Energy Information Administration (EIA), (n.d.). <https://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/index.php> (accessed October 11, 2023).
- [3] D. Champier, Thermoelectric generators: A review of applications, *Energy Conversion and Management*. 140 (2017) 167–181. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.070>.
- [4] H.J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7>.
- [5] D. Beretta, N. Neophytou, J.M. Hodges, M.G. Kanatzidis, D. Narducci, M. Martin-Gonzalez, M. Beekman, B. Balke, G. Cerretti, W. Tremel, A. Zevalkink, A.I. Hofmann, C. Müller, B. Dörling, M. Campoy-Quiles, M. Caironi, *Thermoelectrics: From history, a window to the future*, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 138 (2019) 100501. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.09.001>.
- [6] M.A. Zoui, S. Bentouba, J.G. Stocholm, M. Bourouis, *A Review on Thermoelectric Generators: Progress and Applications*, *Energies*. 13 (2020) 3606. <https://doi.org/10.3390/en13143606>.
- [7] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, *New and Old Concepts in Thermoelectric Materials*, *Angewandte Chemie International Edition*. 48 (2009) 8616–8639. <https://doi.org/10.1002/anie.200900598>.
- [8] G.J. Snyder, E.S. Toberer, *Complex thermoelectric materials*, *Nature Mater*. 7 (2008) 105–114. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>.
- [9] F. Tohidi, S. Ghazanfari Holagh, A. Chitsaz, *Thermoelectric Generators: A comprehensive review of characteristics and applications*, *Applied Thermal Engineering*. 201 (2022) 117793. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117793>.
- [10] D. Sivaprahasam, S. Harish, R.G. and G. Sundararajan, D. Sivaprahasam, S. Harish, R.G. and G. Sundararajan, *Automotive Waste Heat Recovery by Thermoelectric Generator Technology*, in: *Bringing Thermoelectricity into Reality*, IntechOpen, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75443>.
- [11] NASA RPS: Radioisotope Power Systems, (n.d.). <https://rps.nasa.gov/> (accessed October 11, 2023).
- [12] L. Tzounis, Chapter 9 - *Synthesis and Processing of Thermoelectric Nanomaterials, Nanocomposites, and Devices*, in: Y. Beeran Pottathara, S. Thomas, N. Kalarikkal, Y. Grohens, V. Kokol (Eds.), *Nanomaterials Synthesis*, Elsevier, 2019: pp. 295–336. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815751-0.00009-2>.
- [13] N.V. Nong, L.T. Hung, *Nanostructured Materials: Enhancing the Thermoelectric Performance*, in: *Thermoelectric Energy Conversion*, John Wiley & Sons, Ltd, 2017: pp. 15–35. <https://doi.org/10.1002/9783527698110.ch2>.

- [14] C. Uher, Chapter One - Roadmap for skutterudites: Prospective novel thermoelectrics, in: Z. Mi, H.H. Tan (Eds.), *Semiconductors and Semimetals*, Elsevier, 2022: pp. 1–5. <https://doi.org/10.1016/bs.semsem.2022.08.003>.
- [15] S.M. Kauzlarich, K.P. Devlin, C.J. Perez, 2.5 - Zintl phases for thermoelectric applications, in: R. Funahashi (Ed.), *Thermoelectric Energy Conversion*, Woodhead Publishing, 2021: pp. 157–182. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818535-3.00004-9>.
- [16] G.S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis, Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials, *MRS Bulletin*. 31 (2006) 199–205. <https://doi.org/10.1557/mrs2006.45>.
- [17] M. Wolf, R. Hinterding, A. Feldhoff, High Power Factor vs. High  $zT$ —A Review of Thermoelectric Materials for High-Temperature Application, *Entropy*. 21 (2019) 1058. <https://doi.org/10.3390/e21111058>.
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids, *The Journal of Chemical Physics*. 152 (2020) 074101. <https://doi.org/10.1063/1.5143061>.
- [19] G.K.H. Madsen, J. Carrete, M.J. Verstraete, BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients, *Computer Physics Communications*. 231 (2018) 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.05.010>.
- [20] T.J. Seebeck, Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz, *Annalen Der Physik*. 82 (1826) 253–286. <https://doi.org/10.1002/andp.18260820302>.
- [21] J.C.A. Peltier, Nouvelles expériences sur la caloricit  des courans électriques, 1834.
- [22] W. Thomson, Extrait d’une lettre de M. William Thomson   M. Liouville, *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées*. 10 (1845) 364–367.
- [23] A.F. Ioffe, L.S. Stil’bans, E.K. Jordanishvili, T.S. Stavitskaya, A. Gelbtuch, G. Vineyard, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, *Physics Today*. 12 (1959) 42. <https://doi.org/10.1063/1.3060810>.
- [24] D.P. Kramer, R. Ambrosi, M. Sarsfield, E.J. Watkinson, R. Mesalam, H. Williams, C. Barklay, T. Tinsley, S. Goodrich, T. Pierson, C. Whiting, Recent Joint Studies Related to the Development of Space Radioisotope Power Systems, *E3S Web Conf*. 16 (2017) 05002. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20171605002>.
- [25] R.L. Cataldo, G.L. Bennett, U.S. Space Radioisotope Power Systems and Applications: Past, Present and Future, (2011). <https://ntrs.nasa.gov/citations/20120000731> (accessed October 11, 2023).
- [26] D. Woerner, A Progress Report on the eMMRTG, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 1278–1283. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3998-8>.
- [27] T.C. Holgate, R. Bennett, T. Hammel, T. Caillat, S. Keyser, B. Sievers, Increasing the Efficiency of the Multi-mission Radioisotope Thermoelectric Generator, *J. Electron. Mater.* 44 (2015) 1814–1821. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3564-9>.
- [28] Z.B. Tang, Y.D. Deng, C.Q. Su, W.W. Shuai, C.J. Xie, A research on thermoelectric generator’s electrical performance under temperature mismatch conditions for automotive waste heat recovery system, *Case Studies in Thermal Engineering*. 5 (2015) 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2015.03.006>.
- [29] K. Ebrahimi, G.F. Jones, A.S. Fleischer, A review of data center cooling technology, operating conditions and the corresponding low-grade waste heat recovery opportunities, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 31 (2014) 622–638. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.007>.

- [30] D. Luo, Y. Yan, Y. Li, X. Yang, H. Chen, Exhaust channel optimization of the automobile thermoelectric generator to produce the highest net power, *Energy*. 281 (2023) 128319. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128319>.
- [31] X. Li, C. Xie, S. Quan, Y. Shi, Z. Tang, Optimization of Thermoelectric Modules' Number and Distribution Pattern in an Automotive Exhaust Thermoelectric Generator, *IEEE Access*. 7 (2019) 72143–72157. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2919689>.
- [32] Y. Wang, C. Dai, S. Wang, Theoretical analysis of a thermoelectric generator using exhaust gas of vehicles as heat source, *Applied Energy*. 112 (2013) 1171–1180. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.01.018>.
- [33] I.-S. Suh, H. Cho, M. Lee, Feasibility study on thermoelectric device to energy storage system of an electric vehicle, *Energy*. 76 (2014) 436–444. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.08.040>.
- [34] S. Shoeibi, H. Kargarsharifabad, M. Sadi, A. Arabkoohsar, S.A.A. Mirjalily, A review on using thermoelectric cooling, heating, and electricity generators in solar energy applications, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 52 (2022) 102105. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102105>.
- [35] Z. Sun, D. Luo, R. Wang, Y. Li, Y. Yan, Z. Cheng, J. Chen, Evaluation of energy recovery potential of solar thermoelectric generators using a three-dimensional transient numerical model, *Energy*. 256 (2022) 124667. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124667>.
- [36] A. Faddouli, H. Labrim, S. Fadili, A. Habchi, B. Hartiti, M. Benaissa, M. Hajji, H. EZ-Zahraouy, E. Ntsoenzok, A. Benyoussef, Numerical analysis and performance investigation of new hybrid system integrating concentrated solar flat plate collector with a thermoelectric generator system, *Renewable Energy*. 147 (2020) 2077–2090. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.130>.
- [37] S. Shittu, G. Li, Y.G. Akhlaghi, X. Ma, X. Zhao, E. Ayodele, Advancements in thermoelectric generators for enhanced hybrid photovoltaic system performance, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 109 (2019) 24–54. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.023>.
- [38] A. Abdo, S. Ookawara, M. Ahmed, Performance evaluation of a new design of concentrator photovoltaic and solar thermoelectric generator hybrid system, *Energy Conversion and Management*. 195 (2019) 1382–1401. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.04.093>.
- [39] A. Mohammadnia, A. Rezania, B.M. Ziapour, F. Sedaghati, L. Rosendahl, Hybrid energy harvesting system to maximize power generation from solar energy, *Energy Conversion and Management*. 205 (2020) 112352. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112352>.
- [40] M. Gharzi, A.M. Kermani, H. Tash Shamsabadi, Experimental investigation of a parabolic trough collector-thermoelectric generator (PTC-TEG) hybrid solar system with a pressurized heat transfer fluid, *Renewable Energy*. 202 (2023) 270–279. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.11.110>.
- [41] L. Francioso, C.D. Pascali, Thermoelectric Energy Harvesting for Powering Wearable Electronics, in: *Thermoelectric Energy Conversion*, John Wiley & Sons, Ltd, 2017: pp. 205–232. <https://doi.org/10.1002/9783527698110.ch10>.
- [42] S. Zhu, Z. Fan, B. Feng, R. Shi, Z. Jiang, Y. Peng, J. Gao, L. Miao, K. Koumoto, Review on Wearable Thermoelectric Generators: From Devices to Applications, *Energies*. 15 (2022) 3375. <https://doi.org/10.3390/en15093375>.

- [43] Y. Wang, Y. Shi, D. Mei, Z. Chen, Wearable thermoelectric generator for harvesting heat on the curved human wrist, *Applied Energy*. 205 (2017) 710–719. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.117>.
- [44] E. Liu, A. Negm, M.M.R. Howlader, Thermoelectric generation via tellurene for wearable applications: recent advances, research challenges, and future perspectives, *Materials Today Energy*. 20 (2021) 100625. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100625>.
- [45] M. Sattar, W.-H. Yeo, Recent Advances in Materials for Wearable Thermoelectric Generators and Biosensing Devices, *Materials*. 15 (2022) 4315. <https://doi.org/10.3390/ma15124315>.
- [46] Y. Du, K. Cai, S. Chen, H. Wang, S.Z. Shen, R. Donelson, T. Lin, Thermoelectric Fabrics: Toward Power Generating Clothing, *Sci Rep*. 5 (2015) 6411. <https://doi.org/10.1038/srep06411>.
- [47] V. Leonov, R.J.M. Vullers, Wearable electronics self-powered by using human body heat: The state of the art and the perspective, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 1 (2009) 062701. <https://doi.org/10.1063/1.3255465>.
- [48] V. Leonov, T. Torfs, C. Van Hoof, R.J. Vullers, Smart wireless sensors integrated in clothing: an electrocardiography system in a shirt powered using human body heat, *Sensors & Transducers*. 107 (2009) 165.
- [49] M.N. Hasan, N. Nayan, M. Nafea, A.G.A. Muthalif, M.S. Mohamed Ali, Novel structural design of wearable thermoelectric generator with vertically oriented thermoelements, *Energy*. 259 (2022) 125032. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125032>.
- [50] I. Petsagkourakis, N. Kim, K. Tybrandt, I. Zozoulenko, X. Crispin, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Chemical Synthesis, Transport Properties, and Thermoelectric Devices, *Advanced Electronic Materials*. 5 (2019) 1800918. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800918>.
- [51] B. Hu, X.-L. Shi, J. Zou, Z.-G. Chen, Thermoelectrics for medical applications: Progress, challenges, and perspectives, *Chemical Engineering Journal*. 437 (2022) 135268. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135268>.
- [52] N.H. Cox, P. Dyson, Wound healing on the lower leg after radiotherapy or cryotherapy of Bowen's disease and other malignant skin lesions, *Br J Dermatol*. 133 (1995) 60–65. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2133.1995.tb02493.x>.
- [53] M. Kapıdere, R. Ahıska, İ. Güler, A New Microcontroller-Based Human Brain Hypothermia System, *J Med Syst*. 29 (2005) 501–512. <https://doi.org/10.1007/s10916-005-6107-2>.
- [54] M. Fujii, H. Fujioka, T. Oku, N. Tanaka, H. Imoto, Y. Maruta, S. Nomura, K. Kajiwara, T. Saito, T. Yamakawa, T. Yamakawa, M. Suzuki, Application of Focal Cerebral Cooling for the Treatment of Intractable Epilepsy, *Neurologia Medico-Chirurgica*. 50 (2010) 839–844. <https://doi.org/10.2176/nmc.50.839>.
- [55] N.F. Güler, R. Ahıska, Design and testing of a microprocessor-controlled portable thermoelectric medical cooling kit, *Applied Thermal Engineering*. 22 (2002) 1271–1276. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00039-X).
- [56] T.A. Ismailov, O.V. Yevdulov, I.Sh. Mispakhov, A.P. Adamov, A Thermoelectric Refrigerator for Short-Term Storage and Transportation of Biological Materials, *Biomed Eng*. 54 (2020) 240–243. <https://doi.org/10.1007/s10527-020-10012-8>.

- [57] Y. Dobrovolsky, L. Pidkamin, V. Kuzenko, Thermostabilized photodiode for monitoring radiation of medical lasers, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. (2015) 443–447.
- [58] Anatyshuk, G.V. Knyshov, O.A. Krykunov, R.R. Kobylansky, V.A. Tyumentsev, I.A. Moskalyk, Thermoelectric Device «ALTEC-7012» for Human Head Cooling, *Sci. innov.* 12 (2016) 52–58. <https://doi.org/10.15407/scine12.05.052>.
- [59] R. Ahiska, A.H. Yavuz, M. Kaymaz, İ. Güler, Control of a Thermoelectric Brain Cooler by Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System, *Instrumentation Science & Technology*. 36 (2008) 636–655. <https://doi.org/10.1080/10739140802451287>.
- [60] L.I. Anatyshuk, N.V. Pasechnikova, V.O. Naumenko, O.S. Zadorozhnyi, S.L. Danyliuk, M.V. Havryliuk, V.A. Tyumentsev, R.R. Kobylanskyi, Thermoelectric device for contact cooling of the human eye, *Physics and Chemistry of Solid State*. 21 (2020) 140–145. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.140-145>.
- [61] V. Leonov, R.J.M. Vullers, Wearable Thermoelectric Generators for Body-Powered Devices, *J. Electron. Mater.* 38 (2009) 1491–1498. <https://doi.org/10.1007/s11664-008-0638-6>.
- [62] P.M. Kumar, V. Jagadeesh Babu, A. Subramanian, A. Bandla, N. Thakor, S. Ramakrishna, H. Wei, The Design of a Thermoelectric Generator and Its Medical Applications, *Designs*. 3 (2019) 22. <https://doi.org/10.3390/designs3020022>.
- [63] N. Putra, Ardiyansyah, W. Sukyono, D. Johansen, F.N. Iskandar, The characterization of a cascade thermoelectric cooler in a cryosurgery device, *Cryogenics*. 50 (2010) 759–764. <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2010.10.002>.
- [64] S. Wiriyasart, C. Hommalee, P. Naphon, Thermal cooling enhancement of dual processors computer with thermoelectric air cooler module, *Case Studies in Thermal Engineering*. 14 (2019) 100445. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2019.100445>.
- [65] S. Al-Shehri, H.H. Saber, Experimental investigation of using thermoelectric cooling for computer chips, *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*. 32 (2020) 321–329. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2019.03.009>.
- [66] W. Zhang, L. Shen, Y. Yang, H. Chen, Thermal management for a micro semiconductor laser based on thermoelectric cooling, *Applied Thermal Engineering*. 90 (2015) 664–673. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.07.027>.
- [67] H.J. Goldsmid, Review of Thermoelectric Materials, in: H.J. Goldsmid (Ed.), *Introduction to Thermoelectricity*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016: pp. 153–195. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7_9).
- [68] Md.N. Hasan, H. Wahid, N. Nayan, M.S. Mohamed Ali, Inorganic thermoelectric materials: A review, *International Journal of Energy Research*. 44 (2020) 6170–6222. <https://doi.org/10.1002/er.5313>.
- [69] C. Gayner, K. K.Karab, Recent advances in thermoelectric materials, *Progress in Materials Science*. 83 (2016) 330–382. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.07.002>.
- [70] J. Wei, L. Yang, Z. Ma, P. Song, M. Zhang, J. Ma, F. Yang, X. Wang, Review of current high-ZT thermoelectric materials, *J Mater Sci*. 55 (2020) 12642–12704. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04949-0>.
- [71] H.J. Goldsmid, The Improvement of a Specific Material—Bismuth Telluride, in: H.J. Goldsmid (Ed.), *Introduction to Thermoelectricity*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016: pp. 85–107. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7_6).

- [72] F.-H. Lin, C.-J. Liu, Reaction mechanism of room-temperature synthesized n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and high thermoelectric performance p-(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te using nanosized precursor methods: A novel and energy-efficient production method, *Ceramics International*. 49 (2023) 26077–26083. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.162>.
- [73] S. Wang, W. Xie, H. Li, X. Tang, High performance n-type (Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub> for low temperature thermoelectric generator, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 335404. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/33/335404>.
- [74] B. Cao, J. Jian, B. Ge, S. Li, H. Wang, J. Liu, H. Zhao, Improved thermoelectric performance in p-type Bi<sub>0.48</sub>Sb<sub>1.52</sub>Te<sub>3</sub> bulk material by adding MnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> \*, *Chinese Phys. B*. 26 (2017) 017202. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/1/017202>.
- [75] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys, *Science*. 320 (2008) 634–638. <https://doi.org/10.1126/science.1156446>.
- [76] N.M. Ravindra, B. Jariwala, A. Bañobre, A. Maske, Thermoelectric Properties of Silicon-Germanium Alloys, in: N.M. Ravindra, B. Jariwala, A. Bañobre, A. Maske (Eds.), *Thermoelectrics: Fundamentals, Materials Selection, Properties, and Performance*, Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 49–67. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-96341-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-96341-9_4).
- [77] L. Ji, 3 - Metal oxide-based thermoelectric materials, in: Y. Wu (Ed.), *Metal Oxides in Energy Technologies*, Elsevier, 2018: pp. 49–72. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811167-3.00003-1>.
- [78] A. Nag, V. Shubha, Oxide Thermoelectric Materials: A Structure–Property Relationship, *J. Electron. Mater.* 43 (2014) 962–977. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3024-6>.
- [79] S. Nakajima, The crystal structure of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–xSex, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 24 (1963) 479–485. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90207-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90207-5).
- [80] J.R. Drabble, C.H.L. Goodman, Chemical bonding in bismuth telluride, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 5 (1958) 142–144. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90139-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90139-2).
- [81] H. Choi, K. Jeong, J. Chae, H. Park, J. Baeck, T.H. Kim, J.Y. Song, J. Park, K.-H. Jeong, M.-H. Cho, Enhancement in thermoelectric properties of Te-embedded Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> by preferential phonon scattering in heterostructure interface, *Nano Energy*. 47 (2018) 374–384. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.009>.
- [82] H.Y. Lv, H.J. Liu, J. Shi, X.F. Tang, C. Uher, Optimized thermoelectric performance of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanowires, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 6831–6838. <https://doi.org/10.1039/C3TA10804J>.
- [83] S.I. Kim, K.H. Lee, H.A. Mun, H.S. Kim, S.W. Hwang, J.W. Roh, D.J. Yang, W.H. Shin, X.S. Li, Y.H. Lee, G.J. Snyder, S.W. Kim, Thermoelectrics. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics, *Science*. 348 (2015) 109–114. <https://doi.org/10.1126/science.aaa4166>.
- [84] K. Imasato, S. Ohno, S.D. Kang, G.J. Snyder, Improving the thermoelectric performance in Mg<sub>3+x</sub>Sb<sub>1.5</sub>Bi<sub>0.49</sub>Te<sub>0.01</sub> by reducing excess Mg, *APL Materials*. 6 (2018) 016106. <https://doi.org/10.1063/1.5011379>.
- [85] H.J. Goldsmid, Minimising the Thermal Conductivity, in: H.J. Goldsmid (Ed.), *Introduction to Thermoelectricity*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016: pp. 67–84. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7_5).

- [86] A. P. Gonçalves, E.B. Lopes, E. Alves, N.P. Barradas, N. Franco, O. Rouleau, C. Godart, New Approaches to Thermoelectric Materials, in: V. Zlatić, A.C. Hewson (Eds.), *Properties and Applications of Thermoelectric Materials*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2009: pp. 51–67. [https://doi.org/10.1007/978-90-481-2892-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-90-481-2892-1_3).
- [87] C. Godart, A. P. Gonçalves, E.B. Lopes, B. Villeroy, Role of Structures on Thermal Conductivity in Thermoelectric Materials, in: V. Zlatić, A.C. Hewson (Eds.), *Properties and Applications of Thermoelectric Materials*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2009: pp. 19–49. [https://doi.org/10.1007/978-90-481-2892-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-90-481-2892-1_2).
- [88] N.M. Ravindra, B. Jariwala, A. Bañobre, A. Maske, Material Candidates and Structures II: Skutterudites, Zintl Phase, and Clathrates, in: N.M. Ravindra, B. Jariwala, A. Bañobre, A. Maske (Eds.), *Thermoelectrics: Fundamentals, Materials Selection, Properties, and Performance*, Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 91–112. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-96341-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-96341-9_6).
- [89] C. Uher, 2.2 - Thermoelectric properties of skutterudites, in: R. Funahashi (Ed.), *Thermoelectric Energy Conversion*, Woodhead Publishing, 2021: pp. 69–123. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818535-3.00013-X>.
- [90] W. Haidinger, *Handbuch der bestimmenden Mineralogie*, Bei Braumuller and Seidel, 1845.
- [91] I. Oftedal, XXXIII. Die Kristallstruktur von Skutterudit und Speiskobalt-Chloanthit., *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 66 (1928) 517–546. <https://doi.org/10.1524/zkri.1928.66.1.517>.
- [92] B.C. Sales, Filled Skutterudites, in: K.A. Gschneidner, J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, 2003: pp. 1–34. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(02\)33001-0](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(02)33001-0).
- [93] C. Uher, Chapter Two - Skutterudites: Prospective novel thermoelectrics, in: Z. Mi, H.H. Tan (Eds.), *Semiconductors and Semimetals*, Elsevier, 2022: pp. 7–131. <https://doi.org/10.1016/bs.semsem.2022.08.004>.
- [94] C. Uher, Chapter 5 Skutterudites: Prospective novel thermoelectrics, in: T.M. Tritt (Ed.), *Semiconductors and Semimetals*, Elsevier, 2001: pp. 139–253. [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(01\)80151-4](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(01)80151-4).
- [95] W. Jeitschko, D. Braun, LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> with filled CoAs<sub>3</sub>-type structure and isotypic lanthanoid–transition metal polyphosphides, *Acta Crystallographica Section B*. 33 (1977) 3401–3406. <https://doi.org/10.1107/S056774087701108X>.
- [96] M.K. Jacobsen, W. Liu, B. Li, Enhancement of thermoelectric performance with pressure in Ce<sub>0.8</sub>Fe<sub>3</sub>CoSb<sub>12.1</sub>, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 75 (2014) 1017–1023. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.04.012>.
- [97] R. Carlini, C. Fanciulli, P. Boulet, M. Record, V. Romaka, P. Rogl, Skutterudites for Thermoelectric Applications, *Alloys and Intermetallic Compounds: From Modeling to Engineering*. (2017) 324.
- [98] X. Shi, W. Zhang, L.D. Chen, J. Yang, Filling Fraction Limit for Intrinsic Voids in Crystals: Doping in Skutterudites, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 185503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.185503>.
- [99] Z.G. Mei, W. Zhang, L.D. Chen, J. Yang, Filling fraction limits for rare-earth atoms in CoSb<sub>3</sub>: An ab initio approach, *Phys. Rev. B*. 74 (2006) 153202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.153202>.

- [100] Z. Liu, X. Meng, D. Qin, B. Cui, H. Wu, Y. Zhang, S.J. Pennycook, W. Cai, J. Sui, New insights into the role of dislocation engineering in N-type filled skutterudite CoSb<sub>3</sub>, *J. Mater. Chem. C*. 7 (2019) 13622–13631. <https://doi.org/10.1039/C9TC03839F>.
- [101] W. Zhao, P. Wei, Q. Zhang, C. Dong, L. Liu, X. Tang, Enhanced Thermoelectric Performance in Barium and Indium Double-Filled Skutterudite Bulk Materials via Orbital Hybridization Induced by Indium Filler, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3713–3720. <https://doi.org/10.1021/ja8089334>.
- [102] X. Shi, J. Yang, J.R. Salvador, M. Chi, J.Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, L. Chen, Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7837–7846. <https://doi.org/10.1021/ja111199y>.
- [103] O.M. Løvvik, Ø. Prytz, Density-functional band-structure calculations for La-, Y-, and Sc-filled CoP<sub>3</sub>-based skutterudite structures, *Phys. Rev. B*. 70 (2004) 195119. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.195119>.
- [104] Ö.C. Yelgel, S. Ballikaya, Theoretical and experimental evaluation of thermoelectric performance of alkaline earth filled skutterudite compounds, *Journal of Solid State Chemistry*. 284 (2020) 121201. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121201>.
- [105] P. Zhao, H. Sun, F. Yu, B. Wang, H. Zhao, D. Wang, D. Yu, Y. Tian, B. Xu, Thermoelectric performance of p-type CaxFe<sub>1.3</sub>Co<sub>2.7</sub>Sb<sub>12</sub> skutterudites from high pressure synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*. 851 (2021) 156928. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156928>.
- [106] J. Gainza, F. Serrano-Sánchez, J. Prado-Gonjal, N.M. Nemes, N. Biskup, O.J. Dura, J.L. Martínez, F. Fauth, J.A. Alonso, Substantial thermal conductivity reduction in mischmetal skutterudites MmxCo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> prepared under high-pressure conditions, due to uneven distribution of the rare-earth elements, *J. Mater. Chem. C*. 7 (2019) 4124–4131. <https://doi.org/10.1039/C8TC06461J>.
- [107] S. Zhang, S. Xu, H. Gao, Q. Lu, T. Lin, P. He, H. Geng, Characterization of multiple-filled skutterudites with high thermoelectric performance, *Journal of Alloys and Compounds*. 814 (2020) 152272. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152272>.
- [108] J. Jiang, R. Zhang, C. Yang, Y. Niu, T. Zhou, Y. Pan, C. Wang, Enhanced thermoelectric performance in GaxCo<sub>4</sub>Sb<sub>12.3-y</sub>Tey skutterudites via suppressing bipolar effects for commercial application, *Journal of Materiomics*. 6 (2020) 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.02.005>.
- [109] G. Rogl, S. Ghosh, O. Renk, K. Yubuta, A. Grytsiv, E. Schafner, M. Zehetbauer, R.C. Mallik, E. Bauer, P. Rogl, Influence of shear strain on HPT-processed n-type skutterudites yielding ZT=2.1, *Journal of Alloys and Compounds*. 855 (2021) 157409. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157409>.
- [110] Y. Li, P. Qiu, H. Duan, J. Chen, G.J. Snyder, X. Shi, B.B. Iversen, L. Chen, Enhanced thermoelectric performance in rare-earth filled-skutterudites, *J. Mater. Chem. C*. 4 (2016) 4374–4379. <https://doi.org/10.1039/C6TC01000H>.
- [111] M. Benyahia, V. Ohorodniichuk, E. Leroy, A. Dauscher, B. Lenoir, E. Alleno, High thermoelectric figure of merit in mesostructured In<sub>0.25</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> n-type skutterudite, *Journal of Alloys and Compounds*. 735 (2018) 1096–1104. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.195>.
- [112] Z. Zhou, M.T. Agne, Q. Zhang, S. Wan, Q. Song, Q. Xu, X. Lu, S. Gu, Y. Fan, W. Jiang, G.J. Snyder, L. Wang, Microstructure and composition engineering Yb single-filled CoSb<sub>3</sub>

- for high thermoelectric and mechanical performances, *Journal of Materiomics*. 5 (2019) 702–710. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.04.008>.
- [113] T. Chaki, A. Shankar, P.K. Mandal, A first principle study of structural, opto-electronic and thermoelectric properties of Sm filled skutterudite SmRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, *Computational Condensed Matter*. 26 (2021) e00535. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00535>.
- [114] S. Wang, J. Yang, L. Wu, P. Wei, W. Zhang, J. Yang, On Intensifying Carrier Impurity Scattering to Enhance Thermoelectric Performance in Cr-Doped CeCo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, *Advanced Functional Materials*. 25 (2015) 6660–6670. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502782>.
- [115] Y. Lei, L. Ma, R. Zheng, Y. Li, R. Wan, W. Chen, H. Zhou, W. Gao, Thermoelectric performance of skutterudite Ni<sub>x</sub>Co<sub>4-x</sub>Sb<sub>12</sub> rapidly synthesized by microwave heating, *J Mater Sci: Mater Electron*. 30 (2019) 5929–5935. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00892-2>.
- [116] P.F. Qiu, R.H. Liu, J. Yang, X. Shi, X.Y. Huang, W. Zhang, L.D. Chen, J. Yang, D.J. Singh, Thermoelectric properties of Ni-doped CeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> skutterudites, *J. Appl. Phys.* 111 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.3677971>.
- [117] N. Limbu, M. Ram, H. Joshi, A. Saxena, S. Bin Omran, R. Khenata, A. Shankar, Enhanced electronic and thermoelectric properties of p-type doped filled skutterudites RFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (R=Pr, Nd), *Journal of Applied Physics*. 128 (2020) 145104. <https://doi.org/10.1063/5.0019797>.
- [118] B. Wang, W. Yi, C. Wang, H. Jin, J. Li, A Novel Electronegative Guest-Filled Skutterudite-Based Thermoelectric Generator with an Efficiency of 6.0%, *Advanced Energy and Sustainability Research*. 3 (2022) 2200052. <https://doi.org/10.1002/aesr.202200052>.
- [119] X. Shi, S. Bai, L. Xi, J. Yang, W. Zhang, L. Chen, J. Yang, Realization of high thermoelectric performance in n-type partially filled skutterudites, *Journal of Materials Research*. 26 (2011) 1745–1754. <https://doi.org/10.1557/jmr.2011.84>.
- [120] G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl, N. Peranio, E. Bauer, M. Zehetbauer, O. Eibl, n-Type skutterudites (R,Ba,Yb)<sub>y</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (R=Sr, La, Mm, DD, SrMm, SrDD) approaching ZT<sub>~</sub>2.0, *Acta Materialia*. 63 (2014) 30–43. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.039>.
- [121] G. Rogl, A. Grytsiv, K. Yubuta, S. Puchegger, E. Bauer, C. Raju, R.C. Mallik, P. Rogl, In-doped multifilled n-type skutterudites with ZT=1.8, *Acta Materialia*. 95 (2015) 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.05.024>.
- [122] D.E. Palin, H.M. Powell, 163. The structure of molecular compounds. Part VI. The β-type clathrate compounds of quinol, *J. Chem. Soc.* (1948) 815–821. <https://doi.org/10.1039/JR9480000815>.
- [123] H.M. Powell, 15. The structure of molecular compounds. Part IV. Clathrate compounds, *J. Chem. Soc.* (1948) 61–73. <https://doi.org/10.1039/JR9480000061>.
- [124] D.M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, CRC Press, 2018.
- [125] M.C. Schäfer, S. Bobev, New Type-I and Type-II Clathrates in the Systems Cs–Na–Ga–Si, Rb–Na–Ga–Si, and Rb–Na–Zn–Si, *Inorganics*. 2 (2014) 79–95. <https://doi.org/10.3390/inorganics2010079>.
- [126] U. Ranieri, M.M. Koza, W.F. Kuhs, S. Klotz, A. Falenty, P. Gillet, L.E. Bove, Fast methane diffusion at the interface of two clathrate structures, *Nat Commun*. 8 (2017) 1076. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01167-2>.
- [127] K. Rajput, S. Vitta, Thermoelectric properties of rare earth containing type-I Clathrate compound, Dy<sub>8</sub>Al<sub>16</sub>Si<sub>30</sub>, *J Mater Sci: Mater Electron*. 27 (2016) 10303–10308. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5113-1>.

- [128] B. Liu, H. Ma, D. Huo, H. Liu, B. Liu, J. Chen, X. Jia, Thermoelectric properties of In-substituted Ge-based clathrates prepared by HPHT, *Journal of Materiomics*. 4 (2018) 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.11.001>.
- [129] A. Saramat, G. Svensson, A.E.C. Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S.G.K. Williams, D.M. Rowe, J.D. Bryan, G.D. Stucky, Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>, *Journal of Applied Physics*. 99 (2006) 023708. <https://doi.org/10.1063/1.2163979>.
- [130] L.-H. Wang, L.-S. Chang, Thermoelectric properties of p-type Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> type-I clathrate compounds prepared by the vertical Bridgman method, *Journal of Alloys and Compounds*. 722 (2017) 644–650. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.110>.
- [131] Y.-H. Hou, L.-S. Chang, Optimization on the figure-of-merit of P-type Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> Type-I clathrate grown via the Bridgman method by fine tuning Ga/Ge ratio, *Journal of Alloys and Compounds*. 736 (2018) 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.059>.
- [132] B. Sun, X. Jia, J. Zhao, Y. Li, H. Liu, H. Ma, Effects of Pressure on the Microstructure and Simultaneous Optimization of the Electrical and Thermal Transport Properties of Yb<sub>0.5</sub>Ba<sub>7.5</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 3323–3328. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00061>.
- [133] M. Baitinger, H.D. Nguyen, C. Candolfi, I. Antonyshyn, K. Meier-Kirchner, I. Veremchuk, V. Razinkov, M. Havryluk, R. Cardoso-Gil, U. Burkhardt, B. Böhme, L. Anatyshuk, Y. Grin, Thermoelectric characterization of the clathrate-I solid solution Ba<sub>8-δ</sub>AuxGe<sub>46-x</sub>, *Applied Physics Letters*. 119 (2021) 063902. <https://doi.org/10.1063/5.0059166>.
- [134] V.L. Kuznetsov, L.A. Kuznetsova, A.E. Kaliazin, D.M. Rowe, Preparation and thermoelectric properties of A<sub>8</sub>IIB<sub>16</sub>IIIB<sub>30</sub>IV clathrate compounds, *Journal of Applied Physics*. 87 (2000) 7871–7875. <https://doi.org/10.1063/1.373469>.
- [135] I. Fujita, K. Kishimoto, M. Sato, H. Anno, T. Koyanagi, Thermoelectric properties of sintered clathrate compounds Sr<sub>8</sub>GaxGe<sub>46-x</sub> with various carrier concentrations, *Journal of Applied Physics*. 99 (2006) 093707. <https://doi.org/10.1063/1.2194187>.
- [136] S. Deng, X. Tang, P. Li, Q. Zhang, High temperature thermoelectric transport properties of p-type Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Al<sub>x</sub>Ge<sub>30-x</sub> type-I clathrates with high performance, *Journal of Applied Physics*. 103 (2008) 073503. <https://doi.org/10.1063/1.2902504>.
- [137] E.S. Toberer, M. Christensen, B.B. Iversen, G.J. Snyder, High temperature thermoelectric efficiency in Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>, *Phys. Rev. B*. 77 (2008) 075203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.075203>.
- [138] H. Anno, M. Hokazono, R. Shirataki, Y. Nagami, Crystallographic, Thermoelectric, and Mechanical Properties of Polycrystalline Ba<sub>8</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>46-x</sub>Clathrates, *J. Electron. Mater.* 42 (2013) 2326–2336. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2418-6>.
- [139] J.-W.G. Bos, 2.3 - Recent developments in half-Heusler thermoelectric materials, in: R. Funahashi (Ed.), *Thermoelectric Energy Conversion*, Woodhead Publishing, 2021: pp. 125–142. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818535-3.00014-1>.
- [140] H. Zhang, Y. Wang, K. Dahal, J. Mao, L. Huang, Q. Zhang, Z. Ren, Thermoelectric properties of n-type half-Heusler compounds (Hf<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>)<sub>1-x</sub>NbxNiSn, *Acta Materialia*. 113 (2016) 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.039>.
- [141] S. Chen, Z. Ren, Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications, *Materials Today*. 16 (2013) 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.09.015>.

- [142] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, (1903).
- [143] F. Heusler, E. Haupt, *Magnetisch-Chemische Studien [German]*, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5 (1903) 220–223.
- [144] S. Tavares, K. Yang, M.A. Meyers, Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects, *Progress in Materials Science.* 132 (2023) 101017. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101017>.
- [145] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Progress in Solid State Chemistry.* 39 (2011) 1–50. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>.
- [146] S. Tavares, K. Yang, M.A. Meyers, Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects, *Progress in Materials Science.* 132 (2023) 101017. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101017>.
- [147] T. Graf, J. Winterlik, L. MÜchler, G.H. Fecher, C. Felser, S.S.P. Parkin, Chapter One - Magnetic Heusler Compounds, in: K.H.J. Buschow (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials*, Elsevier, 2013: pp. 1–75. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59593-5.00001-5>.
- [148] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, C. Felser, Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications, *Semicond. Sci. Technol.* 27 (2012) 063001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/6/063001>.
- [149] P. Webster, K. Ziebeck, *Landolt-Börnstein—Group III Condensed Matter vol 19C*, (1988).
- [150] C. Godart, A. P. Gonçalves, E.B. Lopes, B. Villeroy, Role of Structures on Thermal Conductivity in Thermoelectric Materials, in: V. Zlatić, A.C. Hewson (Eds.), *Properties and Applications of Thermoelectric Materials*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2009: pp. 19–49. [https://doi.org/10.1007/978-90-481-2892-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-90-481-2892-1_2).
- [151] G.J. Poon, Chapter 2 Electronic and thermoelectric properties of Half-Heusler alloys, in: T.M. Tritt (Ed.), *Semiconductors and Semimetals*, Elsevier, 2001: pp. 37–75. [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(01\)80136-8](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(01)80136-8).
- [152] N. Shutoh, S. Sakurada, Thermoelectric properties of the  $\text{TiX}(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{1-x}\text{NiSn}$  half-Heusler compounds, *Journal of Alloys and Compounds.* 389 (2005) 204–208. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.05.078>.
- [153] K. Chen, C. Nuttall, E. Stefanaki, K. Placha, R. Tuley, K. Simpson, J.-W.G. Bos, M.J. Reece, Fast synthesis of n-type half-Heusler  $\text{TiNiSn}$  thermoelectric material, *Scripta Materialia.* 191 (2021) 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.09.010>.
- [154] N.S. Chauhan, S. Bathula, A. Vishwakarma, R. Bhardwaj, K.K. Johari, B. Gahtori, M. Saravanan, A. Dhar, Compositional tuning of  $\text{ZrNiSn}$  half-Heusler alloys: Thermoelectric characteristics and performance analysis, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 123 (2018) 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.07.012>.
- [155] R. Akram, Y. Yan, M. Hussain, X. She, X. Tang, Thermoelectric properties of phase separated Ti substituted  $\text{Zr}_{0.75}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$  half-Heuslers, *Progress in Natural Science: Materials International.* 30 (2020) 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.12.007>.
- [156] E. Rausch, M.V. Castegnaro, F. Bernardi, M.C. Martins Alves, J. Morais, B. Balke, Short and long range order of Half-Heusler phases in  $(\text{Ti,Zr,Hf})\text{CoSb}$  thermoelectric compounds, *Acta Materialia.* 115 (2016) 308–313. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.041>.
- [157] X. Yan, W. Liu, H. Wang, S. Chen, J. Shiomi, K. Esfarjani, H. Wang, D. Wang, G. Chen, Z. Ren, Stronger phonon scattering by larger differences in atomic mass and size in p-type

- half-Heuslers  $\text{Hf}_{1-x}\text{TixCoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ , *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7543–7548. <https://doi.org/10.1039/C2EE21554C>.
- [158] A. Kumar, K.M. Chaturvedi, S. Bano, B. Govind, D.K. Misra, Enhanced thermoelectric performance of p-type  $\text{ZrCoSb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$  via Tellurium doping, *Materials Chemistry and Physics*. 258 (2021) 123915. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123915>.
- [159] N. Farahi, C. Stiewe, D.Y.N. Truong, Y. Shi, S. Salamon, J. Landers, B. Eggert, H. Wende, J. De Boor, H. Kleinke, E. Müller, Effects of Ta Substitution on the Microstructure and Transport Properties of Hf-Doped  $\text{NbFeSb}$  Half-Heusler Thermoelectric Materials, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 8244–8252. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01711>.
- [160] M.A.A. Mohamed, E.M.M. Ibrahim, N.P. Rodriguez, S. Hampel, B. Büchner, G. Schierning, K. Nielsch, R. He, Tuning of the electronic and phononic properties of  $\text{NbFeSb}$  half-Heusler compound by Sn/Hf co-doping, *Acta Materialia*. 196 (2020) 669–676. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.07.028>.
- [161] G.A. Naydenov, P.J. Hasnip, V.K. Lazarov, M.I.J. Probert, Huge power factor in p-type half-Heusler alloys  $\text{NbFeSb}$  and  $\text{TaFeSb}$ , *J. Phys. Mater.* 2 (2019) 035002. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab16fb>.
- [162] F. Serrano-Sánchez, T. Luo, J. Yu, W. Xie, C. Le, G. Auffermann, A. Weidenkaff, T. Zhu, X. Zhao, J.A. Alonso, B. Gault, C. Felser, C. Fu, Thermoelectric properties of n-type half-Heusler  $\text{NbCoSn}$  with heavy-element Pt substitution, *J. Mater. Chem. A*. 8 (2020) 14822–14828. <https://doi.org/10.1039/D0TA04644B>.
- [163] C. Fu, T. Zhu, Y. Liu, H. Xie, X. Zhao, Band engineering of high performance p-type  $\text{FeNbSb}$  based half-Heusler thermoelectric materials for figure of merit  $zT > 1$ , *Energy Environ. Sci.* 8 (2014) 216–220. <https://doi.org/10.1039/C4EE03042G>.
- [164] C. Fu, S. Bai, Y. Liu, Y. Tang, L. Chen, X. Zhao, T. Zhu, Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials, *Nat Commun.* 6 (2015) 8144. <https://doi.org/10.1038/ncomms9144>.
- [165] W. Li, G. Yang, J. Zhang, Optimization of the thermoelectric properties of  $\text{FeNbSb}$ -based half-Heusler materials, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2016) 195601. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/19/195601>.
- [166] P. Jood, R.J. Mehta, Y. Zhang, T. Borca-Tasciuc, S.X. Dou, D.J. Singh, G. Ramanath, Heavy element doping for enhancing thermoelectric properties of nanostructured zinc oxide, *RSC Adv.* 4 (2014) 6363–6368. <https://doi.org/10.1039/C3RA46813E>.
- [167] P. Jood, R.J. Mehta, Y. Zhang, G. Peleckis, X. Wang, R.W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, S.X. Dou, G. Ramanath, Al-Doped Zinc Oxide Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Properties, *Nano Lett.* 11 (2011) 4337–4342. <https://doi.org/10.1021/nl202439h>.
- [168] M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, H. Arai, High-temperature thermoelectric properties of  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$ , *Journal of Applied Physics*. 79 (1998) 1816. <https://doi.org/10.1063/1.360976>.
- [169] H. Colder, E. Guilmeau, C. Harnois, S. Marinell, R. Retoux, E. Savary, Preparation of Ni-doped  $\text{ZnO}$  ceramics for thermoelectric applications, *Journal of the European Ceramic Society*. 31 (2011) 2957–2963. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.006>.
- [170] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai, Thermoelectric properties of Al-doped  $\text{ZnO}$  as a promising oxidematerial for high-temperature thermoelectric conversion, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 85–90. <https://doi.org/10.1039/A602506D>.

- [171] C. Wang, Y. Wang, G. Zhang, C. Peng, Electronic Structure and Thermoelectric Properties of ZnO Single-Walled Nanotubes and Nanowires, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 21037–21042. <https://doi.org/10.1021/jp403827n>.
- [172] Z.-H. Wu, H.-Q. Xie, Y.-B. Zhai, Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured ZnO by nanojunction effect, *Applied Physics Letters*. 103 (2013) 243901. <https://doi.org/10.1063/1.4842035>.
- [173] M. Ohtaki, K. Araki, K. Yamamoto, High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics, *J. Electron. Mater.* 38 (2009) 1234–1238. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0816-1>.
- [174] K.V. Zakharchuk, D.M. Tobaldi, X. Xiao, W. Xie, S.M. Mikhalev, J.F. Martins, J.R. Frade, A. Weidenkaff, A.V. Kovalevsky, Synergistic effects of zirconium- and aluminum co-doping on the thermoelectric performance of zinc oxide, *Journal of the European Ceramic Society*. 39 (2019) 1222–1229. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.029>.
- [175] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, Large thermoelectric power in NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals, *Phys. Rev. B*. 56 (1997) R12685–R12687. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.R12685>.
- [176] M. Jansen, R. Hoppe, Notiz zur Kenntnis der Oxocobaltate des Natriums, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 408 (1974) 104–106. <https://doi.org/10.1002/zaac.19744080203>.
- [177] T. Wu, T.A. Tyson, J. Bai, K. Pandya, C. Jaye, D. Fischer, On the origin of enhanced thermoelectricity in Fe doped Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, *J. Mater. Chem. C*. 1 (2013) 4114–4121. <https://doi.org/10.1039/C3TC30481G>.
- [178] M.A. Mohammed, M.B. Uday, S. Izman, Effects of calcination temperature and time on the Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> purity when synthesized using starch-assisted sol-gel combustion method, *J Adv Ceram*. 9 (2020) 162–172. <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0356-y>.
- [179] A. Chatterjee, A. El Sachat, A. Banik, K. Biswas, A. Castro-Alvarez, C.M. Sotomayor Torres, J. Santiso, E. Chávez-Ángel, Improved High Temperature Thermoelectric Properties in Misfit Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> by Thermal Annealing, *Energies*. 16 (2023) 5162. <https://doi.org/10.3390/en16135162>.
- [180] R. Tian, T. Zhang, D. Chu, R. Donelson, L. Tao, S. Li, Enhancement of high temperature thermoelectric performance in Bi, Fe co-doped layered oxide-based material Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>, *Journal of Alloys and Compounds*. 615 (2014) 311–315. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.190>.
- [181] R. Tian, R. Donelson, C.D. Ling, P.E.R. Blanchard, T. Zhang, D. Chu, T.T. Tan, S. Li, Ga Substitution and Oxygen Diffusion Kinetics in Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>-Based Thermoelectric Oxides, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 13382–13387. <https://doi.org/10.1021/jp403592s>.
- [182] M. Ito, T. Nagira, D. Furumoto, S. Katsuyama, H. Nagai, Synthesis of Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thermoelectric oxides by the polymerized complex method, *Scripta Materialia*. 48 (2003) 403–408. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00443-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00443-8).
- [183] M. Ito, D. Furumoto, Microstructure and thermoelectric properties of Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag composite synthesized by the polymerized complex method, *Journal of Alloys and Compounds*. 450 (2008) 517–520. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.081>.
- [184] S. Saini, H.S. Yaddanapudi, K. Tian, Y. Yin, D. Maggini, A. Tiwari, Terbium Ion Doping in Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>: A Step towards High-Performance Thermoelectric Materials, *Sci Rep*. 7 (2017) 44621. <https://doi.org/10.1038/srep44621>.

- [185] T. Ishihara, Structure and Properties of Perovskite Oxides, in: T. Ishihara (Ed.), *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer US, Boston, MA, 2009: pp. 1–16. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-77708-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-77708-5_1).
- [186] L.F. Mattheiss, Effect of the 110 °K Phase Transition on the SrTiO<sub>3</sub> Conduction Bands, *Phys. Rev. B.* 6 (1972) 4740–4753. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4740>.
- [187] J. Chen, H. Chen, F. Hao, X. Ke, N. Chen, T. Yajima, Y. Jiang, X. Shi, K. Zhou, M. Döbeli, T. Zhang, B. Ge, H. Dong, H. Zeng, W. Wu, L. Chen, Ultrahigh Thermoelectric Performance in SrNb<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> Oxide Films at a Submicrometer-Scale Thickness, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 915–921. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00197>.
- [188] A. Adewale, C. Abdullah, R. Mohd Zaki, C.P. Faizul, Y. Keat, N. Jamil, DFT Study of Thermoelectric Performance of SrTiO<sub>3</sub> Doped by Tantalum, (2019).
- [189] S. de O.A. Torres, D. Thomazini, G.P. Balthazar, M.V. Gelfuso, Microstructural Influence on Thermoelectric Properties of CaMnO<sub>3</sub> Ceramics, *Materials Research.* 23 (2020) e20200169. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0169>.
- [190] P. Dixit, S.S. Jana, T. Maiti, Enhanced Thermoelectric Performance of Rare-Earth-Free n-Type Oxide Perovskite Composite with Graphene Analogous 2D MXene, *Small.* 19 (2023) 2206710. <https://doi.org/10.1002/sml.202206710>.
- [191] J. García-Cañadas, Thermoelectric Modules: Power Output, Efficiency, and Characterization, in: *Thermoelectric Energy Conversion*, John Wiley & Sons, Ltd, 2017: pp. 127–146. <https://doi.org/10.1002/9783527698110.ch7>.
- [192] H.J. Goldsmid, Thermoelectric Modules and Their Application, in: H.J. Goldsmid (Ed.), *Introduction to Thermoelectricity*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016: pp. 197–220. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7_10).
- [193] R. He, G. Schierning, K. Nielsch, Thermoelectric Devices: A Review of Devices, Architectures, and Contact Optimization, *Advanced Materials Technologies.* 3 (2018) 1700256. <https://doi.org/10.1002/admt.201700256>.
- [194] D. Luo, Z. Liu, Y. Yan, Y. Li, R. Wang, L. Zhang, X. Yang, Recent advances in modeling and simulation of thermoelectric power generation, *Energy Conversion and Management.* 273 (2022) 116389. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116389>.
- [195] C.F. Ramos-Castañeda, M.A. Olivares-Robles, J.V. Méndez-Méndez, Analysis of the Performance of a Solar Thermoelectric Generator for Variable Leg Geometry with Nanofluid Cooling, *Processes.* 9 (2021) 1352. <https://doi.org/10.3390/pr9081352>.
- [196] C. Maduabuchi, H. Njoku, M. Eke, C. Mgbemene, R. Lamba, J.S. Ibrahim, Overall performance optimisation of tapered leg geometry based solar thermoelectric generators under isoflux conditions, *Journal of Power Sources.* 500 (2021) 229989. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229989>.
- [197] Q. Doraghi, N. Khordehgah, A. Żabnieńska-Góra, L. Ahmad, L. Norman, D. Ahmad, H. Jouhara, Investigation and Computational Modelling of Variable TEG Leg Geometries, *ChemEngineering.* 5 (2021) 45. <https://doi.org/10.3390/chemengineering5030045>.
- [198] C. Maduabuchi, Improving the performance of a solar thermoelectric generator using nano-enhanced variable area pins, *Applied Thermal Engineering.* 206 (2022) 118086. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118086>.
- [199] J. Yan, X. Liao, D. Yan, Y. Chen, Review of Micro Thermoelectric Generator, *Journal of Microelectromechanical Systems.* 27 (2018) 1–18. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2017.2782748>.

- [200] T. Zhan, R. Yamato, S. Hashimoto, M. Tomita, S. Oba, Y. Himeda, K. Mesaki, H. Takezawa, R. Yokogawa, Y. Xu, T. Matsukawa, A. Ogura, Y. Kamakura, T. Watanabe, Miniaturized planar Si-nanowire micro-thermoelectric generator using exuded thermal field for power generation, *Science and Technology of Advanced Materials*. 19 (2018) 443–453. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1460177>.
- [201] H. Shen, H. Lee, S. Han, Optimization and fabrication of a planar thermoelectric generator for a high-performance solar thermoelectric generator, *Current Applied Physics*. 22 (2021) 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.11.005>.
- [202] M.-W. Tian, I.B. Mansir, S.M. Eldin, H. Ayed, H. Loukil, N. Alkhamis, Economic and thermal performance analysis of two-stage thin-film solar thermoelectric power generator, *Case Studies in Thermal Engineering*. 45 (2023) 103012. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2023.103012>.
- [203] A.G. Rösch, L. Franke, Md.M. Mallick, U. Lemmer, Optimizing printed thermoelectric generators with geometry and processibility limitations, *Energy Conversion and Management*. 279 (2023) 116776. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.116776>.
- [204] M.A. Olivares-Robles, C.A. Badillo-Ruiz, P.E. Ruiz-Ortega, A comprehensive analysis on nanostructured materials in a thermoelectric micro-system based on geometric shape, segmentation structure and load resistance, *Sci Rep*. 10 (2020) 21659. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78770-9>.
- [205] Z. Ouyang, D. Li, Modelling of segmented high-performance thermoelectric generators with effects of thermal radiation, electrical and thermal contact resistances, *Sci Rep*. 6 (2016) 24123. <https://doi.org/10.1038/srep24123>.
- [206] A. Yusuf, S. Ballikaya, Modelling a Segmented Skutterudite-Based Thermoelectric Generator to Achieve Maximum Conversion Efficiency, *Applied Sciences*. 10 (2020) 408. <https://doi.org/10.3390/app10010408>.
- [207] S. Bai, Q. Zhang, L. Chen, 3.1 - Segmented modules, in: R. Funahashi (Ed.), *Thermoelectric Energy Conversion*, Woodhead Publishing, 2021: pp. 469–492. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818535-3.00022-0>.
- [208] M.-W. Tian, L.W.W. Mihardjo, H. Moria, S. Asaadi, H. Sadighi Dizaji, S. Khalilarya, P.T. Nguyen, A comprehensive energy efficiency study of segmented annular thermoelectric generator; thermal, exergetic and economic analysis, *Applied Thermal Engineering*. 181 (2020) 115996. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115996>.
- [209] H.-F. Lin, I. B. Mansir, S.M. Eldin, N. Alkhamis, S. Alqahtani, S. Alshehery, A novel economic-cost and thermal comparative case study between segmented and non-segmented thin-film solar annular thermoelectric generator, *Case Studies in Thermal Engineering*. 42 (2023) 102757. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2023.102757>.
- [210] Z. He, M. Yang, Z. Wang, H. Chen, X. Zhang, Q. Jiang, V. Murugadoss, M. Huang, Z. Guo, H. Zhang, Optimization of segmented thermoelectric devices composed of high-temperature thermoelectric material La<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, *Adv Compos Hybrid Mater*. 5 (2022) 2884–2895. <https://doi.org/10.1007/s42114-022-00471-w>.
- [211] P. Ying, R. He, J. Mao, Q. Zhang, H. Reith, J. Sui, Z. Ren, K. Nielsch, G. Schierning, Towards tellurium-free thermoelectric modules for power generation from low-grade heat, *Nat Commun*. 12 (2021) 1121. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21391-1>.
- [212] D.J. Singh, L. Nordström, eds., *Planewave Pseudopotential Methods*, in: *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Springer US, Boston, MA, 2006: pp. 23–41. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-29684-5\\_3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-29684-5_3).

- [213] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [214] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple [*Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)], *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1396–1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>.
- [215] F.D. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, *Proc Natl Acad Sci U S A.* 30 (1944) 244–247. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>.
- [216] D.D. Koelling, B.N. Harmon, A technique for relativistic spin-polarised calculations, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10 (1977) 3107. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/10/16/019>.
- [217] W.G. Richards, H.-P. Trivedi, D.L. Cooper, Spin-orbit coupling in molecules, (No Title). (1981).
- [218] A.D. Becke, E.R. Johnson, A simple effective potential for exchange, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101. <https://doi.org/10.1063/1.2213970>.
- [219] J. Bardeen, W. Shockley, Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals, *Phys. Rev.* 80 (1950) 72–80. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.72>.
- [220] K.P. Ong, D.J. Singh, P. Wu, Analysis of the thermoelectric properties of n-type ZnO, *Phys. Rev. B.* 83 (2011) 115110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.115110>.
- [221] G.A. Slack, Nonmetallic crystals with high thermal conductivity, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 34 (1973) 321–335. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(73\)90092-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(73)90092-9).
- [222] D.T. Morelli, G.A. Slack, High Lattice Thermal Conductivity Solids, in: S.L. Shindé, J.S. Goela (Eds.), *High Thermal Conductivity Materials*, Springer, New York, NY, 2006: pp. 37–68. [https://doi.org/10.1007/0-387-25100-6\\_2](https://doi.org/10.1007/0-387-25100-6_2).
- [223] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation, *Computer Physics Communications.* 182 (2011) 2232–2248. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.05.009>.
- [224] P. Pulay, Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules, *Molecular Physics.* 17 (1969) 197–204. <https://doi.org/10.1080/00268976900100941>.
- [225] V.L. Kuznetsov, L.A. Kuznetsova, D.M. Rowe, Effect of partial void filling on the transport properties of  $\text{Nd}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  skutterudites, *J. Phys.: Condens. Matter.* 15 (2003) 5035. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/29/315>.
- [226] Y. Jiang, X. Jia, L. Deng, H. Ma, Effect of samarium filling on the lattice thermal conductivity of skutterudite materials, *Journal of Rare Earths.* 30 (2012) 388–391. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60055-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60055-6).
- [227] Y.Z. Pei, S.Q. Bai, X.Y. Zhao, W. Zhang, L.D. Chen, Thermoelectric properties of  $\text{Eu}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  filled skutterudites., *Solid State Sciences.* 10 (2008) 1422–1428. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.01.016>.
- [228] S. Wang, J.R. Salvador, J. Yang, P. Wei, B. Duan, J. Yang, High-performance n-type  $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ : From partially filled skutterudites towards composite thermoelectrics, *NPG Asia Mater.* 8 (2016) e285–e285. <https://doi.org/10.1038/am.2016.77>.
- [229] J.O. Sofo, G.D. Mahan, Electronic structure of  $\text{CoSb}_3$ : A narrow-band-gap semiconductor, *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 15620–15623. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.15620>.

- [230] E.B. Isaacs, C. Wolverton, Electronic Structure and Phase Stability of Yb-Filled CoSb<sub>3</sub> Skutterudite Thermoelectrics from First-Principles, *Chem. Mater.* 31 (2019) 6154–6162. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01630>.
- [231] A. Shankar, D.P. Rai, R. Khenata, J. Maibam, Sandeep, R.K. Thapa, Study of 5f electron based filled skutterudite compound EuFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, a thermoelectric (TE) material: FP-LAPW method, *Journal of Alloys and Compounds.* 619 (2015) 621–626. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.086>.
- [232] N. Limbu, A. Saxena, R.K. Thapa, A. Shankar, Study of electronic and the thermoelectric properties of Gd filled skutterudites, *Journal of Solid State Chemistry.* 282 (2020) 121081. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121081>.
- [233] H. Okamoto, Co-Sb (Cobalt-Antimony), *J Phs Eqil and Diff.* 26 (2005) 198–198. <https://doi.org/10.1007/s11669-005-0156-7>.
- [234] J. Zhang, W. Ren, H. Feng, H. Geng, L. Zhang, Controlling reaction process to realize high thermoelectric performance in filled skutterudites, *Journal of Alloys and Compounds.* 861 (2021) 157971. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157971>.
- [235] Y. Jiang, X. Jia, F. Yu, L. Deng, S. Zheng, Y. Tian, H. Ma, HPHT synthesis and electrical transport properties of SmxCo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, *Journal of Rare Earths.* 28 (2010) 407–410. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60122-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60122-8).
- [236] J. Yang, Q. Hao, H. Wang, Y.C. Lan, Q.Y. He, A. Minnich, D.Z. Wang, J.A. Harriman, V.M. Varki, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z.F. Ren, Solubility study of Yb in n-type skutterudites YbxCo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and their enhanced thermoelectric properties, *Phys. Rev. B.* 80 (2009) 115329. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.115329>.
- [237] M.M. Al Malki, X. Shi, P. Qiu, G.J. Snyder, D.C. Dunand, 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>, *Journal of Materiomics.* 7 (2021) 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.07.012>.
- [238] W. Guan, L. Zhang, C. Wang, Y. Wang, Theoretical and experimental investigations of the thermoelectric properties of Al-, Bi- and Sn-doped ZnO, *Materials Science in Semiconductor Processing.* 66 (2017) 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.027>.
- [239] M.-H. Hong, H. Choi, D.I. Shim, H.H. Cho, J. Kim, H.-H. Park, Study of the effect of stress/strain of mesoporous Al-doped ZnO thin films on thermoelectric properties, *Solid State Sciences.* 82 (2018) 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.05.010>.
- [240] S. Chanprateep, C. Ruttanapun, Synthesis of Zn<sub>0.96</sub>Al<sub>0.04</sub>O thermoelectric material for fabrication of thermoelectric module and thermoelectric generator, *Materials Today: Proceedings.* 5 (2018) 13971–13978. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.048>.
- [241] A. Nouri, A. Beniaiche, B.M. Soucase, H. Guessas, A. Azizi, Photoluminescence study of Eu<sup>+3</sup> doped ZnO nanocolumns prepared by electrodeposition method, *Optik.* 139 (2017) 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.03.075>.
- [242] S.U. Awan, Z. Mehmood, S. Hussain, S.A. Shah, N. Ahmad, M. Rafique, M. Aftab, T.A. Abbas, Correlation between structural, electrical, dielectric and magnetic properties of semiconducting Co doped and (Co, Li) co-doped ZnO nanoparticles for spintronics applications, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures.* 103 (2018) 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.05.013>.
- [243] P. Yang, Y. Zhao, H. Yang, Investigation on optoelectronic performances of Al, N codoped ZnO: First-principles method, *Ceramics International.* 41 (2015) 2446–2452. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.059>.

- [244] Z. Guo, S. Chen, P. Yang, Electronic and Optical Properties of Al, Eu Single-Doped and Al-Eu Co-Doped ZnO, *JOM*. 73 (2021) 373–379. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04494-w>.
- [245] E. Burstein, Anomalous Optical Absorption Limit in InSb, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632–633. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.632>.
- [246] G. Li, H. Ahmoum, S. Liu, S. Liu, M.S. Su'ait, M. Boughrara, M. Kerouad, Q. Wang, Theoretical insight into magnetic and thermoelectric properties of Au doped ZnO compounds using density functional theory, *Physica B: Condensed Matter*. 562 (2019) 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.03.020>.
- [247] A. Slassi, S. Naji, A. Benyoussef, M. Hamedoun, A. El Kenz, On the transparent conducting oxide Al doped ZnO: First Principles and Boltzmann equations study, *Journal of Alloys and Compounds*. 605 (2014) 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.177>.
- [248] P. Sikam, C. Sararat, P. Moontragoon, T. Kaewmaraya, S. Maensiri, Enhanced thermoelectric properties of N-doped ZnO and SrTiO<sub>3</sub>: A first-principles study, *Applied Surface Science*. 446 (2018) 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.196>.
- [249] Z.-H. Wu, H.-Q. Xie, Y.-B. Zhai, Preparation and Thermoelectric Properties of Co-Doped ZnO Synthesized by Sol-Gel, (2015). <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9658>.
- [250] T. Ghrib, A.L. Al-Otaibi, I. Massoudi, A.M. Alsagry, A.S. Aljaber, E.A. Alhussain, W.S. Alrubian, S. Brini, M.A. Gondal, K.A. Elsayed, T.S. Kayed, Effect of europium doping on the microstructural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanopowders, *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*. 29 (2022) 138–149. <https://doi.org/10.1080/25765299.2022.2071525>.
- [251] N.R. Khalid, A. Hammad, M.B. Tahir, M. Rafique, T. Iqbal, G. Nabi, M.K. Hussain, Enhanced photocatalytic activity of Al and Fe co-doped ZnO nanorods for methylene blue degradation, *Ceramics International*. 45 (2019) 21430–21435. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.132>.
- [252] Z. Liu, G. Yan, X. Liu, Y. Tang, Z. Mo, D. Yang, Study on photoelectric properties of Al-Eu codoped ZnO, *Journal of Alloys and Compounds*. 882 (2021) 160606. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160606>.
- [253] P. Kumar, A.K. Yadav, D. Bhattacharyya, S.N. Jha, P.C. Pandey, Lithium ion assisted luminescence and ferromagnetism in europium doped zinc oxide, *Materials Chemistry and Physics*. 214 (2018) 306–319. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.080>.
- [254] J. Luo, J. Lin, N. Zhang, X. Guo, L. Zhang, Y. Hu, Y. Lv, Y. Zhu, X. Liu, Eu and F co-doped ZnO-based transparent electrodes for organic and quantum dot light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C*. 6 (2018) 5542–5551. <https://doi.org/10.1039/C8TC00521D>.
- [255] A.F.V. da Fonseca, R.L. Siqueira, R. Landers, J.L. Ferrari, N.L. Marana, J.R. Sambrano, F. de A. La Porta, M.A. Schiavon, A theoretical and experimental investigation of Eu-doped ZnO nanorods and its application on dye sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*. 739 (2018) 939–947. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.262>.
- [256] T. Tian, L. Cheng, J. Xing, L. Zheng, Z. Man, D. Hu, S. Bernik, J. Zeng, J. Yang, Y. Liu, G. Li, Effects of sintering on the microstructure and electrical properties of ZnO-based thermoelectric materials, *Materials & Design*. 132 (2017) 479–485. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.033>.
- [257] H. Cheng, X.J. Xu, H.H. Hng, J. Ma, Characterization of Al-doped ZnO thermoelectric materials prepared by RF plasma powder processing and hot press sintering, *Ceramics International*. 35 (2009) 3067–3072. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.04.010>.

- [258] H. Yamaguchi, Y. Chonan, M. Oda, T. Komiyama, T. Aoyama, S. Sugiyama, Thermoelectric Properties of ZnO Ceramics Co-Doped with Al and Transition Metals, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 723–727. <https://doi.org/10.1007/s11664-011-1529-9>.
- [259] X. Qu, W. Wang, S. Lv, D. Jia, Thermoelectric properties and electronic structure of Al-doped ZnO, *Solid State Communications.* 151 (2011) 332–336. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.11.020>.
- [260] P.M. Radingoana, S. Guillemet-Fritsch, J. Noudem, P.A. Olubambi, G. Chevallier, C. Estournès, Thermoelectric properties of ZnO ceramics densified through spark plasma sintering, *Ceramics International.* 46 (2020) 5229–5238. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.271>.
- [261] T. Fang, S. Zheng, H. Chen, H. Cheng, L. Wang, P. Zhang, Electronic structure and thermoelectric properties of p-type half-Heusler compound NbFeSb: a first-principles study, *RSC Adv.* 6 (2016) 10507–10512. <https://doi.org/10.1039/C5RA23091H>.
- [262] J. Shen, C. Fu, Y. Liu, X. Zhao, T. Zhu, Enhancing thermoelectric performance of FeNbSb half-Heusler compound by Hf-Ti dual-doping, *Energy Storage Materials.* 10 (2018) 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.07.014>.
- [263] K. Bencherif, Optical and thermal properties of the half-Heusler VFeSb and NbFeSb alloys, *Revista Mexicana de Física.* 68 (2022) 021601 1–7. <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.68.021601>.
- [264] O.M. Abid, S. Menouer, A. Yakoubi, H. Khachai, S.B. Omran, G. Murtaza, D. Prakash, R. Khenata, K.D. Verma, Structural, electronic, elastic, thermoelectric and thermodynamic properties of the NbMSb half heusler (M=Fe, Ru, Os) compounds with first principle calculations, *Superlattices and Microstructures.* 93 (2016) 171–185. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.01.001>.
- [265] T. Zerrouki, H. Rached, D. Rached, M. Caid, O. Cheref, M. Rabah, First-principles calculations to investigate structural stabilities, mechanical and optoelectronic properties of NbCoSn and NbFeSb half-Heusler compounds, *International Journal of Quantum Chemistry.* 121 (2021) e26582. <https://doi.org/10.1002/qua.26582>.
- [266] A. Tavassoli, F. Failamani, A. Grytsiv, G. Rogl, P. Heinrich, H. Müller, E. Bauer, M. Zehetbauer, P. Rogl, On the Half-Heusler compounds Nb<sub>1-x</sub>{Ti,Zr,Hf}<sub>x</sub>FeSb: Phase relations, thermoelectric properties at low and high temperature, and mechanical properties, *Acta Materialia.* 135 (2017) 263–276. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.011>.
- [267] H. Jeong, S.K. Kihoi, J.N. Kahi, H. Kim, J. Ryu, K.H. Lee, S. Yi, H.S. Lee, Origin of low thermal conductivity in Nb<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>Fe<sub>1.02</sub>Sb half-Heusler thermoelectric materials, *Journal of the European Ceramic Society.* 41 (2021) 4175–4181. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.028>.
- [268] Y. Tian, H. Zhu, W. Ren, N. Ghassemi, E. Conant, Z. Wang, Z. Ren, J.H. Ross, Native defects and impurity band behavior in half-Heusler thermoelectric NbFeSb, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 21960–21967. <https://doi.org/10.1039/C8CP04287J>.
- [269] L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, *Z. Physik.* 5 (1921) 17–26. <https://doi.org/10.1007/BF01349680>.
- [270] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, Vegard’s law, *Phys. Rev. A.* 43 (1991) 3161–3164. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3161>.
- [271] A.J. Hong, L. Li, R. He, J.J. Gong, Z.B. Yan, K.F. Wang, J.-M. Liu, Z.F. Ren, Full-scale computation for all the thermoelectric property parameters of half-Heusler compounds, *Sci Rep.* 6 (2016) 22778. <https://doi.org/10.1038/srep22778>.

- [272] T. Fang, S. Zheng, T. Zhou, L. Yan, P. Zhang, Computational prediction of high thermoelectric performance in p-type half-Heusler compounds with low band effective mass, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 4411–4417. <https://doi.org/10.1039/C6CP07897D>.
- [273] J. Shen, L. Fan, C. Hu, T. Zhu, J. Xin, T. Fu, D. Zhao, X. Zhao, Enhanced thermoelectric performance in the n-type NbFeSb half-Heusler compound with heavy element Ir doping, *Materials Today Physics.* 8 (2019) 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2019.01.004>.
- [274] K.J. Ngugi, W.H. Nam, S.K. Kihoi, H. Kim, J. Ryu, S. Yi, H.S. Lee, Detrimental effects of impurity phases on the thermoelectric performance of Nb<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>Fe<sub>1.02</sub>Sb synthesized by arc-melting, *Journal of Alloys and Compounds.* 871 (2021) 159634. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159634>.
- [275] J. Yu, C. Fu, Y. Liu, K. Xia, U. Aydemir, T.C. Chasapis, G.J. Snyder, X. Zhao, T. Zhu, Unique Role of Refractory Ta Alloying in Enhancing the Figure of Merit of NbFeSb Thermoelectric Materials, *Advanced Energy Materials.* 8 (2018) 1701313. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701313>.

## Productions scientifiques

### Publications internationales

1. **Ahlam Benaouad**, Said Meskine, Abdelkader Boukortt, Abdesamed Benbedra, and Hadj Larbi Beklaouz, Thermoelectric Performance of n-type Filled Skutterudites RECo<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> Using Rare Earths as Filler Atoms (RE=Nd,Sm,Eu,Yb), ECS Journal of Solid State Science and Technology. 12 (2023) 033006. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/acbe1a>
2. Khadidja Missoum, Saïd Meskine, Abdelkader Boukortt, **Ahlam Benaouad** and Nabila Mehtougui, Structural, mechanical and thermodynamic stability of the CaIn intermetallic compound for promising hydrogen storage: ab-initio calculations, Physica Scripta. 98 (2023) 115976. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad03c6>

### Communications internationales

1. « Effect of aluminum doping on the thermoelectric properties of zinc oxide : first-principles method » **conférence international sur les sciences et génie des matériaux et leurs impacts sur l'environnement (ICMSE-19)**, 26-28 novembre 2019, Sidi Bel Abbes-Algérie.
2. « Etude des propriétés électroniques et thermoélectriques de skutterudite LaFe<sub>2</sub>P<sub>12</sub> » **1<sup>er</sup> conférence international sur les énergies renouvelables & les matériaux avances (ERMA'19)**, 17-18 février 2020, Université de Relizane -Algérie.
3. « Thermoelectric behavior of ZnS doped transition metals (Cr, Co, Mn) : a first principles study » **XIII<sup>èmes</sup> Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux (JMSM'2020)**, 09 – 11 Mars 2020, Oran-Algérie.

### Communications nationales

1. « Etude des propriétés thermoélectriques du skutterudite binaire CoSb<sub>3</sub> » **1<sup>er</sup> Atelier National sur Win2k (1wnw2019)**, 22-26 décembre 2019, Mostaganem-Algérie.

### Projet de recherche

Membre du projet de recherche sur la formation universitaire (PRFU). Code de projet : **B00L02UN270120190001**. 2019-2023. Intitulé : Optimisation et amélioration des modules générateurs thermoélectriques : du matériau jusqu'au composant.