



N° d'Ordre

كلية العلوم
Faculté des Sciences
قسم الفيزياء
Département de Physique

**Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master
En Physique
Spécialité : Physique des matériaux**

Thème

**Conception et modélisation computationnelle couplée du
composé Half-Heusler KMgAs pour l'amélioration de la
performance thermoélectrique**

Présenté par :

- Mr : BOUZIANE Mohammed

Soutenu le : 25 juin 2024

Devant le jury composé de :

Président

Examineur

Rapporteur

Co-rapporteur

Mr. ZEMOULI Mostefa

Mr. AMARA Kadda

Mme. HOCINE Hayat

Mme. Khelfaoui Fraiha

Pr. Université de SAIDA

Pr. Université de SAIDA

MCB Université SAIDA

MCA Université SAIDA

Année universitaire 2023/2024

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

Spécialité : PHYSIQUE
Option : Physique Des Solides

Présenté et soutenu par

BOUZIANE MOHAMMED

Le 25 Juin 2024

Thème

**Conception et modélisation computationnelle
couplée du composé Half-Heusler KMgAs pour
l'amélioration de la performance thermoélectrique**

Devant le jury

| | | |
|--------------|-----------------------|---------------------|
| Président | Mr. ZEMOULI Mostefa | Pr Université UMTS |
| Examineur | Mr. AMARA KADDA | Pr Université UMTS |
| Encadrant | Mme. Hocine Hayat | MCB Université UMTS |
| Co-Encadrant | Mme. Khelfaoui Fraiha | MCA Université UMTS |

DEDICACE

Aux êtres chers dans ma vie

Mon défunt père

Ma mère

Ma femme

Ma fille

Mes frères et sœurs

REMERCEMENTS

Dieu soit loué car sa grâce est juste

Sur l'autorité d'Abu Hurairah, que Dieu soit satisfait de lui, que le Prophète, que Dieu le bénisse et lui accorde la paix, a dit : "Celui qui ne remercie pas les gens ne remercie pas Dieu."

*En premier lieu un grand amour et gratitude a ma fille **IMENE** et ma femme **NADJET** qui m'ont encouragé à reprendre les études et qui m'ont été d'un grand soutien.*

*Et plus spécialement mon ami **AZZI ABDELATIF** qui m'a fait part d'un grand apport et aide.*

*Un grand merci à mon encadrant, le Dr " **Mme. HOCINE Hayat** ", et mon Co-encadrant, le Dr " **Mme. KHELFAOUI Fraiha** " qui ne m'ont pas épargné de leurs précieux conseils, et qui ont été plus attentif que moi à l'égard de ce travail et leurs entière disponibilité à mener a terme ce mémoire et à le faire sortir de cette manière. Sans oublier le **Pr AMARA KADDA** pour sa précieuse aide.*

Merci aux professeurs d'avoir accepté de discuter de cette note.

*Merci à tous les professeurs et enseignants qui m'on été d'un grand soutien et qui n'ont pas lésiné leur efforts et compétences pour notre réussite , je cite **Dr Tayeb DJAAFRI, Dr Nouria BENKHALED, Dr Toufik SAHABI, Dr Ahmed ABBADA, Dr Bendouma DOUMI, Dr Fatiha SAADAOUI et Dr Kouidri Smain** du département de physique de l'Université " Moulay Tahar " -Saida -.*

*Merci pour ma classe de finissants au Département de physique
Option : Physique Des Solides.*

Merci à tous ceux qui ont contribué à ce travail de près ou de loin.

MOHAMMED

A

LA MEMOIRE DE MON PERE

KERROUM

Table des matières

Bibliographie

Introduction générale

Chapitre I : Propriétés thermoélectriques et généralités sur les alliages HEUSLER

| | | |
|--------------------|---|----|
| I | Propriétés thermoélectriques | 4 |
| I.I-1 | Introduction | 4 |
| I.I-2 | Historique de la thermoélectricité | 4 |
| I.I-3 | L'équation de transport de Boltzmann | 5 |
| I.I-4 | Effets thermoélectrique | 6 |
| I.I-4.1 | Effet Seebeck | 6 |
| I.I-4.2 | Effet Peltier | 7 |
| I.I-4.3 | Effet Thomson | 8 |
| I.I-5 | Performances et interdépendance des grandeurs | 9 |
| I.I-5.1 | Conductivité électrique | 9 |
| I.I-5.2 | Conductivité thermique | 9 |
| I.I-5.3 | Mobilité électronique | 10 |
| I.I-5.4 | Concentration d'électrons | 10 |
| I.I-5.5 | Facteur de mérite ZT | 11 |
| I.I-5.6 | Rendement de conversion thermoélectrique | 10 |
| I.I-6 | Technologie de conversion thermoélectrique | 12 |
| I.I-6.1 | Générateurs de puissance | 12 |
| I.I-6.2 | Refroidissement | 14 |
| I.I-6.3 | Les matériaux les plus adaptés pour la thermoélectricité | 15 |
| I.II | Généralités sur les alliages Heusler | 16 |
| I.II-1 | I.II-1 Introduction | 16 |
| I.II-2 | Nomenclature des alliages Heusler | 17 |
| I.II-2.1 | Alliages Half –Heusler | 17 |
| I.II-2.2 | Alliages Heusler | 18 |
| I.II.3 | Structure cristalline des alliages d'Heusler et leur applications | 18 |
| I.II-3.1 | Alliages full-Heusler | 18 |
| I.II-3.2 | Alliages Half-Heusler | 19 |
| I.II-3.3 | Alliages d'Heusler inverses | 20 |
| I.II-3.4 | Alliages d'Heusler quaternaires | 21 |
| Chapitre II | Méthode de calcul | |
| II.1 | Introduction | 32 |

| | | |
|--|--|----|
| II.2 | Résolution de l'équation de Schrödinger : | 32 |
| II.3 | Approximation de Born-Oppenheimer : | 33 |
| II.4 | Approximation de Hartree | 34 |
| II.5 | L'approximation de Hartree-Fock | 36 |
| II.6 | L'équation de Kohn-sham | 38 |
| II.7 | La fonctionnelle d'échange-corrélation | 40 |
| II.8 | Méthodes des ondes planes augmentés linéarisés (FP-LAPW) | 42 |
| II.9 | Code Wien2k | 44 |
| II.10 | Outil de simulation BoltzTraP | 47 |
| Chapitre III : Résultats et discussions | | |
| III.1 | Introduction | 52 |
| III.2 | Détails du calcul | 52 |
| III.3 | Propriétés structurales | 52 |
| III.4 | Propriétés élastiques | 55 |
| III.5 | Propriétés électroniques | 58 |
| III.5.1 | Structure de bandes d'énergie | 58 |
| III.5.2 | Densité électronique d'état | 60 |
| III.6 | Propriétés thermoélectriques | 61 |
| III.6.1 | Coefficient Seebeck | 61 |
| III.6.2 | Conductivité électrique | 62 |
| III.6.3 | Conductivité thermique | 63 |
| III.6.4 | Facteur de puissance | 64 |
| Conclusion Générale | | 66 |

Résumé

L'objectif de cette étude est d'analyser les propriétés structurales et thermoélectriques des alliages half-Heusler KMgAs (les trois phases alloues) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW), fondée sur la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et mise en œuvre dans le code WIEN2K. Pour évaluer les propriétés structurales, nous avons adopté l'approximation WC-GGA, ainsi que pour les propriétés électroniques. Nos résultats concernant les propriétés structurales et électroniques concordent bien avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature. Nous avons observé que ces alliages half-Heusler sont des semi-conducteurs, mécaniquement stables, anisotropes et fragiles. Tandis que les propriétés thermoélectriques, ont été mises en évidence par le code boltztrap intégré au code wien2k par la détermination de la conductivité électrique et le coefficient Seebeck afin de prédire sa bonne conductivité thermoélectrique.

Abstract

The objective of this study is to analyze the structural and thermoelectric properties of the half-Heusler KMgAs alloys (the three phases allocated) using the method of increased and linearized plane waves with total potential (FP-LAPW), based on the Theory of the density functional (DFT) and implemented in the WIEN2K code. To evaluate the structural properties, we adopted the WC-GGA approximation, as well as for the electronic properties. Our results concerning the structural and electronic properties agree well with other theoretical results available in the literature. We have observed that these half-Heusler alloys are semi-conductors, mechanically stable, anisotropic and fragile. While the thermoelectric properties, have been highlighted by the boltztrap code integrated into the wien2k code by the determination of the electrical conductivity and the Seebeck coefficient in order to predict its good thermoelectric conductivity.

Liste des figures

| Figure | Titre | Page |
|--------------|---|------|
| Figure. I.1 | Effet Seebeck | 6 |
| Figure. I.2 | Illustration de l'effet Peltier | 7 |
| Figure. I.3 | Illustration comparative des effets Seebeck et Peltier | 8 |
| Figure. I.4 | Schémas explicatifs de l'effet Thomson dans un matériau | 9 |
| Figure. I.5 | Variation schématique des propriétés de transport des solides en fonction de la concentration de porteurs de charge à température ambiante | 12 |
| Figure. I.6 | Réchaud de camping de marque Biolite charge un Smartphone | 13 |
| Figure. I.7 | Dispositif Biolite | 13 |
| Figure. I.8 | Montre Seiko thermique utilisant la différence entre la température ambiante et celle du corps humain | 14 |
| Figure. I.9 | Refroidisseur de microprocesseurs | 14 |
| Figure. I.10 | (a) Réfrigérateur portable, (b) Siège automobile | 15 |
| Figure. I.11 | Figure de mérite ZT en fonction de la température pour différents matériaux half-Heusler. la figure de gauche présente les semi-conducteurs de type n et la figure de droite les semi-conducteurs de type p | 15 |
| Figure. I.12 | Matériaux Half-Heusler obtenus en combinant une structure de type NaCl avec une structure de type ZnS | 19 |
| Figure. I.13 | Structure régulière et inverse pour les composés Heusler à base de Mn_2 . Les deux structures peuvent être formées pour les composés Heusler à base de Mn_2 en fonction du nombre atomique de l'élément sur la position Y | 21 |
| Figure. I.14 | Structure cristalline des trois types possible des composées Heusler quaternaires $XX'YZ$ | 22 |
| Figure. II.1 | Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer. | 30 |
| Figure. II.2 | Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn- Sham | 37 |
| Figure. II.3 | Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT» | 40 |
| Figure. II.4 | L'organigramme des programmes du code Wien2k | 44 |
| Figure. II.5 | Schéma représente le fichier d'entrée case.intrans | 45 |
| Figure. II.6 | Schéma représente le fichier de sortie case.trace | 46 |
| Figure III.1 | Les différentes structures moléculaires du composé $KMgAs$ Correspondantes aux types 1,2 et | 51 |

| | | |
|----------------------|--|----|
| Figure III.2 | Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA pour le composé Half-Heusler KMgAs | 52 |
| Figure III.3 | La variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Half-Heusler KMgAs par la méthode GGA | 53 |
| Figure III.5 | Structure de bande d'énergie du composé half-Heusler KMgAs par méthode GGA | 57 |
| Figure III.6 | Structure de bande d'énergie du composé half-Heusler KMgAs par approximation mBJ | 58 |
| Figure III.7 | Densité d'états totale et densité partielle des états des atomes K, Mg et As avec méthode Mbj | 59 |
| Figure III.8 | Variation du coefficient Seebeck en fonction du potentiel chimique à trois températures différentes du KMgAs | 60 |
| Figure III.9 | Variation de la conductivité électrique en fonction du potentiel chimique à trois températures différentes du KMgAs | 61 |
| Figure III.10 | Variation de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique à trois températures différentes du KMgAs | 62 |
| Figure III.11 | Variation du facteur de puissance en fonction du potentiel chimique à trois températures différentes du KMgAs | 63 |

Liste des tableaux

| Tableau | Titre | Page |
|----------------------|---|-------------|
| Tableau I.1 | un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux | 16 |
| Tableau I.2 | Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure $L2_1$ | 19 |
| Tableau I.3 | Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$ | 20 |
| Tableau I.4 | Les trois types possible de la structure des Heusler quaternaire ($XX'YZ$) | 22 |
| Tableau III.1 | Différents types de la structure pour les composés $KMgAs$. | 51 |
| Tableau III.2 | Les différents paramètres selon l'équation de Birch Murnaghan des trois phases du compose Half-Heusler $KMgAs$ | 54 |
| Tableau III.3 | Quelques paramètres obtenus après optimisation | 53 |
| Tableau III.4 | Valeurs des constantes élastiques C_{ij} du compose $KMgAs$ | 54 |
| Tableau III.5 | Module de compressibilité (B) ,module de Young (E), le module de cisaillement (G), le facteur d'anisotropie de Zener (A) et le coefficient de Poisson (ν) | 56 |
| Tableau III.6 | Valeurs du Gap du compose Half-Heusler $KMgAs$ | 58 |

Introduction générale

L'avènement d'outils innovants pour la synthèse, le traitement et la caractérisation des matériaux a ouvert la voie à des percées majeures dans le domaine de la thermoélectricité. Cette quête de nouvelles sources d'énergie durables a suscité un vif intérêt au sein de la communauté scientifique.

La thermoélectricité est une propriété intrinsèque des matériaux qui leur permet de convertir l'énergie thermique en électricité. A l'échelle mondiale, les pertes thermiques colossales liées à la production d'énergie et à la limite du rendement de Carnot justifient amplement la recherche de nouveaux matériaux performants et leur exploitation. Les techniques de modélisation des matériaux, en plein essor, offrent des outils précieux pour explorer et comprendre ces nouveaux matériaux. Une partie de la communauté scientifique s'attelle à optimiser les matériaux thermoélectriques. Si leur rendement de conversion de la chaleur en électricité reste encore relativement faible, diverses méthodes sont mises en œuvre pour l'améliorer. Cependant, ces méthodes expérimentales, encore à leurs débuts, s'avèrent complexes et difficiles à mettre en œuvre.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le contexte global de l'amélioration des rendements de conversion des matériaux thermoélectriques. Plus particulièrement, nous visons à comprendre et prédire théoriquement leurs propriétés thermiques. La modélisation théorique de ces matériaux permet également une étude systématique, parfois inaccessible expérimentalement, car leur élaboration fait appel à des techniques de synthèse de pointe très délicates et coûteuses.

Les recherches récentes en thermoélectricité ont conduit à la découverte de différents types de matériaux thermoélectriques, explorant différentes voies d'optimisation du rendement de conversion des modules thermoélectriques. Ces méthodes d'optimisation dépendent fortement du domaine d'application visé tel l'aéronautique domaine en pleine expansion.

L'une des voies d'amélioration consiste à agir directement sur les propriétés intrinsèques des matériaux bruts, notamment par l'ajout d'éléments dopants ou de défauts à plusieurs échelles de la microstructure.

Cette thèse se concentre sur l'étude de certaines phases appelées Half-Heusler, très répandues et présentes sous une grande variété de compositions. Parmi celles-ci, on trouve de bons matériaux thermoélectriques adaptés à l'aéronautique, mais il en existe aussi de nombreux autres dont les propriétés trouvent des applications dans la plupart des domaines de la physique de la matière condensée.

Les Half-Heusler utilisés pour la thermoélectricité présentent un grand intérêt pour la communauté scientifique car certains possèdent d'excellentes caractéristiques de base. Cependant, une amélioration reste nécessaire car leur conductivité thermique est encore trop élevée, ce qui limite le rendement.

En effet, la performance des matériaux thermoélectriques dépend de la conductivité thermique. Plus celle-ci est faible, plus le rendement de conversion est élevé.

Un module thermoélectrique fonctionne sous l'influence d'un gradient de température. Sans gradient, aucune génération d'électricité n'est possible. Or, plus la conductivité thermique est élevée, plus le matériau va atteindre l'équilibre thermique rapidement et ainsi perdre le gradient de température. De ce fait, il est important de disposer des matériaux avec les conductivités thermiques les plus faibles possibles.

L'objectif principal lié à la problématique des Half-Heusler est la diminution de leur conductivité thermique. Plusieurs groupes ont réussi à modifier ces matériaux dans l'optique d'atteindre ce but. Dans certains cas, la figure de mérite a été grandement augmentée. Cependant, les conductivités thermiques théoriques minimales n'ont pas encore été atteintes, ce qui laisse toujours la voie libre à des améliorations plus poussées.

En 1865, Robert Bunsen et Joseph Stefan démontrent que les semi-conducteurs donnent également naissance à l'effet Seebeck, avec un rendement bien supérieur à celui obtenu avec les métaux.

Introduction générale

En 1909, le scientifique allemand Edmund Altenkirch effectue pour la première fois un calcul satisfaisant des propriétés des circuits thermoélectriques.

En 1950, Abraham Ioffe découvre que les semi-conducteurs dopés présentent un effet thermoélectrique plus élevé que les autres matériaux.

En 1990, un regain d'intérêt pour la thermoélectricité émerge en raison des préoccupations environnementales croissantes.

Chapitre I

Propriétés thermoélectriques et généralités sur les composés Heusler

I- Propriétés thermoélectriques

I.1 Introduction

La thermoélectricité est un domaine de la physique qui étudie les propriétés thermiques et électriques des matériaux thermoélectriques et leur utilisation dans divers dispositifs. Les matériaux dont comprennent les métaux, les alliages, les semi-conducteurs et les matériaux organiques.

Le principe de la thermoélectricité repose sur les effets thermoélectriques, qui se produisent lorsqu'une différence de température est appliquée à deux matériaux différents, générant ainsi une différence de potentiel électrique. Cette différence de potentiel peut être utilisée pour produire de l'électricité à partir de chaleur, ou inversement pour refroidir des systèmes électroniques de haute puissance.

Pour décrire ce transport d'électrons en présence de gradients de température, on part d'une distribution de Maxwell-Boltzmann hors équilibre. On utilise alors l'équation de transport de Boltzmann (ETB), initialement développée pour décrire le comportement des gaz dilués. Cependant, il a été démontré que cette équation peut s'appliquer à de nombreux types de particules qui interagissent par des forces à courte portée [1].

I.2 Historique de la thermoélectricité.

La thermoélectricité a connu deux périodes majeures de développement. La première s'étend de 1821 à 1851, tandis que la seconde se situe de la fin des années 1930 au début des années 1960. En 1821, le physicien allemand Thomas Johann Seebeck découvre le premier effet thermoélectrique [2]. Il observe qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes, reliés à leurs extrémités par des jonctions, et que l'une des jonctions est maintenue à une température plus élevée que l'autre. Initialement, cet effet est interprété comme l'apparition d'un champ magnétique et est même utilisé pour expliquer le champ magnétique terrestre [3]. Cependant, il est plus tard démontré que ce phénomène s'explique par l'apparition d'un courant électrique entre les jonctions chaude et froide.

En 1834, le physicien français Jean Peltier découvre le second effet thermoélectrique [4], qui est en réalité le phénomène inverse de l'effet Seebeck. Il observe que l'application d'un courant à un solide métallique entraîne un déplacement de chaleur d'une face à l'autre. Les explications fournies par Peltier à ce phénomène se révèlent également incorrectes.

En 1851, William Thomson (lord Kelvin) relie les effets Seebeck et Peltier [5]. Il établit qu'un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec l'environnement extérieur. De même, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur.

I.3 Equation de transport de Boltzmann

Elle reste valide même à l'échelle microscopique, là où l'équilibre thermodynamique spatial et temporel ne peut pas être clairement défini. Des équations macroscopiques telles que la loi de Fourier pour la conduction de la chaleur, la loi d'Ohm pour la conductivité électrique, la loi de Fick pour la diffusion, peuvent toutes être dérivées de l'équation de transport de Boltzmann dans la limite macroscopique [6].

Cette approche théorique permet de comprendre comment les matériaux thermoélectriques transportent la chaleur et l'électricité à travers des gradients de température, ce qui est crucial pour optimiser leur efficacité et leur utilisation dans diverses applications.

L'équation de transport de Boltzmann est une équation semi-classique qui décrit la trajectoire des particules de manière classique, tandis que leurs interactions (collisions) sont décrites de manière quantique. Elle lie la diffusion, la dérive et les collisions dans un système de particules selon l'équation suivante :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{v} \nabla_v f + \dot{r} \nabla_r f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (I.1)$$

Dans cette équation, les particules (électrons) sont représentées par une fonction de distribution $f(r, k, t)$, qui décrit l'évolution temporelle de la fonction de distribution de la position $r(t)$ et de la quantité de mouvement $p(t)$ de la particule à un instant t . Cependant, cette approche pose un défi quant au principe d'incertitude de Heisenberg [7].

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar/2 \quad (I.2)$$

selon lequel il est impossible de déterminer simultanément la position et l'impulsion d'une particule avec une précision arbitraire. Malgré ses limites en termes de description précise des effets de la mécanique quantique, l'équation semi-classique de transport de Boltzmann est souvent utilisée pour décrire la trajectoire d'un électron dans l'espace de la phase (r, k) , et est considérée comme la meilleure description mathématique des transporteurs et des distributions de porteurs dans la modélisation des dispositifs à semi-conducteurs. L'équation de transport de Boltzmann a été formulée pour décrire la fonction de distribution en tenant compte des forces externes et des processus de diffusion. Cette distribution est d'une importance capitale pour calculer les propriétés macroscopiques des matériaux [8-9].

I.4 Effets thermoélectriques.

Les effets thermoélectriques décrivent l'interaction entre la chaleur et l'électricité dans les solides. Sur la base de ces effets, des dispositifs thermoélectriques ont été développés et utilisés pour la production d'énergie ou la réfrigération. Les effets thermoélectriques qui ont lieu dans un module thermoélectrique (MTE) comprennent : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. Ces trois effets sont liés par les relations de Kelvin [10]. Ils représentent les fondamentaux de la thermoélectricité.

I.4.1 Effet Seebeck

Le premier effet thermoélectrique à avoir été découvert est l'effet éponyme mis en évidence par Thomas Johann Seebeck en 1821[2]. Il a observé une différence de potentiel lorsque deux matériaux métalliques A et B sont connectés ensemble et qu'il existe une différence de température entre les deux jonctions. Lorsque le circuit est ouvert comme illustré dans la figure I.1, une différence de potentiel ΔV apparaît entre les deux jonctions. C'est l'effet Seebeck. La différence de potentiel est directement proportionnelle à la différence de température ΔT entre les deux jonctions:

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{I.3})$$

où S_{AB} est le coefficient de Seebeck. S_{AB} est positif si la différence de potentiel tend à créer un courant de la 1^{ère} jonction vers la 2^{ème} jonction si $T_1 > T_2$. S_{AB} sera négatif dans le cas opposé. Nous verrons plus tard que ceci peut être compris en spécifiant quels sont les porteurs de charge mis en jeu. En envisageant maintenant les deux jonctions en matériaux A et B comme des semi-conducteurs respectivement de type n et de type p, l'effet Seebeck peut être expliqué par la diffusion des porteurs de charge, les électrons (e^-) ou les trous (e^+), du côté chaud vers le côté froid. Lorsque le circuit est ouvert, les électrons se rassemblent dans la partie froide du matériau de type n, tandis que les trous se rassemblent dans la partie froide du matériau de type p. Par conséquent, la partie froide du semi-conducteur de type n est polarisée négativement, tandis que celle du semi-conducteur de type p est polarisée positivement. Cette différence de charges crée une différence de potentiel entre les deux extrémités froides de ces matériaux

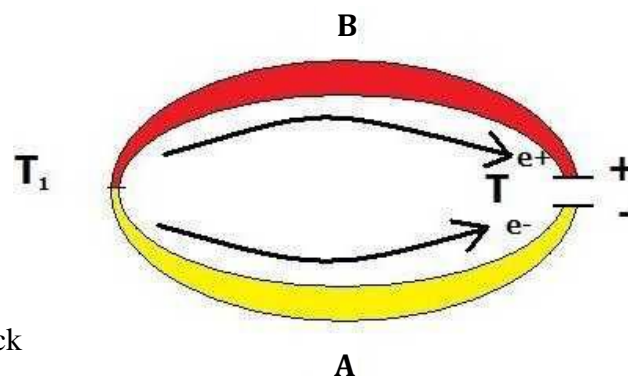


Figure. I.1 Effet Seebeck

Coefficient seebeck S_{AB} également connu sous le nom de "Pouvoir Thermoélectrique", est exprimé en volts par kelvin ($V.K^{-1}$) ou plus couramment en microvolts par kelvin ($\mu V/K$) en raison des valeurs typiques de ce coefficient dans les matériaux usuels.

I.4.2 Effet Peltier

En 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique [4] : lorsqu'un courant électrique traverse deux matériaux de natures différentes, une différence de température apparaît aux jonctions. Ainsi, un matériau thermoélectrique peut être utilisé pour générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique.

$$\Pi_{AB} = \frac{Q}{I} \quad (I.4)$$

Où :

- I représente le courant électrique,
- Q représente la chaleur libérée.

Si un courant imposé dans le sens de A vers B entraîne une libération de chaleur en B et une absorption en A, alors Π_{AB} est positif.

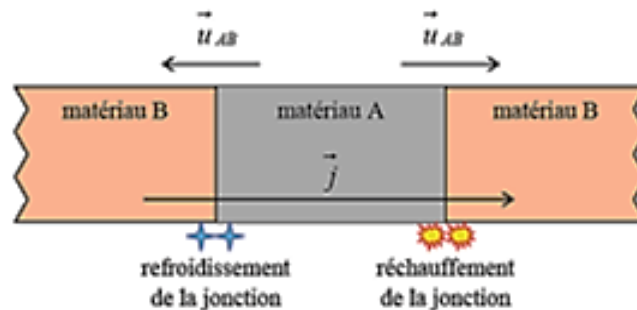
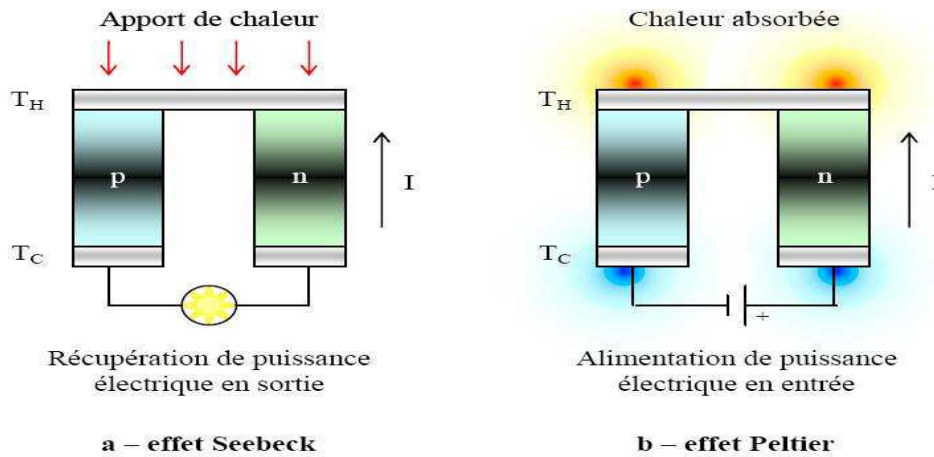


Figure. I.2 Illustration de l'effet Peltier

L'effet Peltier, a été mis en évidence par Jean-Charles Athanase Peltier en 1834. En reprenant le même système que précédemment dans le cas de l'effet Seebeck (voir figure I.2), lorsqu'une densité de courant électrique \vec{J}_q est imposée à travers les jonctions entre les conducteurs A et B, et que $T_1=T_2$, cela entraîne une création ou une dissipation de chaleur: c'est l'effet Peltier. De même, il existe une relation de proportionnalité directe entre la densité de courant de chaleur induite \vec{J}_h et la densité de courant électrique \vec{J}_q :

$$\vec{J}_h = \Pi_{AB} \vec{J}_q \quad (I.5)$$

où Π_{AB} représente le coefficient Peltier. Ce coefficient est défini positif lorsque qu'un courant traversant le conducteur A de la jonction 1 à la jonction 2 entraîne le réchauffement de la jonction 1 et le refroidissement de la jonction 2.



a – générateur thermoélectrique – b – refroidisseur thermoélectrique.

Figure. I.3 Illustration comparative des effets Seebeck et Peltier

I.4.3 Effet Thomson

Dans un matériau, les propriétés thermoélectriques telles que le coefficient Seebeck dépendent généralement de la température. L'effet "Thomson" est attribué à la variation du coefficient Seebeck en fonction de la température [11]. Lorsqu'un conducteur est exposé à un gradient de température $\vec{\nabla}T$ et est parcouru par une densité de courant \vec{J}_q , une création ou une absorption de chaleur se produit, similaire à l'effet Peltier, comme illustré dans la figure I.3. C'est une manifestation continue de l'effet Peltier, et la chaleur générée est distincte de celle produite par l'effet Joule. La quantité de chaleur par unité de temps et par unité de volume Q_T émise ou absorbée est proportionnelle au produit scalaire de la densité de courant et du gradient de température :

$$Q_T = -\tau \vec{J}_q \cdot \vec{\nabla}T \tag{I.6}$$

où τ est le coefficient Thomson.

Des relations existent entre les coefficients Seebeck, Peltier et Thomson, comme démontré par Lord Kelvin en 1854. L'effet Thomson peut être considéré comme une version continue de l'effet Peltier.

Les trois coefficients absolus S , Π et τ sont liés:

$$\Pi_{AB} = \tau ST \tag{I.7}$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \tag{I.8}$$

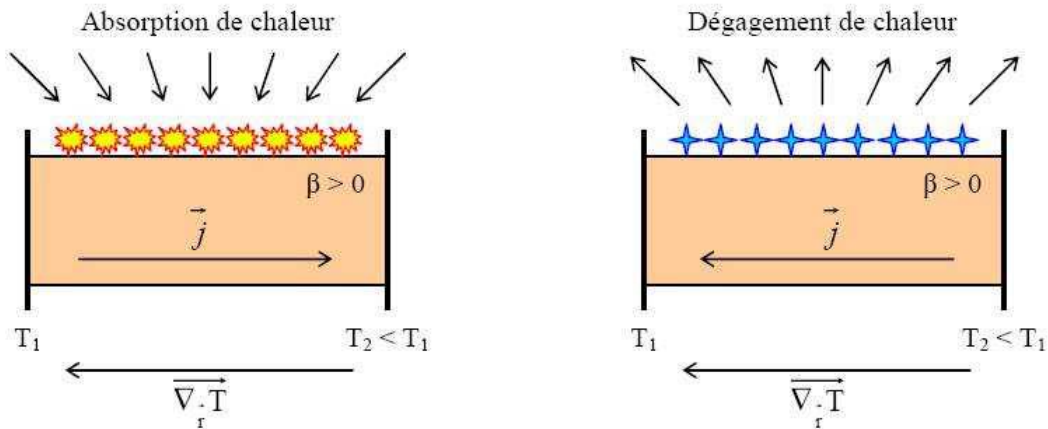


Figure. I.4 schémas explicatifs de l'effet Thomson dans un matériau

I.5 Performances et interdépendance des grandeurs

I.5.1 Conductivité électrique $\sigma(\Omega^{-1}m^{-1})$ ou (S/m)

La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité électrique [12]. Elle représente la facilité avec laquelle un matériau permet le passage du courant électrique, mesurée comme la conductance d'une portion de matériau d'une longueur de 1 mètre et d'une section de 1 mètre carré. Les métaux, tels que le cuivre ou l'aluminium, sont parmi les meilleurs conducteurs car ils ont des porteurs de charge libres, généralement des électrons.

I.5.2 Conductivité thermique $\lambda (W.m^{-1}K^{-1})$

La conductivité thermique décrit la capacité d'un matériau à conduire la chaleur (aussi appelée processus de Fourier ou sa résistance thermique. Elle caractérise le transfert de chaleur par conduction à travers un matériau [13].

I.5.3 Mobilité électronique μ

La mobilité électronique est définie par l'équation :

$$v_d = \mu \cdot E \quad (\text{I.9})$$

Où E représente le champ électrique appliqué au matériau, v_d est la vitesse de dérive des électrons due au champ électrique, et μ est la mobilité des électrons.

La mobilité s'exprime en $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ et dépend de la charge élémentaire e , de la masse effective m^* et du temps moyen τ entre deux collisions de charges selon la relation :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (\text{I.10})$$

I.5.4 Concentration d'électrons

La concentration d'électrons en déséquilibre thermique peut être exprimée en termes de la probabilité d'occupation $f(E)$, qui dépend de la température. Lorsque le système est en équilibre thermique, cette distribution devient la distribution de Fermi-Dirac $f_0(E)$, qui est égale à l'unité au zéro absolu lorsque E est inférieur à l'énergie de Fermi E_F , et égale à E lorsque E est supérieur à E_F . La concentration d'électrons en équilibre thermique est donnée par l'intégrale de $g(E)$, qui représente la densité d'états, multipliée par $f_0(E)$:

$$n = \int_0^\infty g(E) f_0(E) dE \quad (\text{I.11})$$

Où $g(E)$ est la densité d'états, donnée par:

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \quad (\text{I.12})$$

Et $f_0(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac:

$$f_0(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)+1} \quad (\text{I.13})$$

En utilisant ces équations (I.12) et (I.13), la concentration d'électrons en équilibre thermique peut être exprimée comme suit:

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty E^{1/2} \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)+1} dE \quad (\text{I.14})$$

Il est à noter que E_F représente l'énergie de Fermi, k est la constante de Boltzmann, T est la température en kelvins, et m^* est la masse effective de l'électron.

I.5.5 Facteur de mérite ZT

Les matériaux thermoélectriques sont définis par trois paramètres essentiels:

- Le coefficient Seebeck (S), mesuré en Volts par Kelvin (V/K).
- La conductivité électrique (σ), exprimée en Siemens par mètre (S/m).
- La conductivité thermique (λ), notée en Watts par mètre-Kelvin (W/m·K).

D'un point de vue qualitatif, il est évident qu'un matériau thermoélectrique performant doit avoir un coefficient Peltier ou Seebeck élevé pour engendrer les effets désirés. Sa résistivité électrique (ρ) doit être minimale pour réduire les pertes de chaleur dues à l'effet Joule, tandis que sa conductivité thermique (λ) doit être faible pour maintenir une différence de température notable entre ses extrémités. Ces trois paramètres sont combinés dans le facteur de mérite ZT [14], où un ZT plus élevé indique une meilleure performance thermoélectrique. Il est souvent plus pratique de travailler avec une version adimensionnelle du facteur de mérite, ZT , où T représente la température en kelvins:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} T \quad (\text{I.15})$$

Ou encore, en termes de facteur de puissance P_F , qui dépend uniquement des propriétés électriques du matériau:

$$ZT = \frac{P_F}{\lambda} T \quad (\text{I.16})$$

Les trois propriétés de transport, σ , S , et λ , sont liées à la concentration des porteurs de charge. Les métaux, par exemple, présentent une faible performance thermoélectrique en raison de leur pouvoir thermoélectrique limité et de leur grande conductivité thermique électronique. D'autre part, les isolants ou les semi-conducteurs faiblement dopés affichent un pouvoir thermoélectrique important et une faible conductivité thermique électronique, mais leur densité de porteurs est souvent insuffisante, ce qui entraîne une résistivité électrique élevée et donc un facteur de mérite réduit. En pratique, les meilleures performances sont généralement observées pour des concentrations de porteurs de l'ordre de 10^{18}cm^{-3} à 10^{19}cm^{-3} .

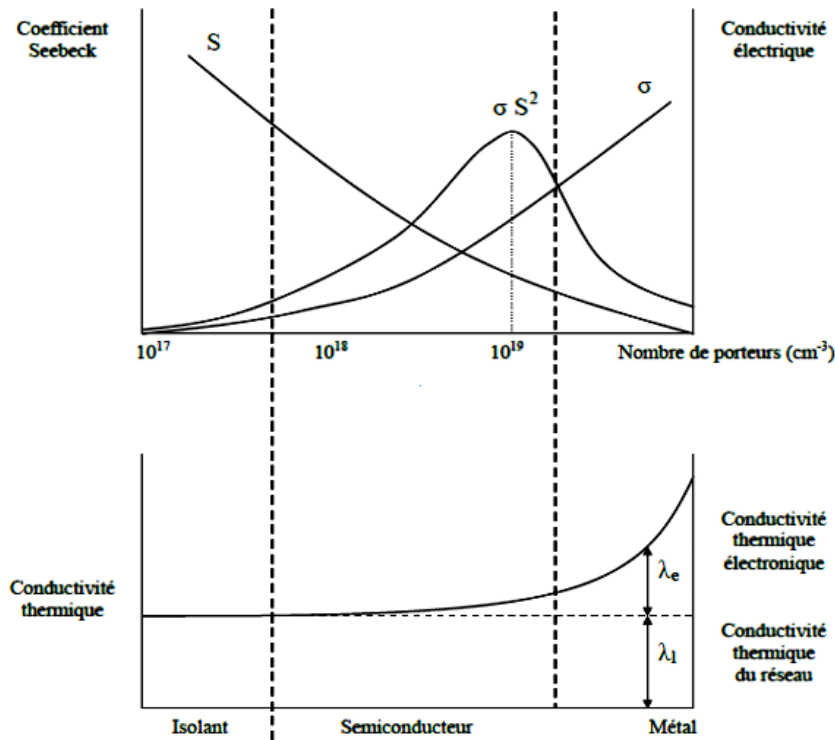


Figure. I.5 Variation schématique des propriétés de transport des solides en fonction de la concentration de porteurs de charge à température ambiante [13].

I.6 Technologie de conversion thermoélectrique

Les applications thermoélectriques sont dédiées à la génération de puissance électrique ou à la réfrigération et cette conversion est réalisée à l'aide des convertisseurs thermoélectriques.

I.6.1 Générateurs de puissance

L'application la plus importante de la thermoélectricité est celle de l'industrie spatiale. C'est grâce à la longue durée de vie des modules qu'il fut possible d'envoyer des sondes spatiales pour survoler les planètes, comme les sondes Voyager qui furent envoyées à l'espace en 1977 et qui sont fonctionnelles jusqu'à aujourd'hui. Par ailleurs, la compagnie Biolite a lancé la commercialisation d'un produit basé sur les modules TE en 2011. Ce produit consiste en un réchaud à bois qui permet de recharger des appareils électroniques par port USB (figure I. 7).



Figure. I.6 Réchaud de camping de marque Biolite charge un smartphone

La source chaude est la chaleur du feu, et la source froide est le ventilateur comme l'illustre (Figure I. 7).

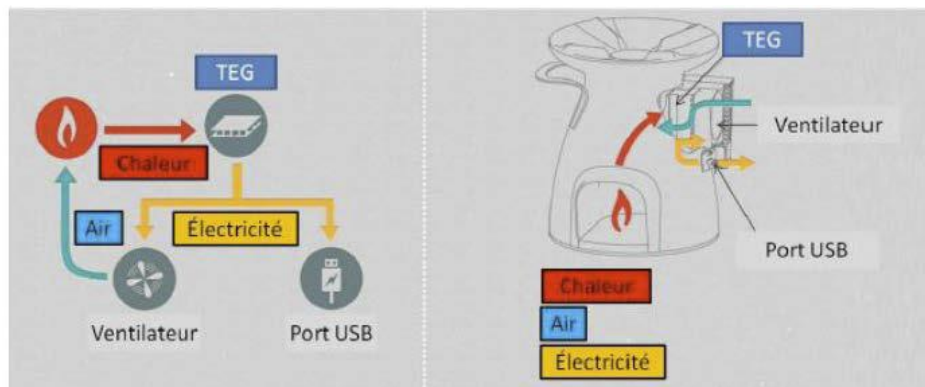


Figure. I.7 Dispositif Biolite.

En ce qui concerne les sources de basse puissance, on peut donner comme exemple les montres commercialisées par Seiko (1998, Japon) (Figure I. 8) qui utilisent la différence de température de quelques degrés entre la température ambiante et celle du corps humain pour générer une puissance de $\sim 22 \mu\text{W}$ (à une tension $\sim 0,3 \text{ V}$), suffisante pour motoriser une montre [15, 16].

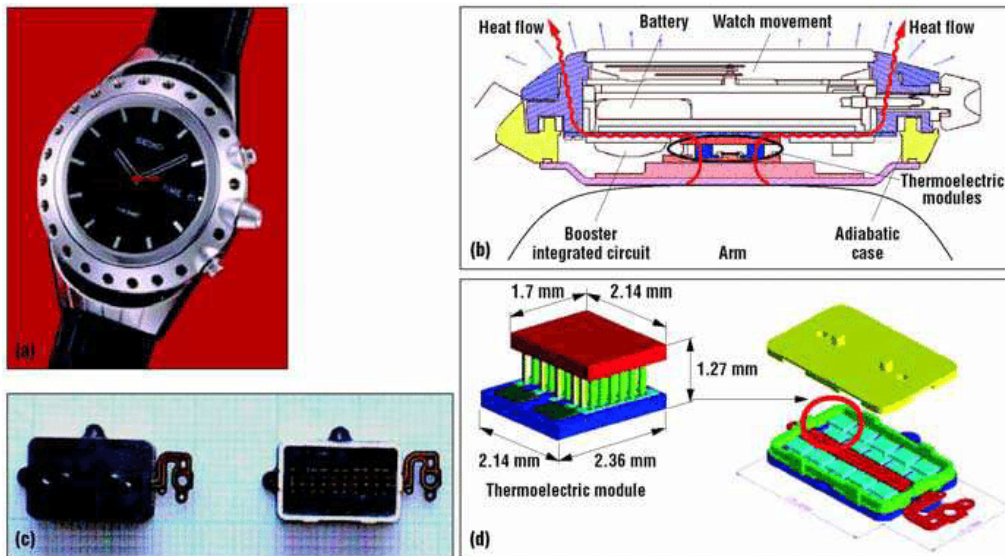


Figure. I.8 Montre Thermique Seiko : (a) le produit ; (b) coupe transversale; (c) modules thermoélectriques ; (d) schéma d'un module thermoélectrique. (source Seiko)

I.6.2 Refroidissement

Par rapport aux techniques conventionnelles, le refroidissement par effet thermoélectrique confère le même avantage que celui des générateurs, c'est-à-dire celui de ne pas utiliser de liquide ou de gaz réfrigérant, d'où l'intérêt écologique des applications.

Grâce à leur compacité, les réfrigérateurs peuvent être utilisés pour le refroidissement local, en intégrant le refroidisseur près du composant à refroidir. Cela conduit à l'augmentation des performances dynamiques du système de refroidissement. Actuellement, plusieurs types de dispositifs à base des modules thermoélectriques sont commercialisés pour différents domaines d'applications : domestique (réfrigérateurs portables...), automobile (sièges localement refroidis...) (Figure I. 10) , photovoltaïque (module hybride photovoltaïque-thermoélectrique), électronique (refroidissement actif et local des microprocesseurs) (Figure I. 9) .



Figure. I.9 refroidisseur de microprocesseurs

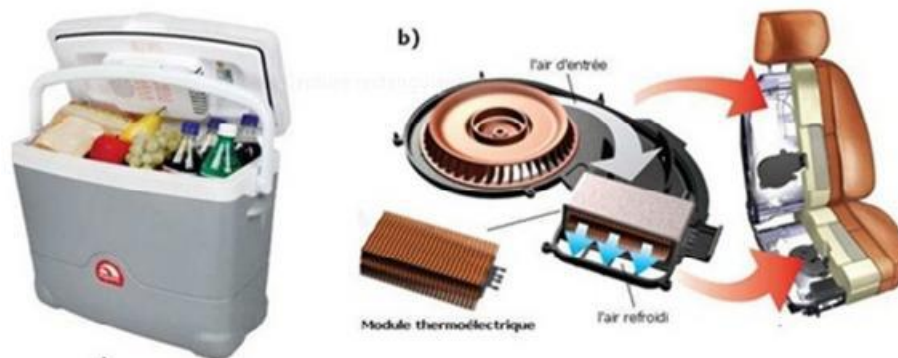


Figure. I.10 (a) réfrigérateur portable, (b) siège automobile

I.6.3 Matériaux thermoélectriques

L'histoire du développement des matériaux thermoélectriques a débuté avec des semi-conducteurs simples tels que SiGe, InSb ou PbTe [17, 18] pour évoluer vers des matériaux plus complexes comme les skutterudites [19,20], les clathrates [21,22], les chalcogénures [23], les cobaltites [24], les alliages half-Heusler [25] et d'autres. Une autre catégorie de matériaux thermoélectriques, de dimensionnalité plus basse, comprend les puits quantiques [26, 27], les nanofils [28, 29], et les jonctions moléculaires [30]. La Figure I.12 illustre les valeurs de ZT pour différents types de matériaux thermoélectriques semi-conducteurs.

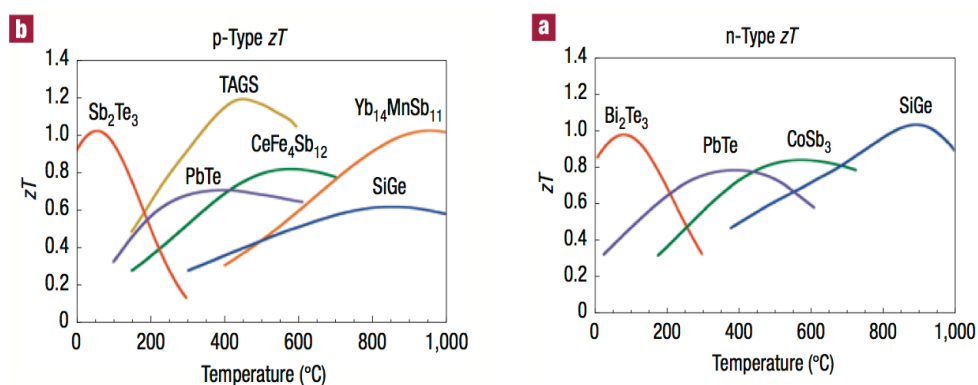


Figure. I.11 Figure de mérite zT en fonction de la température pour différents matériaux half-Heusler. La figure de gauche présente les semi-conducteurs de type n et la figure de droite les semi-conducteurs de type p [31].

II. Généralités sur les alliages Heusler

II.1 Introduction

Au début du 19^{ème} siècle, Fritz Heusler a découvert une classe de matériaux très captivants sous forme d’alliage avec une formule de type Cu₂MnAl qui se comportent comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [32]. Cette classe de matériaux importants englobe une large collection de plus de 1000 composés identifiés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. C'est en 1934 qu'une étude par rayon X, menée par Bradley et Rodger, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [33]

Le tableau I.1 montre un schéma de couleur non exhaustive des différents éléments possible permettant la combinaison éventuelle pour former les alliages dits full Heusler.

Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être envisagées en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [34]. Par exemple, les composés Heusler non magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs.

Les Semi-conducteurs comportent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 Combinaisons et ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l'énergie. Leurs gaps peuvent varier de 0 à 4 eV en modifiant simplement leur composition chimique. Ainsi, ils sont considérés comme des candidats potentiels pour les applications des cellules solaires et des applications thermoélectriques.

Tableau I.1 : un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux [35].

X₂YZ Heusler compounds

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----|
| H 2.20 | | | | | | | | | | | | | | | | | He | |
| Li 0.98 | Be 1.57 | | | | | | | | | | | B 2.04 | C 2.55 | N 3.04 | O 3.44 | F 3.98 | Ne | |
| Na 0.93 | Mg 1.31 | | | | | | | | | | | Al 1.61 | Si 1.90 | P 2.19 | S 2.58 | Cl 3.16 | Ar | |
| K 0.82 | Ca 1.00 | Sc 1.36 | Ti 1.54 | V 1.63 | Cr 1.66 | Mn 1.55 | Fe 1.83 | Co 1.88 | Ni 1.91 | Cu 1.90 | Zn 1.65 | Ga 1.81 | Ge 2.01 | As 2.18 | Se 2.55 | Br 2.96 | Kr 3.00 | |
| Rb 0.82 | Sr 0.95 | Y 1.22 | Zr 1.33 | Nb 1.60 | Mo 2.16 | Tc 1.90 | Ru 2.20 | Rh 2.28 | Pd 2.20 | Ag 1.93 | Cd 1.69 | In 1.78 | Sn 1.96 | Sb 2.05 | Te 2.10 | I 2.66 | Xe 2.60 | |
| Cs 0.79 | Ba 0.89 | | | Hf 1.30 | Ta 1.50 | W 1.70 | Re 1.90 | Os 2.20 | Ir 2.20 | Pt 2.20 | Au 2.40 | Hg 1.90 | Tl 1.80 | Pb 1.80 | Bi 1.90 | Po 2.00 | At 2.20 | Rn |
| Fr 0.70 | Ra 0.90 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | La 1.10 | Ce 1.12 | Pr 1.13 | Nd 1.14 | Pm 1.13 | Sm 1.17 | Eu 1.20 | Gd 1.20 | Tb 1.10 | Dy 1.22 | Ho 1.23 | Er 1.24 | Tm 1.25 | Yb 1.10 | Lu 1.27 | | |
| | | Ac 1.10 | Th 1.30 | Pa 1.50 | U 1.70 | Np 1.30 | Pu 1.28 | Am 1.13 | Cm 1.28 | Bk 1.30 | Cf 1.30 | Es 1.30 | Fm 1.30 | Md 1.30 | No 1.30 | Lr 1.30 | | |

En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [36]. D'autre part, sur la base de leur structures de bandes électroniques calculées une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [37,38].

Une large classe de composés magnétiques X_2YZ manifeste tous les types de comportement magnétique et les propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [39], magnéto-caloriques [40] magnéto-structurales [41].

La grande famille des composés ferromagnétiques demi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend des matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique.

Les alliages Heusler suscite une attention particulière en raison de leurs températures de Curie élevées [42]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [43].

II.2. Nomenclature des alliages Heusler

Il existe deux familles différentes d'alliages Heusler : dont la première famille d'alliages dite half-Heusler de formule XYZ selon une stœchiométrie de 1:1:1 et la deuxième dite full-Heusler de formule X_2YZ selon une stœchiométrie de 2:1:1. Généralement, dans les deux cas X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément *sp*. Les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées.

II.2.1. Alliages half-Heusler

Généralement, les alliages half-Heusler XYZ peuvent être constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. Concernant la nomenclature dans ce manuscrit, nous tiendrons en compte l'électronégativité. En d'autres termes, l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin, c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi , ZrNiSn , LuAuSn [44,45]. Il faut noter qu'on doit faire attention dans le choix des positions atomiques pour les éléments X, Y et Z parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

II.2.2. Alliages Heusler

Auparavant, les alliages Heusler ont été souvent considérés comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique (figure I.1). Cependant, dans certains cas, Y peut être remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

Généralement, l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à la fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [46,47]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [48]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA).

II.3 Structure cristalline des alliages d'Heusler et leur applications

II.3.1 Alliages full-Heusler

Les alliages Heusler ou *full-Heusler* sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ , la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée $L2_1$. Cette structure régulière a comme prototype Cu_2MnAl [33,49]. Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ ($n^\circ 225$), les atomes X, Y et Z occupent respectivement les positions de *Wyckoff* 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$). Chaque atome est situé dans un environnement cubique. Les atomes X sont entourés, en premiers voisins, par 4 atomes Y et 4 atomes Z, alors que les espèces chimiques Y et Z sont chacune entourées par 8 atomes X. Toutes ces informations sont indiquées dans le **tableau I.2**.

Tableau I.2: Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure $L2_1$. a_0 est le paramètre de maille de l'alliage

| Atome | 1 ^{er} voisins | d / a_0 | 2 nd voisins | d / a_0 | 3 ^{ième} voisins | d / a_0 |
|-------|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| X | 4Y et 4Z | 0.433 | 6X | 0.5 | 12X | 0.707 |
| Y | 8X | 0.433 | 6Z | 0.5 | 12X | 0.707 |
| Z | 8X | 0.433 | 6Y | 0.5 | 12X | 0.707 |

II.3.2 Alliages Half-Heusler

Half-Heusler ont la formule générale XYZ selon une stœchiométrie de 1:1:1 Cette structure correspond à celle d'un alliage full-Heusler X_2YZ où un atome X sur deux aurait été éliminé de la structure élémentaire. Les composés Half-Heusler forment une famille des composés ternaires semi-conducteurs classique à couche électronique complètement remplie qui cristallisent dans une structure zinc blende (ZnS-type), tel que le composé GaAs. Les huit électrons de valence sont répartis entre trois atomes au lieu de deux. Le troisième atome occupe les lacunes octaédriques dans la structure de type ZnS. Ce fait mène automatiquement à la formation d'un sous-réseau de type NaCl caractérisé par une interaction de liaison ionique. La relation entre ces différents réseaux cristallins est représentée sur **la figure I.12**. En plus des composés à 8 électrons de valence appelés principalement "phases de Nowotny-Jaza[50-52], des semi-conducteurs non conventionnels à 18 électrons de valence sont connus.

Généralement, les half-Heusler (demi-Heusler) cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, C1b). Dans cette structure, Les atomes des positions Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) forment le sous réseau ionique de type NaCl, tandis que les atomes de positions 4a et 4c (1/4, 1/4, 1/4) construit le sous réseau covalent de types ZnS.

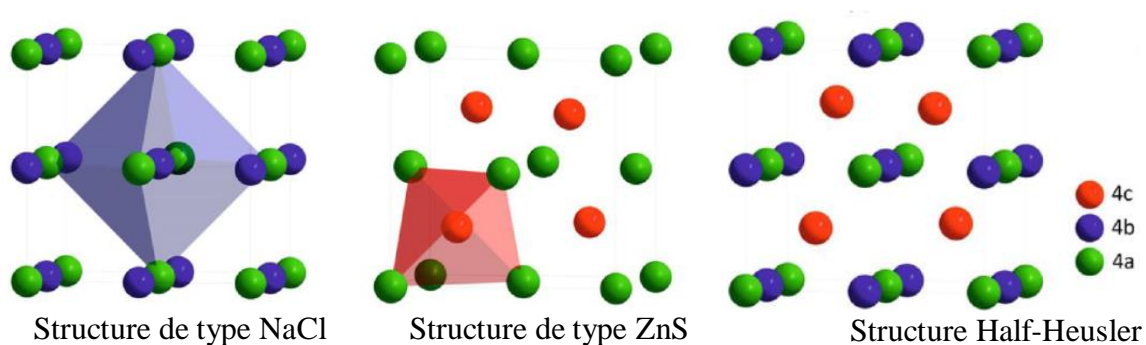


Figure I.12 : Matériaux Half-Heusler obtenus en combinant une structure de type NaCl avec une structure de type ZnS

Dans ce type de structure, l'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments. En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le tableau I.2) est fréquemment observé. MgCuSb est un exemple de l'arrangement atomique "normal" que l'on peut trouver dans la majorité des half-Heusler. L'élément le plus électronégatif Sb et l'élément le plus électropositif Mg forment le sous réseau de type NaCl, et le sous réseau de type ZnS est

construit par l'élément d'électronégativité intermédiaire Cu et l'élément le plus électronégatif Sb. Par conséquent, les éléments les plus électronégatifs et les plus électropositifs coordonnent l'atome d'électronégativité intermédiaire sous la forme d'un cube idéal. Dans MgAgAs, les atomes Ag et As forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Mg et Ag construisent une maille de type NaCl[52]. Bien que MgAgAs est le prototype attribué à tous les composés semi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés half-Heusler [53]. Nous tenons à souligner que l'attribution correcte des positions du réseau est cruciale pour comprendre la relation entre les propriétés structurales de ces matériaux et qu'il faut faire très attention lors de la réalisation des études théoriques pour obtenir des résultats corrects.

Tableau I.3 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C1_b$

| Différents arrangements | 4a (0,0,0) | 4b (1/2,1/2,1/2) | 4c (1/4,1/4,1/4) |
|-------------------------|------------|------------------|------------------|
| Type I | X | Y | Z |
| Type II | Z | X | Y |
| Type III | Y | Z | X |

II.3.3. Alliages d'Heusler inverses

Dans la structure full-Heusler X_2YZ , les deux atomes X sont équivalents par symétrie, l'un des atomes X occupe le site 4c (1/4,1/4,1/4) et l'autre occupe le site 4d (3/4,3/4,3/4). Une structure Heusler inverse est observée lorsque le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes.

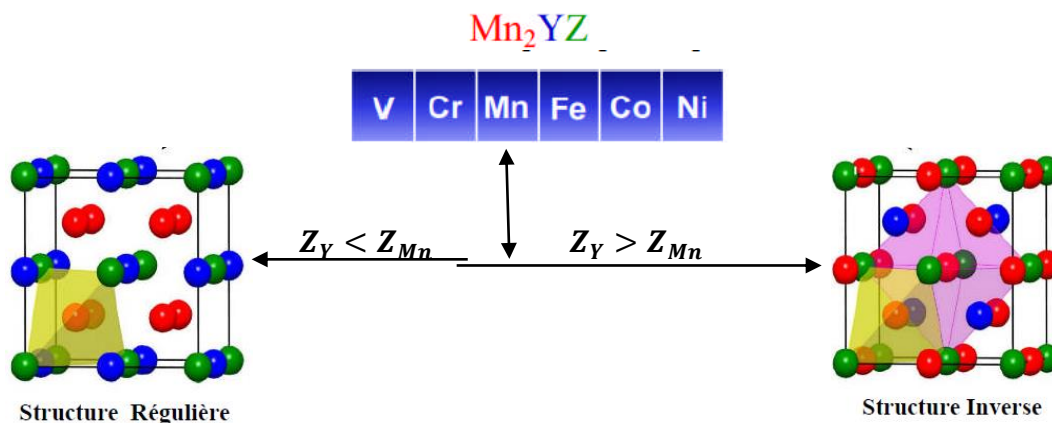


Figure I.13: Structure régulière et inverse pour les composés Heusler à base de Mn_2 . Les deux structures peuvent être formées pour les composés Heusler à base de Mn_2 en fonction du nombre atomique de l'élément sur la position Y

Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure de type NaCl pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. Cette structure présente le prototype Hg_2CuTi [54], et elle est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 4d ($3/4$, $3/4$, $3/4$), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b ($1/2$, $1/2$, $1/2$) et 4c ($1/4$, $1/4$, $1/4$), respectivement

Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule $(XY)X'Z$. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z(Y) > Z(Mn)$ comme illustré dans la figure III.18. Un exemple qui a été bien étudié est le Mn_2CoSn où plus précisément $(MnCo)MnSn$ [55,56].

II.3.4. Alliages d'Heusler quaternaires

Dans une structure full-Heusler X_2YZ , où chaque site de sous-réseau est occupé par un élément différent c'est-à-dire l'un des éléments X est substitué par un autre élément de métal de transition X' , alors l'alliage Heusler généré est un quaternaire avec la formule chimique $XX'YZ$. Cette structure présente le prototype $LiMgPdSn$ connu par Y-type structure (Space group n° 216; $F43m$) [57]. Dans le cas où le numéro atomique diminue le long de X, X' et Y, la structure prototype $LiMgPdSn$ est la plus stable [58].

Tableau I.4 : Les trois types possible de la structure des Heusler quaternaire (XX'YZ)

| | 4a (0, 0, 0) | 4b (1/2,1/2,1/2) | 4c (1/4,1/4,1/4) | 4d (3/4,3/4,3/4) |
|----------------|--------------|------------------|------------------|------------------|
| Type I | Z | X' | X | Y' |
| Type II | Z | Y' | X | X' |
| Type II | Z | X | X' | Y' |

On distingue la configuration où les deux éléments différents X et X' occupent les positions $4a$ et $4d$, respectivement, Y est placé sur les positions $4b$ et Z sur les positions $4c$. Il y a encore deux co-inéquivalentes possibles si on fixe la position de l'atome Z en $4a$ et on permute les trois autre positions. Les trois configurations résultantes [58-60] sont illustrées dans le tableau I.4 et schématisées dans la figure I.19.

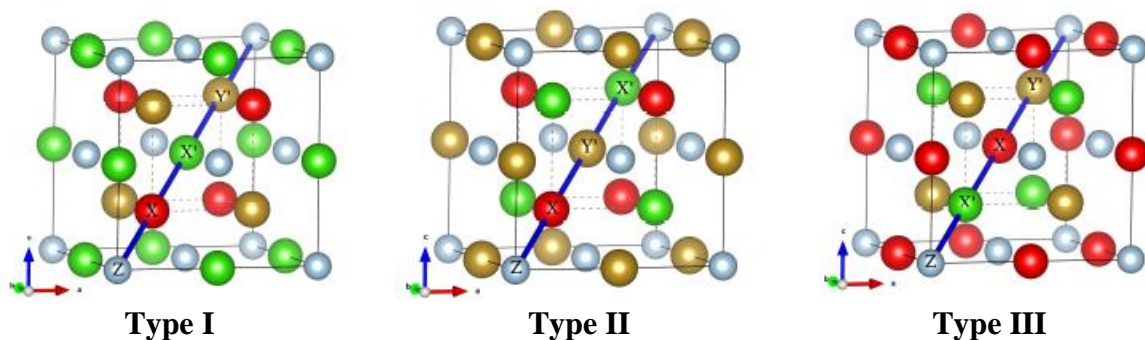


Figure III.14: Structure cristalline des trois types possible des composées Heusler quaternaires XX'YZ

Références :

- [1] Lenoir, B, Introduction à la thermoélectricité, (2008).
- [2] T. J. Seebeck, Magnetic Polarization of metals and minerals, Abhand. Deut. Akad. Wiss, Berlin, (1822).
- [3] D. R. Penn, *Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors*, Physical Review **128**, 2093 (1962).
- [4] J. C. Peltier, Ann. Chem. 1834, LVI, 371.
- [5] W. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 91, (1851).
- [6] G. M. Kremer, *An introduction to the Boltzmann equation and transport processes in gases*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [7] W. Heisenberg, "Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Dynamik", Zeitschrift für Physik, 43, (1927), 172-198.
- [8] H. Gzyl, *Integration of the Boltzmann equation in the relaxation time approximation*, Journal of Statistical Physics 29, 617 (1982).
- [9] T. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. Badding, and J. O. Sofo, *Transport coefficients from first-principles calculations*, Physical Review B 68, 125210 (2003).
- [10] Jonas, Roux-Briffaud, Etude bibliographique, in: La Thermoélectricité, 2008.
- [11] William Thomson, la théorie dynamique de la chaleur. Sér. I, 17, (1852), page 209-252.
- [12] Xu, S., Shi, X.-L., Dargusch, M., Di, C., Zou, J., & Chen, Z.-G. Conducting polymer-based flexible thermoelectric materials and devices: From mechanisms to applications. Progress in Materials Science, 121, 100840. 2021
- [13] A. F. Ioffe, Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling, Info search London (1957)
- [14] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, FL, (1995).
- [15] J. A. Paradiso, T. Starner, "Energy Scavenging for Mobile and Wireless Electronics» Pervasive Computing, IEEE, 4, (2005) 18-27.
- [16] M. Kishi *et al* "Micro-thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source"; Proceedings 18th International conference on thermoelectrics. Baltimore 1999. IEEE Catalog N° 99TH8407 p301-307.
- [17] C. Wood. Materials for thermoelectric energy conversion. Reports on Progress in Physics, 51(4) 459,1988.
- [18] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. British Journal of Applied Physics, 5(11) 386, 1954.

- [19] Glen A. Slack and Veneta G. Tsoukala. Some properties of semiconducting IrSb₃. *Journal of Applied Physics*, 76(3) 1665-1671, August 1994.
- [20] M. Rull-Bravo, A. Moure, J. F. Fernandez, and M. Martín-González. Skutterudites as thermoelectric materials : revisited. *RSC Advances*, 5(52) 41653-41667, May 2015.
- [21] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, and S. B. Schujman. Semiconducting Ge clathrates : Promising candidates for thermoelectric applications. *Applied Physics Letters*, 73(2) 178-180, July 1998.
- [22] J. F. Meng, N. V. Chandra Shekar, J. V. Badding, and G. S. Nolas. Threefold enhancement of the thermoelectric figure of merit for pressure tuned Sr₈Ga₁₆Ge₃₀. *Journal of Applied Physics*, 89(3) :1730-1733, February 2001.
- [23] Kuei Fang Hsu, Sim Loo, Fu Guo, Wei Chen, Jeffrey S. Dyck, Ctirad Uher, Tim Hogan, E. K. Polychroniadis, and Mercuri G. Kanatzidis. Cubic AgPbmSbTe_{2+m} : Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit. *Science*, 303(5659) 818-821, February 2004.
- [24] Yayu Wang, Nyrrisa S. Rogado, R. J. Cava, and N. P. Ong. Spin entropy as the likely source of enhanced thermopower in Na_xCo₂O₄. *Nature*, 423(6938) 425-428, May 2003.
- [25] F. G. Aliev, V. V. Kozyrkov, V. V. Moshchalkov, R. V. Skolozdra, and K. Durczewski. Narrow band in the intermetallic compounds MNiSn (M=Ti, Zr, Hf). *Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter*, 80(3) :353-357, October 1990.
- [26] Hiromichi Ohta, SungWng Kim, Yoriko Mune, Teruyasu Mizoguchi, Kenji Nomura, Shingo Ohta, Takashi Nomura, Yuki Nakanishi, Yuichi Ikuhara, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, and Kunihiro Koumoto. Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃. *Nature Materials*, 6(2) 129-134, February 2007.
- [27] Björn Sothmann, Rafael Sanchez, and Andrew N. Jordan. Thermoelectric energy harvesting with quantum dots. *Nanotechnology*, 26(3) 032001, 2015.
- [28] Allon I. Hochbaum, Renkun Chen, Raul Diaz Delgado, Wenjie Liang, Erik C. Garnett, Mark Najarian, Arun Majumdar, and Peidong Yang. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451(7175) 163-167, January 2008.
- [29] Akram I. Boukai, Yuri Bunimovich, Jamil Tahir-Kheli, Jen-Kan Yu, William A. Goddard III, and James R. Heath. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, 451(7175) 168-171, January 2008.
- [30] Pramod Reddy, Sung-Yeon Jang, Rachel A. Segalman, and Arun Majumdar. Thermoelectricity in Molecular Junctions. *Science*, 315(5818) :1568-1571, March 2007.
- [31] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 7(2) :105-114, February 2008.

- [32] F. Heusler, Über magnetische manganlegierungen, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 5 (1903) 219.
- [33] A.J. Bradley, J. Rodgers, The crystal structure of the Heusler alloys, Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 144 (1934) 340-359.
- [34] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry, Angewandte Chemie International Edition, 46 (2007) 668-699.
- [35] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, G. Van der Laan, Heusler alloy/semiconductor hybrid structures, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 10 (2006) 93-107.
- [36] S. Sakurada, N. Shutoh, Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr, Hf) NiSn half-Heusler compounds, Applied Physics Letters, 86 (2005) 082105.
- [37] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, S.C. Zhang, Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds, Nature materials, 9 (2010) 541-545.
- [38] H. Lin, L.A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, A. Bansil, M.Z. Hasan, Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena, Nature materials, 9 (2010) 546-549.
- [39] P. van Engen, K. Buschow, R. Jongebreur and M. Erman, A~) pl, Phys. Lett, 42 (1983) 202.
- [40] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys, Nature materials, 4 (2005) 450-454.
- [41] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation, Nature, 439 (2006) 957-960.
- [42] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, Investigation of Co₂FeSi: The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment, Applied Physics Letters, 88 (2006) 032503.
- [43] W. Wang, E. Liu, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, G. Wu, K. Inomata, S. Mitani, K. Hono, Coherent tunneling and giant tunneling magnetoresistance in Co₂FeAl/MgO/CoFe magnetic tunneling junctions, Physical Review B, 81 (2010) 140402.
- [44] H. Schuster, H. Hinterkeuser, W. Schaefer, G. Will, Investigations on neutron diffraction of the phases LiAlSi and LiAlGe, Z. Naturforsch., B, 31 (1976) 1540-1541.
- [45] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wölfling, E. Bucher, Efficient dopants for ZrNiSn-based thermoelectric materials, Journal of Physics: Condensed Matter, 11 (1999) 1697.

- [46] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Chen, C. Chien, M. Zhang, J. Chen, Z. Liu, G. Wu, X. Zhang, Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co_2MnSi and NiMnSb , *Physical Review B*, 68 (2003) 104430.
- [47] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe_2VAI compound, *Physical review letters*, 79 (1997) 1909.
- [48] M. Morcrette, D. Larcher, J. Tarascon, K. Edström, J. Vaughey, M. Thackeray, Influence of electrode microstructure on the reactivity of Cu_2Sb with lithium, *Electrochimica acta*, 52 (2007) 5339-5345.
- [49] F. Heusler, Über magnetische manganlegierungen, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, 5 (1903) 219.
- [50] R. Juza, F. Hund, Die Kristallstrukturen LiMgN , LiZnN , Li_3AlN_2 und Li_3GaN_2 , *Die Naturwissenschaften*, 33 (1946) 121-122.
- [51] R. Juza, F. Hund, Die ternären Nitride LiMgN und LiZnN . 16. Mitteilung über Metallamide und Metallnitride, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 257 (1948) 1-12.
- [52] H. Nowotny, W. Sibert, Ternäre Valenzverbindungen in den Systemen Kupfer (Silber)-Arsen (Antimon, Wismut)-Magnesium, *International Journal of Materials Research*, 33 (1941) 391-394.
- [53] P. Villars, LD Calvert Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM, Second Edition, Materials Park, OH, (1991).
- [54] M. Pušelj, Z. Ban, The crystal structure of TiCuHg_2 , *Croatica Chemica Acta*, 41 (1969) 79-83.
- [55] V. Surikov, V. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine fields in a new Heusler alloy Mn_2CoSn , *Hyperfine Interactions*, 59 (1990) 469-472.
- [56] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Hyperfine field distributions in disordered Mn_2CoSn and Mn_2NiSn Heusler alloys, *Bulletin of Materials Science*, 25 (2002) 309-313.
- [57] J. Drews, U. Eberz, H.-U. Schuster, Optische Untersuchungen an farbigen Intermetallischen phasen, *Journal of the Less Common Metals*, 116 (1986) 271-278.
- [58] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Slater-Pauling behavior in LiMgPdSn -type multifunctional quaternary Heusler materials: Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors, *Journal of Applied Physics*, 113 (2013) 193903.
- [59] P. Klaer, B. Balke, V. Alijani, J. Winterlik, G. Fecher, C. Felser, H. Elmers, Element-specific magnetic moments and spin-resolved density of states in CoFeMnZ ($Z = \text{Al, Ga; Si, Ge}$), *Physical Review B*, 84 (2011) 144413.
- [60] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications, *Physical Review B*, 83 (2011) 184428.

Chapitre II
Méthodes de calcul

II.1 Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des théories les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [1].

La théorie DFT a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger Independent du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors TDDFT pour Time-Dépendent Density Functional Theorie) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classique. En 1998, Walter kohn (1923) fut récompensé du prix Nobel de chimie pour « son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité » [1].

Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme par exemple l'énergie totale [2].

II.2 Résolution de l'équation de Schrödinger :

Théoriquement l'étude des propriétés électroniques des solides est basée sur la mécanique quantique par la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de N électrons.

L'opérateur Hamiltonien qui représente les différentes contributions à l'énergie total du système est donné par l'équation suivante :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Où E est l'énergie totale du système.

Ψ : Sa fonction d'onde (fonction propre).

H: l'hamiltonien.

Cette équation permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires de système :

$$H_T = T_n(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V_{nn}(\mathbf{R}) + V_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (II.2)$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2 \vec{R}_n}{M_n} : \text{Énergie cinétique des noyaux} \quad (II.3)$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{Énergie cinétique d'électron de masse } m_e \quad (II.4)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Énergie potentielle de répulsion entre les électrons} \quad (II.5)$$

$$V_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{Énergie potentielle d'interaction entre les noyaux} \quad (II.6)$$

$$V_{ne} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{Énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons} \quad (II.7)$$

$$\text{Où : } \quad \hbar = h/2\pi \quad (II.8)$$

h: La constante de Planck.

m: La masse d'un électron.

M: La masse d'un noyau.

Z : Sa charge.

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions l'une cinétique et l'autre potentiel. La partie cinétique est composée de terme T_e pour les électrons et T_n pour les noyaux. La contribution à l'énergie potentiel et attractive entre l'électron et noyaux (V_{ne}), et répulsive entre électron-électron V_{ee} et noyaux-noyaux (V_{nn}). [3]

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c.-à-d. une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur l'approximation adiabatique connue sous le nom « approximation adiabatique de BO » [4] qui est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [5]. Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. Donc, le mouvement des noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [6]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [7].

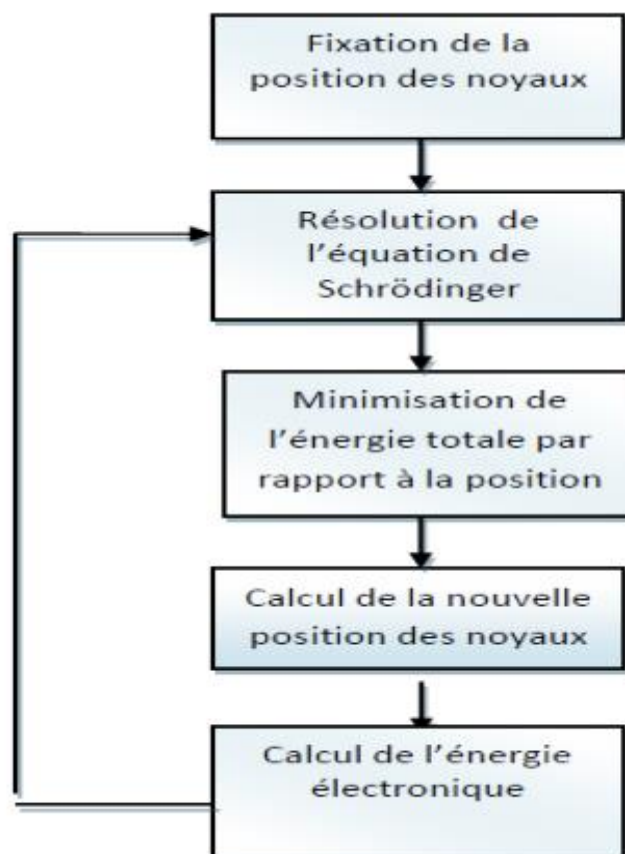


Figure II.1 : Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad (\text{II.9})$$

II.4 Approximation de Hartree

Une des premières méthodes permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques [8].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \dots \dots \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N) \tag{II.10}$$

Il proposa une équation auto cohérente d'une particule singulière pour décrire approximativement la structure électronique de l'atome. Chaque atome est considéré en mouvement dans un potentiel effectif. L'équation de Schrödinger dans l'approche de Hartree pour un électron est:

$$\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \tag{II.11}.$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \tag{II.12}.$$

$$V_{ext}(\vec{r}) = Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} \text{ est l'interaction électron-noyau} \tag{II.13}$$

$$V_H(\vec{r}) = e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \text{ Est l'action des autres électrons} \tag{II.14}$$

où on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\vec{r}')$. c'est -à -dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins.

Les fonctions propres résultant de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}') = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}') \tag{II.15}$$

La relation "densité - potentiel" est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r}')}{\epsilon_0} \tag{II.16}$$

Où ϵ_0 est le constant diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes.

Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

Inconvénients :

1. Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
2. Un gros problème, c'est que chaque électron ressent sa propre charge.
3. La fonction d'onde d'Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on échange deux électrons [9].

II.5 L'approximation de Hartree-Fock :

Cette méthode recherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [9], Ici On doit chercher d'abord une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique. Dans le schéma de Hartree Fock, on utilise une approximation pour la fonction d'onde poly-électronique. Pour ce faire, on fait appel à la méthode de déterminant de Slater qui permet de résoudre le problème électronique dans le cas le plus général.

On définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N sur N spin-orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [10].

$$\chi(\vec{x}) = \Phi(r)\sigma(r) \quad (\text{II.17})$$

$\Phi(r)$ est l'orbital, $\sigma(r)$ est le spin.

Les fonctions de spin sont ortho normalisées :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \text{ et } \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

Les spin-orbitales sont construits de manière qu'ils soient orthogonales :

$$\chi_j^*(\vec{X})\chi_i(\vec{X})dx = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (\text{II.18})$$

On écrit le déterminant de Slater comme:

$$\psi_0 = \Phi_{SD} \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.19})$$

Ou bien on utilise la notation avec les éléments diagonaux :

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \{ \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \dots \dots \dots \chi_N(\vec{x}_N) \} \quad (\text{II.20})$$

$1/\sqrt{N!}$ Est le facteur de normalisation valable pour les spin-orbitales orthonormées. La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c'est-à-dire que le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Une propriété importante de déterminant de Slater est le théorème d'expansion : Les déterminants de Slater construits sur une base complète de spin-orbitales forment une base complète pour les fonctions antisymétriques à N fermions.

Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater [10]. L'étape suivante consiste à utiliser le principe variationnel pour trouver le Φ_{SD} qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier les $\{\chi_i\}$ (à condition qu'ils gardent l'ortho normalité) pour obtenir l'énergie minimale:

$$E_{HF} = \min E(\Phi_{SD}) \quad (\text{II.21})$$

Qui est :

$$E_{HF} = \min \langle \Phi_{SD} | T + V_{ee} + V_{ext} | \Phi_{SD} \rangle \quad (\text{II.22})$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe. Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \Phi_{SD} | V_{ee} | \Phi_{SD} \rangle = E_H[\Phi_{SD}] + E_X[\Phi_{SD}] \quad (\text{II.23})$$

Le premier terme est la contribution de Hartree, Le deuxième terme l'intégrale d'échange.

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui introduite par la forme antisymétrique de ψ , ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [4] Les deux théorèmes sont comme suit:

Théorème 01 :

Il existe une relation biunivoque entre le potentiel extérieure (V_{ext}) et la densité (ρ) de l'état fondamental d'un plusieurs électrons (atome, molécule, solide). [11]

Théorème 02 :

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (FHK) est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons (FHK est universelle). $E_{V_{ext}}$ Atteint sa valeur minimale (qui est l'énergie total à l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à (V_{ext}) donné [11].

II.6 L'équation de Kohn-sham :

Publier en 1965 [12] : a permet au DFT de devenir un outil pratique, pour déterminer la densité de l'état fondamental ; l'énergie de corrélation Définie comme une partie de l'énergie total $E_C(\rho)$ et (ρ)

$$E_C(\rho) = T + V \quad (\text{II.24})$$

$$E_{HF}(\rho) = T_0 + V_H + V_X(\rho) \quad (\text{II.25})$$

T : fonctionnel d'énergie cinétique (exacte).

V : fonctionnel du potentiel élec- élec (exacte).

T_0 : Fonctionnel d'énergie cinétique du gaz d'électron sans interaction

V_H : Pour la contribution de Hartree

V_X : Pour la contribution d'échange on a :

$$V_C = T + T_0 \quad (\text{II.26})$$

C'est la contribution de corrélation.

La contribution d'échange à toute l'énergie est définie comme, la pièce qui est présente dans la solution de Hartree-Fock, mais absent dans la solution de Hartree. Évidemment, avec le fonctionnel Hartree, donné par :

$$E_H = T_0 + V_X \quad (\text{II.27})$$

$$V_X = V - V_H \quad (\text{II.28})$$

On peut maintenant réécrire le fonctionnel de Hohenberg – Kohen :

$$F_{HK} = T_0 + V_H + V_{XC} \quad (\text{II.29})$$

Avec : V_{XC} est le fonctionnel de l'énergie d'échange, corrélation ; on suppose que V_{XC} est connue donc : le fonctionnel d'énergie peut être écrire explicitement comme suite :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.30})$$

C'est le fonctionnel d'énergie du gaz d'électrons sans interactions sous le potentiel externe due aux noyaux et a l'effet d'échange –corrélation.

L'Hamiltonien de Kohn-Scham est :

$$\widehat{H}_{KS} = \widehat{T}_0 + \widehat{V}_H + \widehat{V}_{XC} + \widehat{V}_{ext} \quad (\text{II.31})$$

$$H_{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext} + V_{XC} \quad (\text{II.32})$$

Où le potentiel d'échanger-corrélation est donné par le dérivé fonctionnel.

$$\widehat{V}_{XC} = \frac{\delta V_{XC}}{\delta V} \quad (\text{II.33})$$

Et le théorème de Kohn-Sham s'écrit :

La densité $\rho(\vec{r})$ exacte de l'état fondamental d'un système de N-électron est [12] :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r})^* \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.34})$$

Où les fonctions d'onde du particule-isolés ont les solutions du N bas-énergie l'équation de Kohn-Sham :

$$\widehat{H}_{KS} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (\text{II.35})$$

– À noter que φ_i décrit des quasi - particules mathématique sans une séance physique direct, seulement la densité d'état global de ces quasi -particule est égal à la densité d'électron ;

- Dans cette équation : V_H et V_{XC} , dépend de $\rho(\vec{r})$ et $\rho(\vec{r})$ dépend du φ_i recherche ; donc

C'est un problème self -consistent. L'opérateur V_H de Hartree et l'opérateur d'échanger-corrélation V_{xc} dépendent de la densité $\rho(\vec{r})$ qui dépend alternativement φ_i du déterminant l'équation originale (V_H et V_{XC} dans HKS), et l'équation ne peuvent pas être notées et résolues avant que sa solution soit connue un procédé Itératif est nécessaire pour s'échapper de ce paradoxe. Certains ρ_0 sont devinés, et un HKS1 hamiltonien est construit avec lui. Le problème de la valeur propre est résolu, et a comme conséquence un ensemble de duquel un ρ_1 de densité peut être dérivé. Pour la plupart différera du Maintenant le est employé pour construire HKS2, qui rapportera un ρ_2 (voir Fig II.2) etc.

φ_1 Le procédé peut être installé de telle manière que cette série converge à un ρ_f de densité qui produit d'un HKSf qui rapporte. ρ_f Comme solution encore : cette densité finale est alors conformé avec l' hamiltonien.

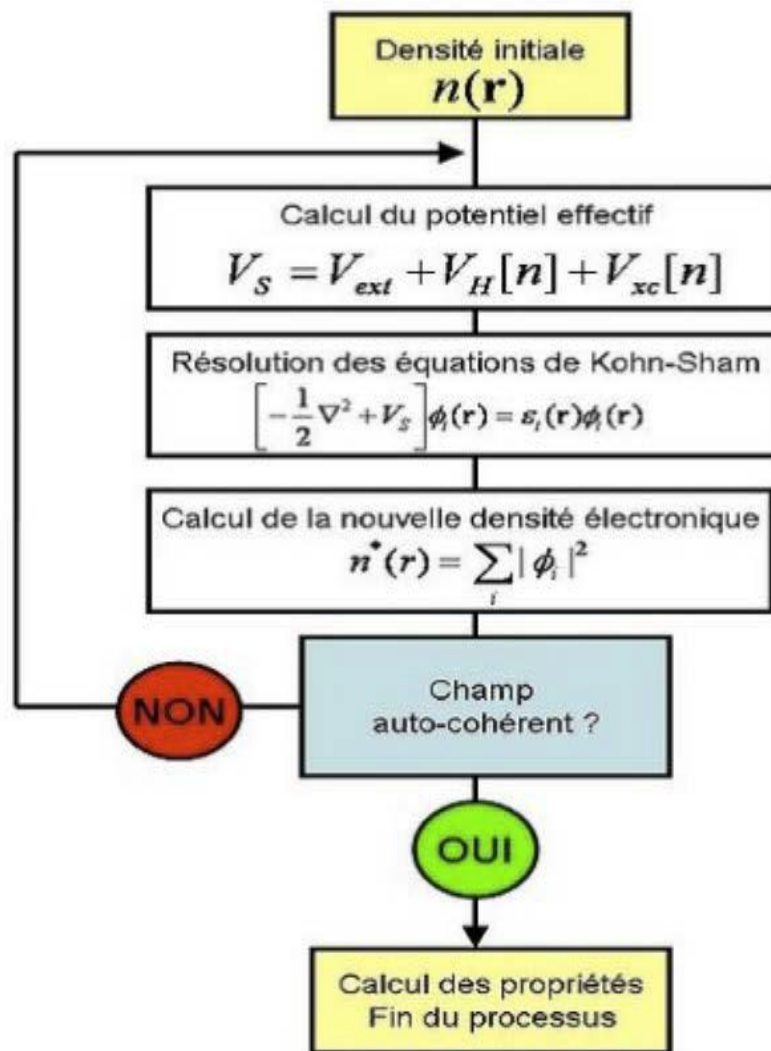


Figure. II.2 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham [12].

II.7 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA [13].

Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les

termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

La fonctionnelle d'échange-corrélation $[E_{XC}(\mathbf{r}^{\vec{}})]$ est ainsi remplacée par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\mathbf{r}^{\vec{}})$

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r}^{\vec{}})] = \int \rho(\mathbf{r}^{\vec{}}) \varepsilon_{XC} \rho(\mathbf{r}^{\vec{}}) d\mathbf{r}^{\vec{}} \quad (\text{II.36})$$

Avec

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r}^{\vec{}})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}^{\vec{}}) \right)^{1/3} \quad (\text{II.37})$$

D'après la fonctionnelle d'échange de *Dirac* [14]

Les calculs Monte-Carlo quantiques de *Ceperley* et *Alder* [15] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises du $[E_{XC}(\mathbf{r}^{\vec{}})]$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par *Vosko, Wilk* et *Nusair* (VWN) [16] et par *Perdew* et *Zunger* [17] pour aboutir à une forme analytique de $E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r}^{\vec{}})]$.

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes *f* ou *d*'étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de *Mott-Hubbard* ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations) [18-19] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\mathbf{r}^{\vec{}})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\mathbf{r}^{\vec{}})$ et de son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r}^{\vec{}})$

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}^{\vec{}})] = \int \rho(\mathbf{r}^{\vec{}}) f[\rho(\mathbf{r}^{\vec{}}) \nabla\rho(\mathbf{r}^{\vec{}})] d\mathbf{r}^{\vec{}} \quad (\text{II.38})$$

$f[\rho(\vec{r})\nabla\rho(\vec{r})]d\vec{r}$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par *Perdew et Wang* (PW91) [20-21] et *Perdew, Burke et Ernzerhof* [22-23].

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

II.8 Méthodes des ondes planes augmentés linéarisés (FP-LAPW) :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater (1937-1964) donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (APW) et ces motivations dans la méthode (LAPW) [24].

Méthodes de l'onde plane augmentée (APW) :

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux type de région :

I. la première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères « *Muffin-Tin* » (*MT*) de rayon R_a , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger ».

II. La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré

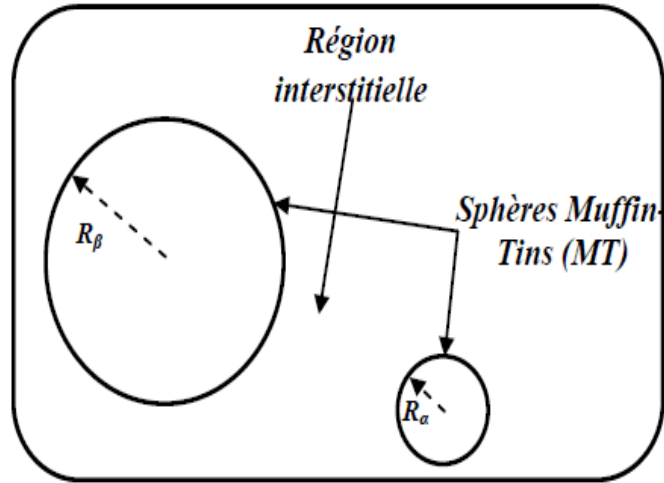


Figure II. 3 : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»[25]

Principe de la méthode APW :

La méthode LAPW est une méthode destinée à résoudre l'équation de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamentale, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées aux problèmes. Dans la méthode LAPW les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonction radiale $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l^*(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$.

Les fonctions U sont définies exactement comme dans la méthode APW avec EL fixe. La dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait à l'équation :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} = V(r) - E_l \right\} rU_l^*(\vec{r}) = rU_l(\vec{r}) \quad (\text{II.39})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U_l^* assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'ondes ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode (LAPW) :

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_i C_i e^{i(\vec{G}+\vec{K})r} \quad r > R_a \quad (\text{II.40})$$

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm}U_l(\vec{r}) + B_{lm}U_l^*(\vec{r})]Y_{lm}(\vec{r}) \quad r < R_a \quad (\text{II.41})$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions U_l . On remarque que dans la méthode (LAPW), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté vibrationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode (APW). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_1 par :

$$U_1(E, r) = U_1(E_1, r) + (E - E_1)U_1'(E, r) + \theta(E - E_1)^2 \quad (\text{II.42})$$

$(E - E_1)^2$ c'est l'erreur quadratique énergétique

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de $(E - E_1)^2$ et $(E - E_1)^4$ respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur d'.

Dans le cas où ceci est impossible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode (APW). En général, si U_1 est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_1^* sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode (LAPW). Takeda et Kubler ont proposé une généralisation de la méthode (LAPW) dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{11} proche de E_{12} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées.

Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode (FP-LAPW), Standard. Singh a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes [24].

Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques

sphériques à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential » [24].

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \quad \text{À l'intérieure de la sphère} \quad (\text{II.43})$$

$$V(r) = \sum_K V_k e^{ikr} \quad \text{À l'extérieure de la sphère} \quad (\text{II.44})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \sum_k \rho_k e^{ikr} \quad r > R_a \quad (\text{II.45})$$

$$\rho(r) = \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm} \quad r < R_a \quad (\text{II.46})$$

II.9 Code Wien2k :

Dans cette étude, le programme WIEN2k utilisé a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Le code a été distribué pour la première fois en 1990 [26] dont Les versions sont suivantes Wien93, Wien97 et Wien2k [27]. Le programme a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [28-29], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [30], les oxydes non ferromagnétiques [31] et même les molécules [32].

Le code WIEN2k est constitué de différents programmes indépendants, liés par le C-SHELL SCRIPT, illustrés dans le diagramme suivant [33] :

NN : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f, d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure cas .strict (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé cas output.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier cas.struct (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes

KGEN: Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans Il génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

LSTART.: Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 (POTENTIEL) : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V Cet du potentiel d'échange et corrélation V ; il utilise la densité d'électrons totale comme input.

LAPW0:divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid) [34].

LAPW1:(BANDES) : est un sous-programme qui trouve l'hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier cas.vector) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul [34].

LAPW2 : utilise le fichier cas.vector ; il calcule l'énergie de Fermi, l'expansion des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

LCORE : calcul les états du coeur de la partie sphérique du potentiel [34].

MIXER : est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du coeur, des états de semi-coeur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutés pour produire la nouvelle densité totale [34] qui sera utilisée à l'itération suivante

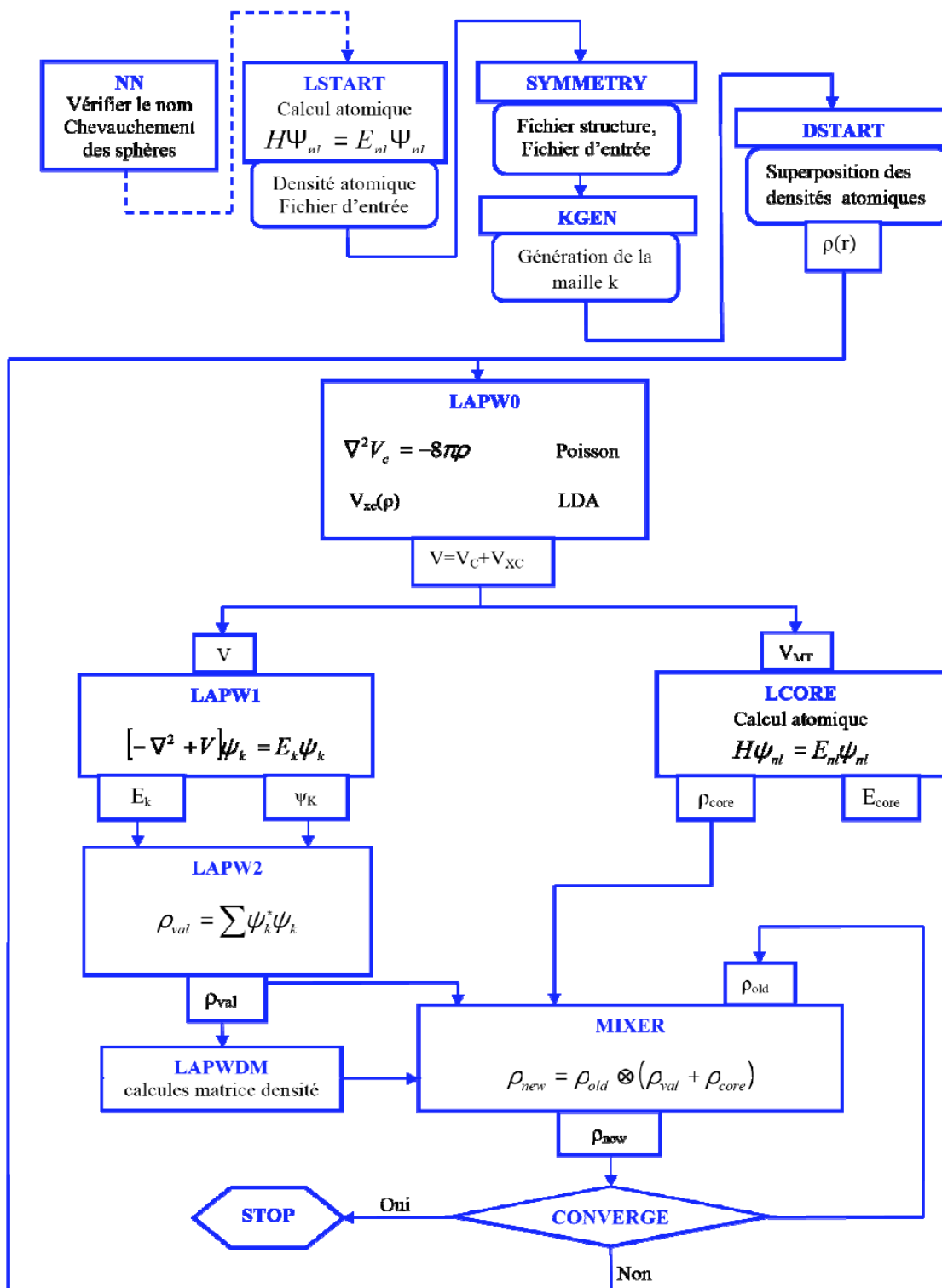


Figure II.4 : L'organigramme des programmes du code Wien2k

II.10 Outil de simulation BoltzTraP (Boltzmann Transport Properties)

Le code BoltzTraP [35, 36] est un outil de calcul des coefficients thermoélectriques dans le cadre de la théorie semi-classique de transport basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de Boltzmann et l'interpolation de Fourier des énergies de la bande. Les vitesses de groupe sont calculées comme des dérivés des énergies dans l'approximation de temps de relaxation constante

II.10.1 Notice d'utilisation de BoltzTraP

L'objectif de cette partie est de déterminer les principaux paramètres qui contrôlent la précision du calcul des grandeurs thermoélectriques principales intervenant (coefficient Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique). A la fin d'un calcul de structure électronique avec un grand nombre de points k (80000) de la zone de Brillouin. Le fichier nécessaire à l'exécution de ce programme est : "case.intrans". Ce fichier contient la valeur du niveau de Fermi E_f , le nombre d'électrons NE , la gamme de températures et la gamme de dopage fournies. Pour consultation le fichier de sortie de BoltzTraP est nommé case.trace (figure. II.6) contient dix colonnes où nous pouvons trouver les principaux paramètres thermoélectriques tels que, le coefficient Seebeck S et la conductivité électronique σ et thermique k en fonction de la température T et du potentiel chimique μ .

| | |
|-------------------------|--|
| WIEN | Format of DOS. Either WIEN for to use WIEN like case.struct and case.energy |
| 0 0 0 0.0 | isetfermi idedbug setgap gapchange isetfermi 0 set fermilevel to middle of gap idedbug sets the level of output setgap=1 will force the gap to be gapchange (in Ry) |
| 0.55475 0.0005 0.4 240. | Fermilevel (Ry), deltae, ecut, number of valence electrons |
| EF | deltae determines the stepsize of the DOS grid |
| | ecut gives the range around efermi in which the bands are included |
| NE | CALC (calculate expansion coeff, Eq.(p1), NOCALC (read from file) |
| CALC | lpfac, number of latt-points per k-point |
| 5 | lpfac=5: five times as many R points are used as k points were input |
| BOLTZ | run mode (only BOLTZ is supported) |
| .15 | efcut. energy range of chemical potential around efermi that is used |
| Température | for integrals (Eqs.(p12-p15)) |
| 800. 50. | Tmax, temperature grid |
| Le dopage | Energyrange of bands given individual DOS output sig_xxx |
| -1 | and dos_xxx (xxx is band number). Negative: no individual DOS. |
| HISTO | scheme to obtain DOS. HISTO/TETRA: histogram/tetrahedron[2] sampling |

Figure II.5 : Schéma représente le fichier d'entrée case.intrans

| column | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------|-------|-----|------|----------|-----|-------------------|-------------------|------------|-----------|---------------------|
| quantity | μ | T | N | $n(\mu)$ | S | σ/τ | R_H | κ^0 | c | χ |
| unit | Ry | K | e/uc | e/uc | V/K | 1/(Ω m s) | m ³ /C | W/(m K s) | J/(mol K) | m ³ /mol |

↑ Potentiel Chimique
 ↑ Coefficient Seebeck
 ↑ Conductivité électrique
 ↑ Conductivité thermique électronique

Figure II.6 : Schéma représente le fichier de sortie case.trace

II.11 Conclusion :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées, est imposée comme un moyen relativement rapide pour simuler les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques de la matière

La DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Il existe des techniques de calcul des propriétés physiques mises au point au cours des dernières décennies, et en particulier, les méthodes ab-initios qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes.

Références

- [1] W. Kohn and L. Sham, *phys. Rev.* 1965.
- [2] D. Yagoubi. Etude de propriétés structurelles élastiques, électroniques et magnétiques du composé full heusler .mémoire de master en physique. Université Dr.Tahar Moulay de Saida.2017.
- [3] M. Born, J.R Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, (1927) 457.
- [4] P.Hohenberg and W.Kohn, *phys. Rev.* 136, B864(1964)
- [5] W.Kohn L.J.Sham, *Phys. Rev.* 136, B1133 (1965)
- [6] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934).
- [7] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [8] Samir Matar, *Approches Monoélectroniques*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [9] F. Gautier, *Les Principes de Calcul de Structure de Bande et la Notion de Pseudo Potentiel*, *Journal de Physique*, Colloque C3 (1967).
- [10] Bernard Silvi, *Méthode de Hartree fock*, Laboratoire de Chimie Théorique (UMR 7616), Université Pierre et Marie Curie (Preprint).
- [11] Z.Ayat. calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrides de terres rares déterminées par le code de simulation WIEN2K. Université de Kasdi Merbah ourgla.2006.
- [12]. E Sjöstedt, L Nordström and D. J. Singh 2000 *Solid State Commun.* 114, 15.
- [13] A. Rouabhia, Thèse de Magister. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohamed Boudiaf, (2010).
- [14] P.M.A. Dirac, —*Quantum Mechanics of Many-Electron Systems*], *Proc. Roy. Soc (Londres)* 123 (1929), 714-733
- [15] D.M. Ceperly, B. J. Alder, —*Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*], *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), 566-569.
- [16] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, —*Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*], *Can. J. Phy.*, 58 (1980), 1200-1211.
- [17] J.P. Perdew, A. Zunger, —*Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*], *Phys. Rev. B* 23 (1981), 5048-5079.
- [18] J.P. Perdew, P. John, « *Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole* », *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), 1665–1668.

- [19] J.P. Perdew, —Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward, *Physica B* 172 (1991), 1-6.
- [20] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, —Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the Generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B* 46 (1992), 66716687.
- [21] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. —Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4978-4978.
- [22] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, —Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865-3868.
- [23] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. —Erratum: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 1396-1397.
- [24] [7]A.Boumaza.Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires .these de doctora En physique. Université Badji –Mokhtar.2014.
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz (2001).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz (2016).
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59, 399 (1990).
- [28] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28, 259 (2003).
- [29] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [30] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [31] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [32] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [33] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [34] Shishkin M, Marsman M and Kresse G, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 246403.
- [35] G. K. Madsen and D. J. Singh, “Boltztrap. a code for calculating bandstructure dependent quantities,” *Computer Physics Communications*, vol. 175, no. 1, pp. 67 – 71 , 2006.
- [36] G. K. H. Madsen, “Automated search for new thermoelectric materials : The case of *LiZnSb*,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 37, pp. 12140–12146 , 2006. PMID : 16967963.

Chapitre III
Résultats et Discussions

III.1.Introduction

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats qu'on a calculé des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des alliages demi Heusler KMgAs, ainsi que d'autres résultats disponibles dans la littérature pour les comparer avec les nôtres.

III.2 Détail de calcul

Dans cette étude, nous avons effectué nos calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéairement à plein potentiel (FP-LAPW) [1] telle qu'implémentée dans le code WIEN2k [2] basé sur la DFT. Le fonctionnel gradient généralisé avec la paramétrisation de Perdew, Brouke et Ernzerhof (GGA)[3] a été utilisé pour évaluer les propriétés structurales, électroniques et élastiques des matériaux. Cette fonctionnelle de corrélation d'échange a été choisie car cette fonctionnelle est considérée comme simple et plus précise pour les solides [4].

Cependant pour le calcul des propriétés électroniques (structures de bandes et densité d'états) nous avons utilisé en plus de l'approximation précédente l'approximation développée par Becke et Johnson (mBJ) modifiée par Tran et Blaha (TB-mBJ) [5]. Cette approche est conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques.

Dans la méthode FP-LAPW Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un Cut off (rayon de coupure) $RMT \cdot Kmax = 7$, (RMT est le plus petit rayon de la sphère MT et Kmax est la norme du plus grand vecteur d'onde). Gmax est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en Ondes planes de la densité de charges (Gmax a été choisi=16).Le nombre de K points utilisés pour échantillonner la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque est pris égal à 2000 valeur suffisante pour converger l'énergie totale.

Dans nos calculs, l'énergie qui sépare les états de valence et ceux du cœur a été prise égale à -6.0 Ry. La première étape dans ce genre de calculs consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

Nous avons utilisé des rayons du muffin – tin de 2.5 pour tous les atomes qui s'avère un bon choix pour notre calcul afin de s'assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin) et éviter le chevauchement des sphères

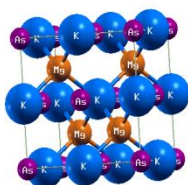
III.3 Propriétés structurales

Dans un calcul de premiers principes (ab-initio), l'étape la plus importante est de déterminer les propriétés structurales d'un système donné dans son état fondamental, qui vers la suite vont nous permettre de connaître d'autres propriétés physiques importantes. Les alliages demi Heusler ont une structure chimique XYZ avec la stœchiométrie de 1:1:1, où X, et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal. Ces composés cristallisent dans la structure cristalline de KMgAs (C1b) avec le groupe d'espace 216(F43m).

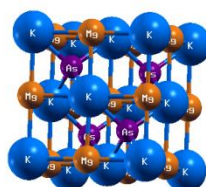
Les alliages demi-Heusler KMgAs peuvent avoir trois phases (types) différentes de structures comme les montrent dans le Tableau III.1. Ces types sont les suivants:

Tableau III.1: Différents types de la structure pour les composés KMgAs .

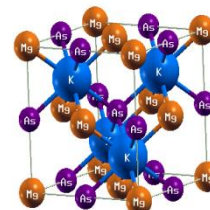
| | 4a (0,0,0) | 4b (1/2,1/2,1/2) | 4d (1/4,1/4,1/4) |
|-------|---------------|---------------------|---------------------|
| Type1 | As | K | Mg |
| Type2 | K | Mg | As |
| Type3 | Mg | As | K |



Type1



Type2



Type3

Figure III.1 les différentes structures moléculaires du composé KMgAs
Correspondantes aux types 1,2 et 3

Les propriétés structurales sont obtenues par minimisation de l'énergie totale dépendante du volume de composé KMgAs dans la phase cubique à faces centrés (Figure III.1). Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. La constante du paramètre

de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , sont obtenues par ajustement non linéaire de l'énergie totale en fonction du volume selon l'équation de Birch Murnaghan [6].

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (III.1)$$

Avec E : l'énergie totale, E_0 : l'énergie de l'état fondamental, B : module de compression, B' : dérivée première du module de compression, V : volume de la maille et V_0 : volume de la maille à l'état d'équilibre.

Le module de compressibilité est déterminé par l'équation (III.2):

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

Nos résultats correspondants aux différents paramètres sont établis dans le tableau suivant

| | a(Å) | B(GPa) | B' | E(eV) | Volume(Å ³) |
|-------|--------|---------|--------|--------------|-------------------------|
| Type1 | 6.8596 | 28.7702 | 4.4095 | -6127.169505 | 544.5332 |
| Type2 | 7.0283 | 29.2446 | 4.4069 | -6127.193314 | 585.7232 |
| Type3 | 7.1950 | 18.7428 | 4.3562 | -6127.031781 | 628.3981 |

Tableau III.2 Les différents paramètres selon l'équation de Birch Murnaghan des trois phases du composé half-Heusler KMgAs

Nous avons représenté les courbes de la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour nos différents types pour déterminer la phase la plus stable qui correspond à celle qui a une énergie totale la plus petite (comme les énergies sont négatives, il s'agit en fait de l'énergie la plus grande en valeur absolue).

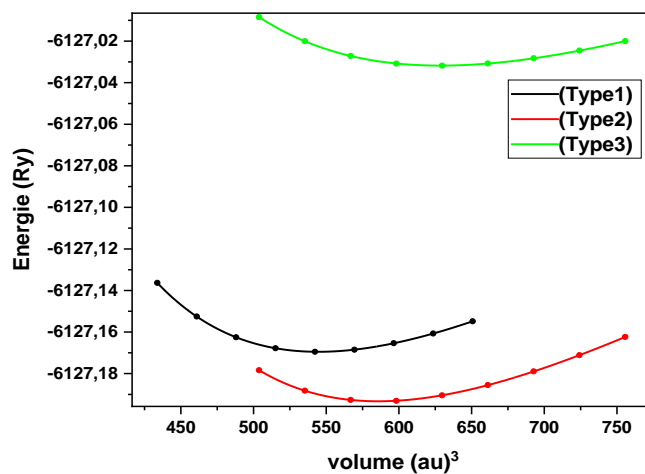


Figure III.2 Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant L'approximation GGA pour le composé half-Heusler KMgAs

D'après la Figure III.2, nous observons que notre composé le plus stable correspond à la phase dite Type2. Nous avons constaté que les paramètres de cette phase sont en communs accord avec d'autres résultats (voir Tableau III.3)

Tableau III.3 Le paramètre de maille a , le module de compressibilité B , la derive du module de compressibilité B' , Volume V et l'énergie E obtenus après optimisation [7]

| | | $a(\text{Å})$ | $B(\text{GPa})$ | B' | $V(\text{Å}^3)$ | $E(\text{Ry})$ |
|----------------------|-----|---------------|-----------------|--------|-----------------|----------------|
| Nos résultats | GGA | 7.0283 | 29.2446 | 4.4069 | 585.7232 | -6127.193314 |
| | Mbj | 7.0630 | 23.8149 | 4.4190 | 594.8669 | -6116.250506 |
| Autres résultats [7] | | 6.93 | 32.39 | | | |
| | | 7.03 | 29.087 | | | |

Notons que nos valeurs trouvées dans le Tableau III.3 par la méthode de la fonctionnelle du gradient généralise GGA sont en bon accord avec d'autres résultats présents dans la littérature, alors qu'il n'existe pas des valeurs expérimentales pour la comparaison.

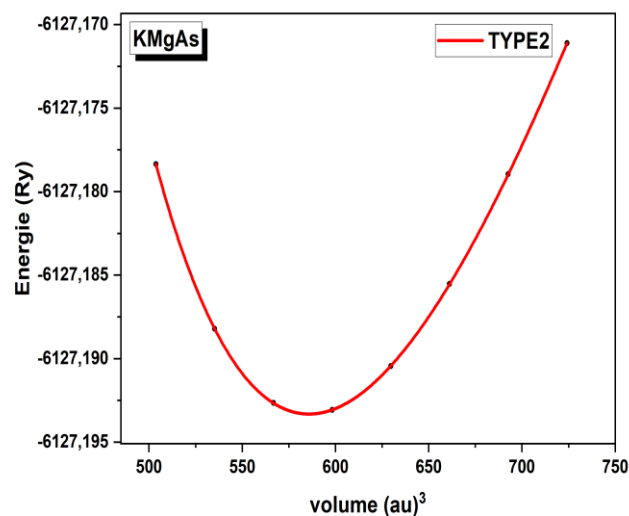


Figure III.3 La variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage half-Heusler KMgAs par la méthode GGA

La figure III.3 montre que notre alliage half-Heusler KMgAs est stable énergétiquement. A noter que l'approximation GGA est la mieux adaptée.

III.4 Propriétés élastiques :

Dans cette partie nous présentons les résultats obtenus des propriétés élastiques de l'alliage half-Heusler qui fait l'objet de notre étude.

Nous commençons la découverte du comportement élastique de cet alliage par le calcul des constantes élastiques (C_{ij}). Le nombre des constantes élastiques dépend de la structure dans laquelle le matériau se cristallise, dans notre cas le matériau se cristallise dans une structure cubique, alors il faut déterminer les trois constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour cela, nous avons calculé ces trois constantes avec l'approximation WC-GGA pour notre alliage demi-Heusler KMgAs, les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau III.4 avec d'autres valeurs théoriques disponibles dans la littérature.

| | C_{11} | C_{12} | C_{44} |
|------------------|-----------|-----------|-----------|
| Nos résultats | 71.84 | 11.66 | 22.88 |
| Autres résultats | 77.12 [8] | 24.82 [8] | 28.49 [8] |

Tableau III.4 Valeurs des constantes élastiques C_{ij} de l'alliage KMgAs [8]

La stabilité mécanique d'un cristal cubique sous pression isotrope pourrait être jugée en utilisant les trois conditions suivantes II.3, II.4, II.5 et II.6 [9].

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad \text{III.3}$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad \text{III.4}$$

$$C_{44} > 0 \quad \text{III.5}$$

$$C_{11} > 0 \quad \text{III.6}$$

D'après ce tableau III.4, l'alliage half-Heusler KMgAs obéit aux critères de stabilité mécanique, donc il est mécaniquement stable.

Pour les cristaux cubiques, il existe deux modules de cisaillement, C_{44} et C' (II.7) Correspondant au cisaillement selon les plans $\{1\ 0\ 0\}$ et $\{1\ 1\ 0\}$ respectivement [10].

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad \text{III.7}$$

Afin d'avoir un aperçu sur l'anisotropie élastique de notre cristal nous avons calculé le facteur d'anisotropie de Zener (A) par l'expression (III.8).

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} \quad \text{III.8}$$

Nous avons trois cas:

- Premier cas $A = 1$: Le matériau est élastiquement isotrope avec une déformation uniforme dans toutes les directions.
- Deuxième cas $A > 1$: Le matériau est élastiquement anisotrope est plus rigide le long de la direction diagonale $\langle 111 \rangle$.
- Troisième cas $A < 1$: Le matériau est élastiquement anisotrope est plus rigide le long des axes $\langle 100 \rangle$.

Pour cet alliage half Heusler KMgAs le facteur d'anisotropie de Zener A est très inférieur à 1, donc KMgAs est élastiquement anisotrope et il plus rigide le long de la direction diagonale $\langle 100 \rangle$.

Nous avons aussi calculé le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (ν) avec les expressions III.9 et III.10 respectivement, ainsi que rapport de Pugh (B/G).

$$E = \frac{9BG}{3G+B} \quad \text{III.9}$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad \text{III.10}$$

Sachant que :

B : le module de compressibilité qui peut être calculé en fonction des constantes élastiques C_{11} et C_{12} avec l'expression suivante [11]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{III.11}$$

G : le module de cisaillement dans l'approximation de Voigt – Reus – Hill, qui peut être calculé avec l'expression suivante [8] :

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad \text{III.12}$$

Où, G_V et G_R sont respectivement le module de cisaillement de Voigt qui correspond à la limite supérieure des valeurs de G et le module de cisaillement de Reuss qui correspond à la limite inférieure des valeurs de G .

G_V et G_R peuvent être calculés à leur tour par les expressions III.13 et III.14 respectives :

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad \text{III.13}$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad \text{III.14}$$

Les valeurs du module de Young (E), du module de cisaillement (G), des modules de cisaillement C' selon les plans (1 0 0) du coefficient de Poisson (ν) et du rapport de Pugh (B/G) de l'alliage half Heusler KMgAs sont mentionnées dans le Tableau III.5.

Le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le facteur d'anisotropie de Zener (A) et le coefficient de Poisson (ν) sont les propriétés élastiques les plus intéressantes pour les applications, et sont souvent mesurées pour les matériaux poly-cristallins lors de l'étude de leur dureté.

Le module de Young (E) ou module d'élasticité, est défini comme le rapport de la contrainte normale à la déformation normale linéaire [12], tant que la valeur du module de Young est très élevée, le matériau est très rigide. Selon la valeur du module de Young E est moins grande, ce qui signifie que KMgAs est moins rigide.

La valeur du module de compressibilité (B) calculé avec l'expression (III.11) de KMgAs on remarque que cette valeur est presque la même valeur que celle obtenue dans l'optimisation structurale.

Le coefficient de Poisson (ν) permet de déterminer le caractère du matériau, ductile ou fragile :

- Si ν est inférieure à 0.26 le matériau est fragile.
- Si ν est supérieur à 0.26 le matériau est ductile.

La valeur du coefficient de Poisson ν de notre alliage half Heusler KMgAs est inférieure à 0.26, ceci indique que l'alliage est fragile.

Le rapport de Pugh (B/G) aussi permet de déterminer le caractère du matériau, ductile ou fragile :

- Si B/G est inférieure à 1.75 le matériau est fragile
- Si B/G est supérieure à 1.75 le matériau est ductile.

Dans notre cas, la valeur de B/G mentionnée dans le Tableau III.5 est inférieure à la valeur critique 1.75 ceci confirme que l'alliage demi Heusler KMgAs est fragile.

| | B | G | E | A | ν | B/G |
|----------------------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| Nos résultats | 31.72 | 25.54 | 60.40 | 0.76 | 0.18 | 1.24 |
| Autres résultats [8] | 42.24 | 27.53 | 67.85 | 1.08 | 0.23 | 1.53 |

Tableau III.5 module de compressibilité (B), module de Young (E), le module de cisaillement (G), le facteur d'anisotropie de Zener (A) et le coefficient de Poisson (ν) [8]

III.5 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans leur capacité à nous aider à analyser et à comprendre la nature des liaisons formées par les divers éléments qui composent ce matériau. Pour mieux comprendre les propriétés physiques qui en résultent et le type de métaux physiques (métal, semi-conducteur, isolant), il est essentiel d'étudier les structures de bandes et les densités d'états électroniques.

Les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres du réseau optimisés précédemment et les deux approximations WC-GGA et TB-mbj-LDA.

III.5.1 Structure de bandes d'énergie

La structure de bande est l'un des concepts les plus importants en physique à l'état solide, il fournit les niveaux électroniques dans les structures idéales, cette dernière est une gamme continue d'énergies appelée bande d'énergie qui a été utilisée avec succès pour expliquer plusieurs propriétés physiques, électronique, etc., des cristaux. Une bande d'énergie électronique est créée en combinant les différents niveaux d'énergie de l'atome. La bande de valence est formée par des orbitales liantes, tandis que la bande de conduction est formée par des orbitales anti-liantes. Ces deux bandes sont séparées par une bande d'énergie interdite de largeur E_g appelée « gap ». Ce dernier est défini par la différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence

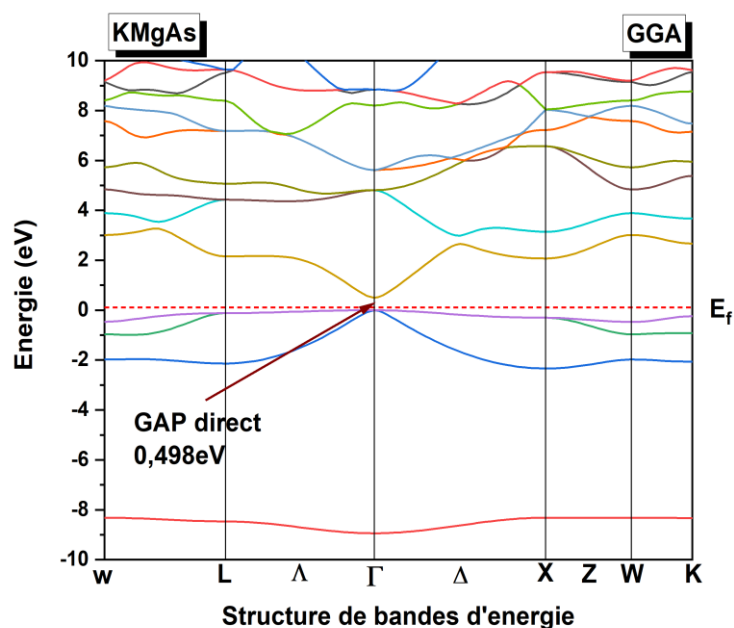


Figure III.5 Structure de bande d'énergie du composé half-Heusler KMgAs par méthode GGA

D’après cette figure III.5 obtenue après calcul par la méthode du gradient généralise GGA , nous constatons que notre alliage présente un gap direct au niveau du vecteur d’onde Γ qui est de l’ordre de 0.498 eV .Notre alliage se comporte en un semi-conducteur non magnétique.

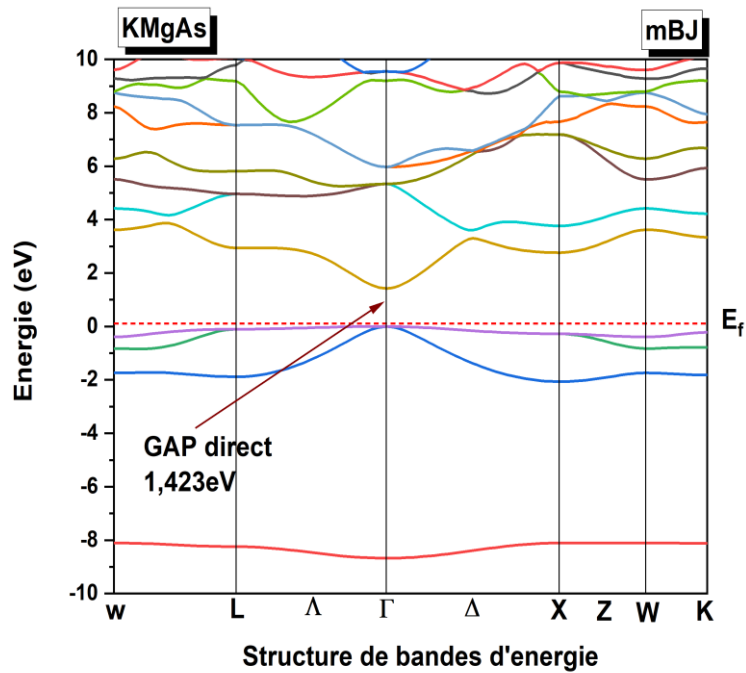


Figure III.6 Structure de bande d’énergie du composé half-Heusler KMgAs par approximation mBJ

D’après cette figure III.6 obtenue après calcul par l’approximation mBJ, nous constatons que notre alliage présente un gap direct au niveau du vecteur d’onde Γ qui est de l’ordre de 1.423 eV. Cette valeur est plus grande puisque la méthode mBJ améliore la valeur du Gap qui atteste que notre alliage est un semi-conducteur.

| | | Gap Γ - Γ | Gap Γ -X |
|-----------------|-----|-------------------------|-----------------|
| Nos résultats | GGA | 0.498 | / |
| | Mbj | 1.423 | |
| Autre résultats | | 0.46 ;1.7 0.67 ;0.42 | 3.0 |

Tableau III.6 Valeurs du Gap du composé half-Heusler KMgAs en eV [7,8]

Notons en général qu'il est bien connu que la GGA, sous-estime l'énergie du gap. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexible pour reproduire l'énergie d'échange et de corrélation.

III.5.2 La Densité d'états électronique

Pour la compréhension des propriétés électroniques, il est nécessaire de déterminer la densité d'état électronique (DOS), puisqu'elle nous permet de mieux comprendre la structure de bande électronique et connaître la contribution de chaque atome et chaque orbital dans la création des différentes bandes de la structure de bande.

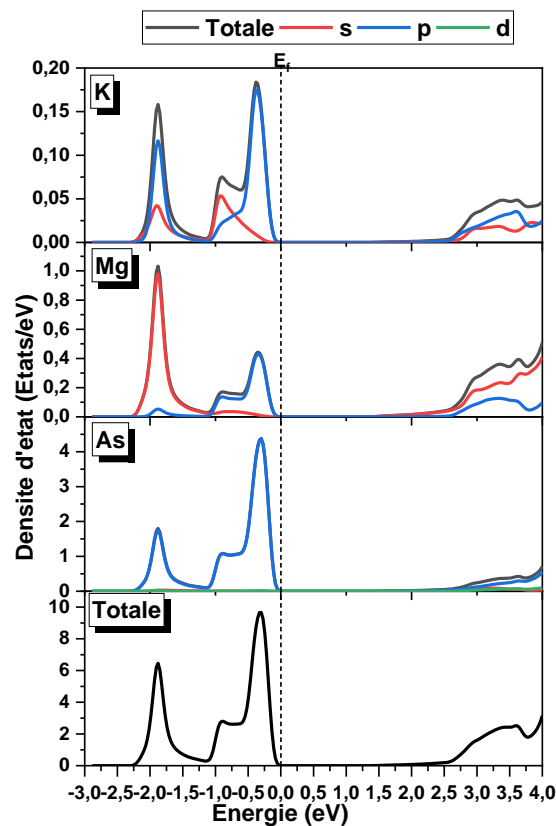


Figure III.7 : Densité d'états totale et densité partielle des états des atomes K, Mg et As avec la méthode mBJ

Nous pouvons remarquer dans la Figures III.7 l'existence de 4 régions :

-La première région d'énergie [-3, -1] provient principalement d'une contribution importante des états 3s de l'atome Mg et faible contribution des états 4p de l'atome As et 3p de l'atome K .

-La deuxième région d'énergie $[-1, 0]$ elle provient principalement d'une contribution importante des états 4p de l'atome As ainsi qu'une faible contribution de l'état 3p de l'atome K et l'état 2p de l'atome Mg.

-La troisième région d'énergie $[0, 1.4]$ est une région vierge correspondant à la bande interdite.

-La quatrième région d'énergie $[1.4, 4]$ provient principalement de la contribution des états 3s et 4p et 3d nécessaire à la création des états liants et non liants pour former la bande interdite de 1.423 eV .

III.6 Propriétés thermoélectriques

Dans cette partie, nous allons calculer les propriétés thermoélectriques du matériau half-Heulser KMgAs en considérant l'énergie Hubbard $U=4\text{eV}$ uniquement sur l'atome. Pour cela, nous avons utilisé le code BoltzTraP [13] intégré dans le package Wien2k utilisé dans notre travail.

La variation du coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique (σ/τ), la conductivité thermique électronique (κ/τ) (divisée par le temps de relaxation (τ) des électrons et des trous) et le facteur de puissance (P_F) en fonction du potentiel chimique aux différentes températures 300, 600 et 900 K sont représentées dans les figures III.8, III.9, III.10 et III.11 respectivement.

a- Coefficient Seebeck :

D'après la figure III.8, on peut voir pour le coefficient Seebeck qu'il diminue avec l'augmentation de la température T . On remarque aussi que S change son signe négatif au positif au voisinage de niveau de Fermi (E_F), ce qui confirme l'existence des porteurs de charge négatif

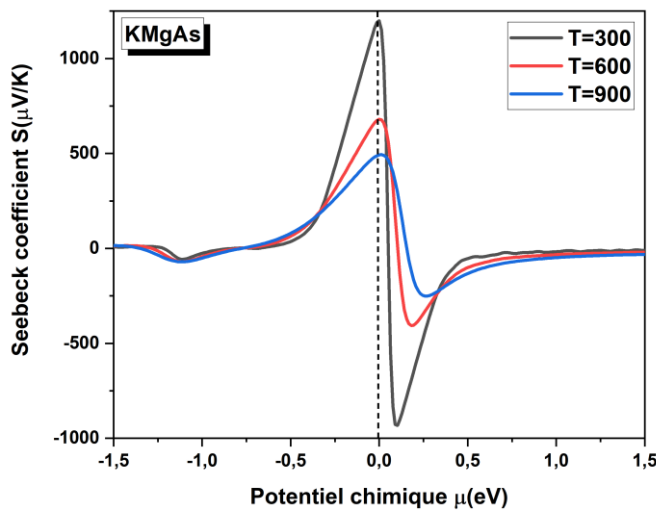


Figure III. 8 Variation du coefficient Seebeck en fonction du potentiel chimique à trois températures différentes du KMgAs

(les électrons) et des porteurs de charge positif (les trous). La valeur maximale de S obtenues est $1200 \mu\text{V/K}$ (voir figure III.8) pour la température ambiante 300K dans la région de type p.

On peut noter que KMgAs présente une valeur élevée de S ($-932 \mu\text{V/K}$) dans la région de type n, ce qui signifie que ce composé pourrait être un bon matériau thermoélectrique (TE) de type n lorsqu'il est dopé avec des électrons.

On remarque que notre coefficient tend à s'annuler au delà de la plage potentiel $[-0.5, 0.5]$.

b- Conductivité électrique :

La conductivité électrique est la mesure de la capacité d'un matériau pour conduire le courant électrique

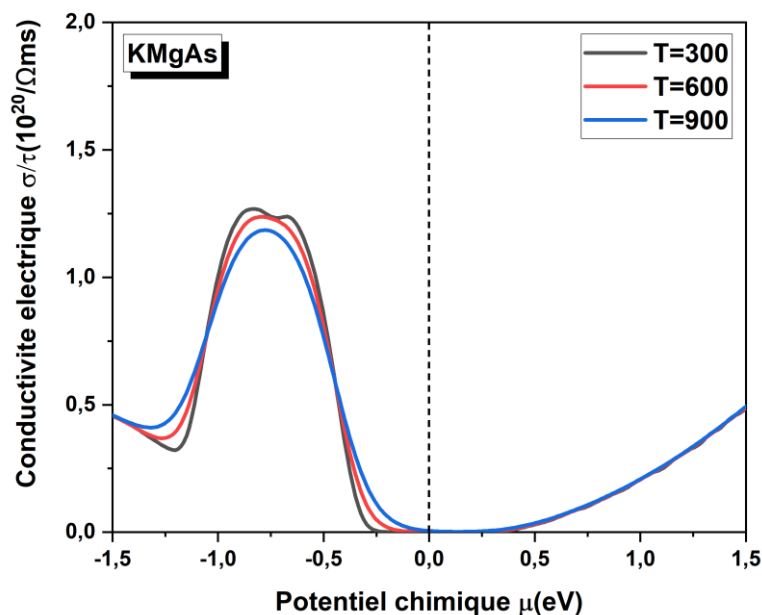


Figure III.9 Variation de la conductivité électrique en fonction du potentiel chimique à trois températures différentes du KMgAs

La figure III.9 montre que la conductivité électrique (σ/τ) paraît indépendante de la température dans le domaine considéré. La conductivité électrique par rapport à la température est minimale entre $-0,20$ et $0,30 \text{ eV}$; au-delà de ce domaine, il augmente avec l'augmentation du potentiel chimique. Elle a une valeur $3.82.10^{13} \text{ 1}/\Omega\text{ms}$ au niveau du potentiel 0eV et $1.27.10^{20} \text{ 1}/\Omega\text{ms}$ au niveau du potentiel -0.6eV pour la température ambiante. Cela montre que notre alliage a une bonne conduction électrique à une température ambiante 300 K .

Nous pouvons remarquer que la région de type n a une conductivité électrique élevée que la région de type p dans le domaine considéré.

c- Conductivité thermique :

La conductivité thermique est une propriété thermoélectrique importante qui caractérise le transport d'énergie sous forme de chaleur provoqué par un gradient de température qui se produit à travers un matériau. Sachant que dans les matériaux semi-conducteurs, la chaleur est transférée principalement à cause des vibrations du réseau où la conductivité thermique est la somme de la contribution électronique et vibrations du réseau telles que $K = K_e + K_l$.

Mais dans notre travail le code Boltztrap peut calculer seule la partie électronique (K_e) de la conductivité thermique.

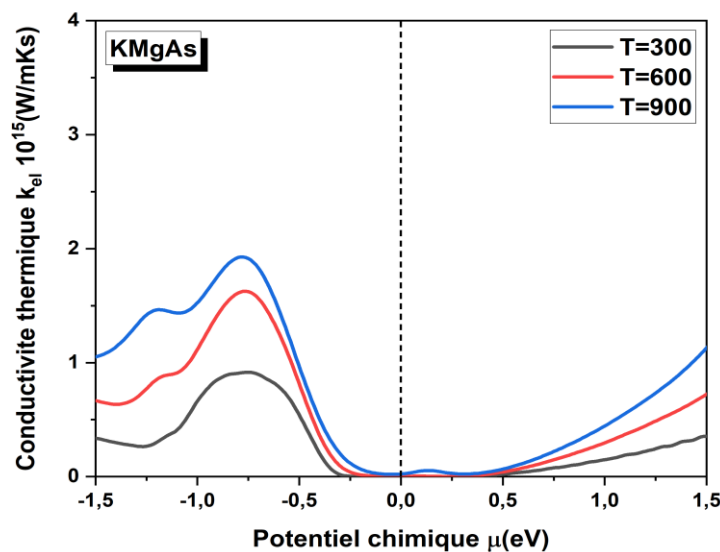


Figure III.10 Variation de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique à trois températures différentes du KMgAs.

On observe que la conductivité thermique pour les températures considérées est très minimale entre $-0,25$ et $0,40$ μV . Dans les autres plages de potentiel chimique, on observe que la conductivité thermique augmente avec le potentiel chimique et la température.

La valeur de la conductivité thermique est grande pour un potentiel chimique négatif par rapport à un potentiel chimique positif.

Avec une conductivité thermique de $1,53 \cdot 10^9$ W/mKs à 0 eV et $9,15 \cdot 10^{14}$ W/mKs à $-0,55$ eV.

Le matériau KMgAs constitue un bon conducteur thermique à température ambiante. Quoique nous remarquons une valeur minimale sur toute la plage du potentiel pour une température ambiante qui peut nous réjouir quant à la probable utilité thermoélectrique de notre alliage.

d- Facteur de puissance :

Pour le facteur de puissance P_F on remarque que sa valeur augmente proportionnellement avec la température (T) (Fig. III.11).

Dans notre domaine considéré, le facteur possède des valeurs maximales pour les différentes températures au niveau potentiel $-0.335 \mu\text{eV}$. Possède une valeur minimale à la température ambiante.

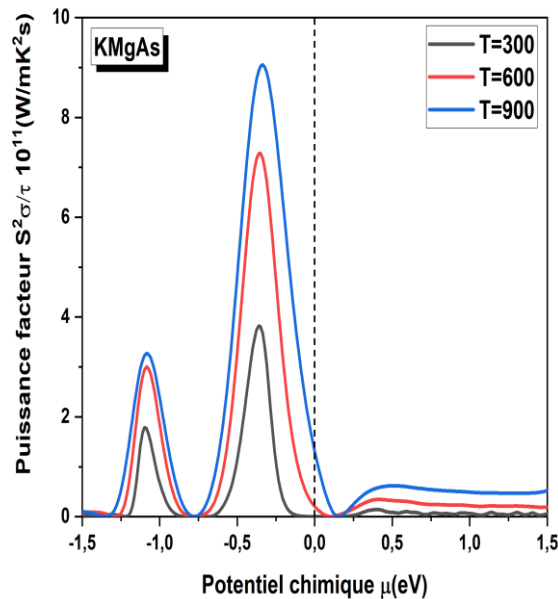


Figure III.11 Variation du facteur de puissance en fonction du potentiel chimique à trois températures différentes du KMgAs.

De plus, les valeurs élevées du facteur de puissance ($P_F=S^2\sigma$) au-dessus du niveau de Fermi (E_F) dans tous les domaines de température, indique que les électrons sont responsables du transport de charge dans ces domaines.

A la température ambiante notre alliage half-Heusler KMgAs possède un coefficient Seebeck élevé et une conductivité thermique minimale qui fait de lui un bon candidat pour la fabrication des dispositifs thermoélectriques.

Références

- [1] Singh, D. J., & Nordstrom, L. (2006). Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method. Springer Science & Business Media.
- [2] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60.
- [3] Perdew, J., K. Burke, and M. Ernzerhof, Perdew, burke, and ernzerhof reply. Physical review letters, 80(4):p.891 (1998).
- [4] Masuri, N. S., Ahmed, R., Shaari, A., Haq, B. U., Mohamad, M., Hussain, A., & Muhamad, M. N. (2016). First principles study of structural, electronic and optical properties of half-Heusler alloys LiMgN, NaMgN and KMgN. Jurnal Teknologi, 78(3).
- [5] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. Physical review letters, 102(22), 226401
- [6] Birch, F. (1978). Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 83(B3), 1257-1268
- [7] A Roy, J W Bennett, K M Rabe and D Vanderbilt Phys. Rev.Lett. 109 037602 (2012)
- [8] M Arif, G Murtaza*, R Ali, R Khenata, Y Takagiwa, M Muzammil and S B Omran, Elastic and electro-optical properties of XYZ (X = Li, Na and K; Y = Mg; Z = N, P, As, Sb and Bi) compounds, Indian Journal of Physics, 90(6), 639-647.
- [9] SinKo, G. V., & Smirnov, N. A. (2002). Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of bcc, fcc, and hcp Al crystals under pressure. Journal of Physics:Condensed Matter, 14(29), 6989.
- [10] Poirier, J. P. (2000). Introduction to the Physics of the Earth's Interior. Cambridge University
- [11] Wu, Y., Wu, B., Wei, Z., Zhou, Z., Zhao, C., Xiong, Y., ... & Shao, Y. (2014). Structural, half-metallic and elastic properties of the half-Heusler compounds NiMnM (M= Sb, As and Si) and IrMnAs from first-principles calculations. *Intermetallics*, 53, 26-33.
- [12] Marmier, A., Lethbridge, Z. A., Walton, R. I., Smith, C. W., Parker, S. C., & Evans, K. E. (2010). ELAM: A computer program for the analysis and representation of anisotropic elastic properties. *Computer Physics Communications*, 181(12), 2102-2115
- [13] He, J., Amsler, M., Xia, Y., Naghavi, S.S., Hegde, V.I., Hao, S., Goedecker, S., Ozoliņš, V.: Phys. Rev. Lett. 117, 046602 (2016).

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Notre travail était basé sur l'étude des différentes propriétés de l'alliage half-Heusler KMgAs structurales, élastiques et électroniques et a abouti à différents résultats qui étaient en complète accord avec d'autres résultats de diverses études qui ont conduit à ce que le composé est stable mécaniquement, anisotrope, fragile, un semi-conducteur à gap direct, non magnétique.

Nous avons complété notre étude par des propriétés thermoélectriques dont les résultats sont satisfaisants pour que notre alliage soit sujet à être un bon conducteur pour les applications thermoélectriques.

Enfin on peut prévoir à ce que cet alliage peut être un bon candidat aux applications optoélectroniques.