

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Physique.

Filière : Physique.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique.

Option : **Physique des matériaux.**

Présenté par :

BOULAKEHAL FATIMA

THEME :

**Simulation des propriétés thermodynamiques et thermoélectriques
des composés intermétalliques Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$)**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Abbassa Hamza	MCA	Université de Mostaganem	Président
BELBACHIR Souheil	MCB	Université de Mostaganem	Examineur
Meskine Said	MCA	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire 2020-2021

ملخص:

في هذا العمل قمنا بإجراء دراسة نظرية للخصائص البنيوية، الالكترونية، الكهرو حرارية وأيضاً الخصائص الديناميكية الحرارية للمركبات السبكية MgX_2 ($X=Sn, Ge, Si$). الحسابات تمت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW)، استناداً إلى نظرية الكثافة الوظيفية DFT المدمجة في برنامج WIEN2k حيث تم استعمال مقارنة التدرج المعمم GGA لإيجاد كمون تبادل-ارتباط لحساب الخصائص البنيوية (معاملات الشبكة a ، معامل الانضغاط ومشتقاته). بواسطة mBJ تم أيضاً حساب الخصائص الالكترونية. النتائج المحصل عليها تتوافق جيداً مع النتائج النظرية و التجريبية المتاحة، قمنا أيضاً بدراسة الخواص الكهروحرارية التي تمثل نقطة البحث المحورية لهذا العمل باستخدام نظرية بولتزمان شبه الكلاسيكية المطبقة في برنامج BoltzTrap2، لحساب معاملات التحويل الحراري مثل معامل Seebeck، الناقلية الحرارية والكهربائية ومعامل الجدارة ZT، الخصائص الديناميكية الحرارية مثل (الطاقة الحرة، السعة الحرارية، ...) باستخدام كود Gibbs. تمت دراسة هذه الخصائص مع التغير في الضغط.

الكلمات المفتاحية: الخلائط السبكية، معامل الجدارة، معامل سيبك، منحني التشتت، معامل التمدد الحراري.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques et thermodynamiques des composés intermétalliques Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$), les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéaires (FP-LAPW), qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implantée dans le code WIEN2k. Nous avons utilisé l'approximation des gradients généralisés (GGA) pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation pour déterminer les propriétés structurales tel que (le paramètre de réseau a , le module de compressibilité et sa dérivée). L'approximation mBJ a été utilisée également pour les propriétés électroniques (structure de bandes). Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles. Nous avons également étudié les propriétés thermoélectriques qui présent le point principal de ce manuscrit en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann implémentée dans le code BoltzTrap2 pour calculer les coefficients de transport telles que la conductivité thermique, électrique, le facteur de mérite ZT et le coefficient de Seebeck, et les propriétés thermodynamique (énergie libre de Gibbs, capacité calorifique ...), ont été calculés en utilisant le code Gibbs. Ces propriétés sont étudiées avec la variation de la pression uniaxiale.

Mots clés :

Alliage intermétallique, facteur de mérite, coefficient de Seebeck, courbe de dispersion, coefficient de dilatation thermique.

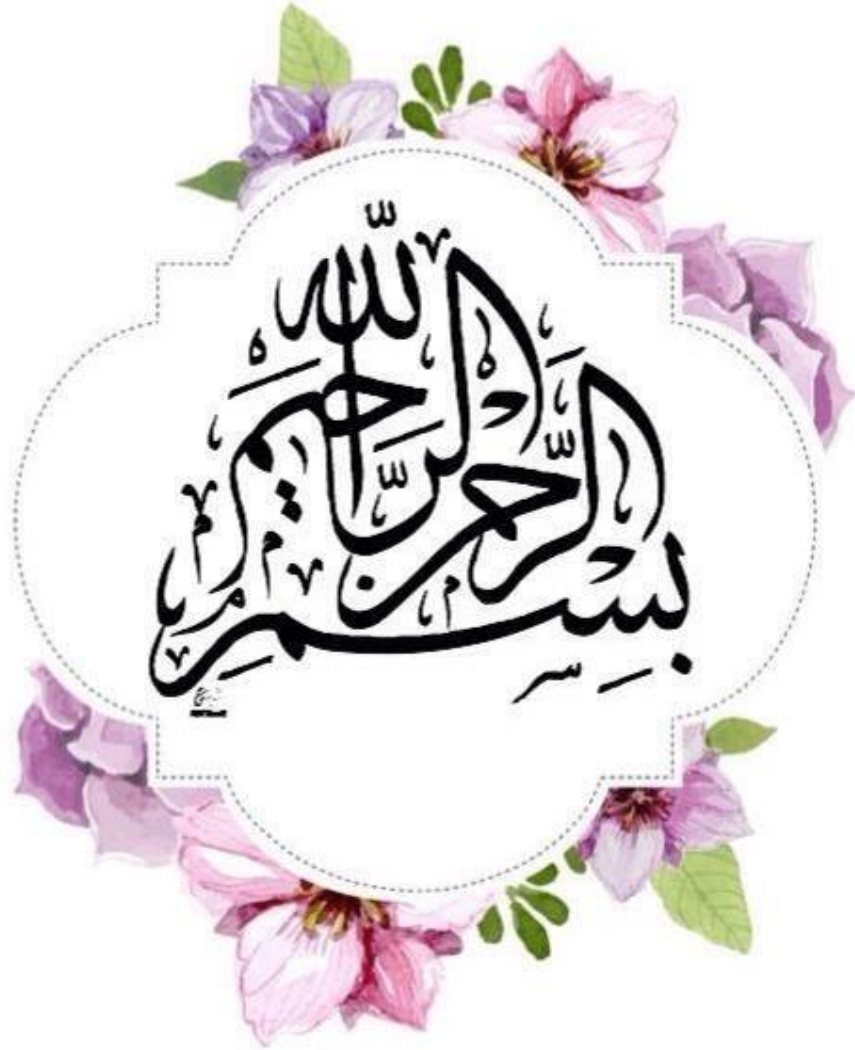
Abstract:

In this work, we conducted a theoretical study of the structural, electronic, thermoelectric and thermodynamic properties of the intermetallic compounds Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$), the calculations were carried out by the linear augmented plan wave (FP-LAPW), which is based on the functional theory of DFT density, located in the Wien2k code. We used the generalized

gradientsapproximation (GGA) for calculating the exchange and correlation potential for determining the structural properties such as (lattice parameter a , the compressibility module and its derivative). The mBJ approximation was also used for electronic properties (band structure). The results obtained are in good agreement with the theoretical and experimental results available. We have also studied the thermoelectric properties that presented the main point of this manuscript using the semi-classical Boltzmann theory implemented in the BoltzTrap2 code to calculate the transport coefficients such as thermal, electrical conductivity, the merit factor ZT and Seebeckcoefficient, and thermodynamic properties (free energy of Gibbs, heat capacity ...), were calculated using the GIBBS code. These properties are studied with the variation of the uni-axial pressure.

Keywords:

Intermetallic alloy, merit factor, seebeck coefficient, dispersion curve, coefficient of thermal dilatation.



Dédicaces

Ames parents,

En témoignage de leur affection,

Leurs sacrifices et de leurs précieux

Conseils qui m'ont conduit à la réussite
dans mes études.

Que dieu leur procure bonne santé et

Longue vie.

Ames très chers frères et sœurs en **L**eur
souhaitant la réussite dans leur travail et
dans leurs vies.

A tous mes amis en leurs souhaitant le succès
dans leur vie

Ames enseignants,

A tous ceux, qui m'ont motivé,

A tous ceux-ci je dédie ce travail.

FATIMA

Remerciements

En premier lieu je remercie **Dieu, le** tout puissant au quel je témoigne ma gratitude car il m'a donné le courage et la patience pour mener à bien ce travail jusqu'à la fin.

J'exprime mes profonds remerciements à mon encadreur, **Monsieur MESKINE Saïd** pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de diriger ce travail, ses conseils et le bon temps qu'il m'a accordé. Je lui suis également reconnaissant pour sa grande disponibilité, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie à mon égard. Enfin, j'ai été hypersensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

Je remercie tout particulièrement les membres du jury, qui ont accepté de juger mon travail.

Enfin, je tiens à adresser mes sincères remerciements à mes amis proches ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'élaboration de ce travail.

Du fond du cœur, merci

Liste des figures

<i>Figure N°</i>	<i>Titre de la figure</i>	<i>Page</i>
Figure I.1	Schéma illustrant l'effet Seebeck	5
Figure I.2	Schéma illustrant l'effet Peltier	6
Figure I.3	Coefficient S, ρ ($\sigma=1/\rho$), K, Z en fonction de la concentration des porteurs à température ambiante	10
Figure I.4	Rendement thermoélectrique en fonction de la température de la jonction chaude et du facteur de mérite $Z_{pn}T$ (La température du côté froid est considérée comme égale à 300K)	11
Figure I.5	Représentation schématique d'un module thermoélectrique	12
Figure I.6	Thermocouples fonctionnant en réfrigération (a) et en génération d'électricité	13
Figure I.7	Variation du facteur de mérite adimensionnel ZT des matériaux thermoélectriques conventionnels en fonction de la température	14
Figure I.8	Structure cristallographique d'une Skutterudites	15
Figure I.9	Structure cristallographique d'un clathrates de type I (a) et de type II (b)	16
Figure I.10	Application de refroidissement : (a) Réfrigérateur portable, (b) Siège automobile	17
Figure I.11	Radio alimentée par module thermoélectrique utilisant la chaleur d'une lampe à pétrole (a), four à bois avec un module thermoélectrique intégré pour la production d'électricité (Philips Research) (b)	17
Figure II.1	L'organigramme du processus et l'utilisation des différents programmes dans WIEN2k	21
Figure II.2	(a) Structure Mg_2X sans déformation, (b) Structure Mg_2X avec déformation-10% c	23
Figure II.3	La variation de l'énergie en fonction du volume des composés Mg_2Si, Mg_2Ge et Mg_2Sn	24
Figure II.4	La variation les paramètres de maille a, c (Å) des composés Mg_2Si, Mg_2Ge et Mg_2Sn en fonction de déformation $\epsilon(\%)$	26

Figure II.5	La variation le rapport c/a des composés Mg ₂ Si, Mg ₂ Ge, Mg ₂ Sn en fonction de déformation $\epsilon(\%)$	26
Figure II.6	Structure des bandes du Mg ₂ Si, pour chaque pression uni-axiale à l'approximation GGA+mBJ	27
Figure II.7	Structure des bandes du Mg ₂ Ge, pour chaque pression uni-axiale à l'approximation GGA+mBJ	28
Figure II.8	Structure des bandes du Mg ₂ Sn, pour pression uni-axiale à l'approximation GGA+mBJ	28
Figure II.9	Evolution du gap d'énergie des composés Mg ₂ Si, Mg ₂ Ge, Mg ₂ Sn en fonction de la déformation ϵ (%)	29
Figure II.10	Courbes de dispersion avec et sans déformation uni-axiale pour les composés Mg ₂ X	30
Figure II.11	Energie libre de Gibbs avec et sans déformation uni-axiale pour les composés Mg ₂ X.	31
Figure II.12	Capacité calorifique C _v avec et sans déformation uni-axiale pour les composés Mg ₂ X	32
Figure II.13	Coefficient de dilatation thermique avec et sans déformation uni-axiale pour les composés Mg ₂ X	33
Figure II.14	Variation du Coefficient de dilatation thermique en fonction de la déformation pour une température de 300 K	34
Figure II.15	Coefficient de Seebeck pour des déformations différentes $\epsilon(\%)$ en fonction de la température pour les composés Mg ₂ Si, Mg ₂ Ge et Mg ₂ Sn	35
Figure II.16	Conductivité électrique σ pour des déformations différentes $\epsilon(\%)$ en fonction de la température pour les composés Mg ₂ Si, Mg ₂ Ge et Mg ₂ Sn	36
Figure II.17	Conductivité thermique k pour des déformations différentes $\epsilon(\%)$ en fonction de la température pour les composés Mg ₂ Si, Mg ₂ Ge et Mg ₂ Sn	37
Figure II.18	Facteur de mérite ZT pour des déformations différentes $\epsilon(\%)$ en fonction de la température pour les composés Mg ₂ Si, Mg ₂ Ge et Mg ₂ Sn	38

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre du tableau	Page
Tableau II.1	Les paramètres d'entrée pour le matériau Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$)	22
Tableau II.2	Le paramètre du réseau $a(\text{Å})$, module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B'_0 et l'énergie minimale E_{min} , de Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$)	25
Tableau II.3	Gap d'énergie des composés $Mg_2X(X=Si, Ge, Sn)$, avec l'approximation GGA+mBJ	29

Liste des abréviations

Abréviation	Expression Complète
S	Coefficient de Seebeck (V/K)
ΔV	Différence de potentiel électrique (V)
ΔT	Différence entre la température chaud et température froid (K)
T_c	Température chaud (K)
T_f	Température froid (K)
Q	Quantité de chaleur dégagée ou absorbée
I	Courant électrique (A)
π	Coefficient de Peltier (V)
τ	Le coefficient de Thomson (V/K)
C	La chaleur spécifique
q	La charge de transporteur
k_B	La constante de Boltzmann
σ	La conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)
ρ	La résistivité électrique ($\Omega \cdot m$)

K	La conductivité thermique (W/m. K)
ZT	Le facteur de mérite
TE	Thermoélectrique
MGT	Module générateur thermoélectrique
η	Le rendement (%)
W	La puissance électrique
Q_c	La puissance thermique absorbée du coté chaud (W)
Q_f	Puissance thermique émise du coté froid (W)
C.O.P	Coefficient de performance (W)
MTE	Module thermoélectrique
GTE	Générateur thermoélectrique
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
GGA	L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient approximation)
mBJ	L'approximation modifiée de Becke-Johnson
FA-LAPW	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total
CFC	Cubique face centré
NM	Nom-magnétique
E_{tot}	L'énergie totale (eV)
E_{min}	L'énergie minimale (eV)
E_g	L'énergie du gap (eV)
B_0	Modules de compressibilité
E_F	Niveau de Fermi

Tables Des Matières

Dédicaces	
Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Liste des matières	
Introduction Générale.....	1
Références.....	3
 Chapitre I : Thermoélectricité dans les matériaux semi-conducteurs	
I.1 Introduction.....	4
I.2 Historique.....	4
I.3 Phénomène thermoélectrique.....	4
I.4 Les effets thermoélectrique.....	5
I.4.1 Effet Seebeck.....	5
I.4.2 Effet Peltier.....	5
I.4.3 Effet Thomson.....	6
I.5 Les coefficients thermoélectriques.....	7
I.5.1 Le coefficient Seebeck.....	7
I.5.2 La conductivité électrique σ	7
I.5.3 La conductivité thermique K.....	8
I.6 Facteur de mérite ZT et le rendement de conversion thermoélectrique.....	9
I.6.1 Facteur de mérite ZT.....	9
I.6.2 Le rendement de conversion thermoélectrique.....	10
I.7 Le module thermoélectrique.....	12

I.8 Matériaux thermoélectriques.....	13
I.8.1 Matériaux conventionnels.....	13
I.8.2 Nouveaux matériaux.....	14
I.9 Les applications de la thermoélectricité.....	16
I.9.1 Refroidissement.....	16
I.9.2 Générateur de puissance.....	17
I.10 Alliage intermétallique Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$).....	18

Chapitre II : Résultats et discussions

II.1 Introduction.....	21
II.2 Le code Wien2k.....	21
II.3 Détails de calcul.....	22
II.4 Les structures cristallines de composés Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$).....	23
II.5 Les propriétés structurales des composés Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$).....	23
II.6 Propriétés électroniques.....	26
II.6.1 Structures des bandes.....	26
II.6.2 Gap d'énergie pour Mg_2X	28
II.7 Propriétés thermodynamiques.....	29
II.7.1 Courbe de dispersion.....	30
II.7.2 Energie libre de Gibbs.....	31
II.7.3 Capacité calorifique.....	31
II.7.4 Coefficient de dilatation thermique.....	32
II.8 Propriétés thermoélectriques.....	34
II.8.1 Coefficient de Seebeck.....	34
II.8.2 Conductivité électrique.....	35
II.8.3 Conductivité thermique.....	36
II.8.4 Facteur de mérite ZT	37

Références.....	39
Conclusion Général.....	41

INTRODUCTION

GENERAL

Introduction générale

Introduction générale

Avec l'augmentation de la demande énergétique et les préoccupations environnementales, la recherche des sources d'énergie renouvelable et développement de technologies à haute efficacité de conversion énergétique est devenue un enjeu majeur de notre société. Les sources d'énergie renouvelable actuelles (solaire, éolienne) ne fournissent qu'une petite fraction de l'électricité consommée, principalement à cause de leur coût relativement élevé, alors qu'il existe des ressources abondantes, à faible coût et encore relativement peu exploitées sous forme de chaleur. Il s'agit bien évidemment de toute la chaleur résiduelle produite par de nombreuses et diverses sources, mais jusqu'au très généreux rayonnement solaire, énergie qui peut être récupérée et transformée en électricité. Les dispositifs thermoélectriques n'ont commencé à apparaître que pendant la seconde guerre mondiale et ont ensuite été développés principalement pour des applications de particulière [1].

Après une forte baisse des intérêts de la recherche au début du 21^e siècle, la recherche a redémarré avec une pression croissante sur l'efficacité énergétique mondiale, notamment à l'aide des dispositifs thermoélectriques. Autant les ressources à considérer sont très variables, autant les systèmes régénération seront multiples au possible, adaptés en taille et en puissance à un très large panel d'applications, parmi eux le micro-refroidissement, le micro-chauffage, l'alimentation des sources lumineuses et la récupération de l'énergie thermique perdue des cellules solaires, moteurs usines ou tout autre système d'évacuation de la chaleur [2].

L'intérêt de la thermoélectricité est de fournir une conversion directe de chaleurs perdues, en électricité basée sur l'effet Seebeck, en fournissant des refroidissements basés sur l'effet Peltier, pourrait jouer un rôle central dans un avenir durable [3]. Bien que découverte il y a plus d'un siècle, la conversion thermoélectrique n'est pas encore passée au stade d'application à grande échelle du fait des efficacités limitées des générateurs thermoélectriques dues essentiellement au faible facteur de mérite ZT [4].

Actuellement, la majorité des dispositifs existant concernent des modèles réalisés à partir de matériaux à base de Bi_2Te_3 [5]. Mais ces matériaux ne sont à la fois ni biocompatibles, ni intégrables à petite échelle. La physique des matériaux au cours du dernier demi-siècle, a connu un développement considérable dans le domaine de la microélectronique donnant naissance à des dispositifs sophistiqués et de petite taille. Ce développement est essentiellement dû à l'évolution des technologies de préparation des dispositifs, et l'utilisation de nouveaux matériaux composés de semi-conducteur destinés à différentes applications dans thermoélectrique et l'énergétique [6].

Introduction générale

L'objectif essentiel de ce travail est d'étudier la variation des propriétés structurales, électronique, thermodynamique et thermoélectronique des composés semi-conducteurs Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) dans la structure cubique non magnétique avec la variation de la pression uni-axiale appliquée sous forme de déformation.

Tous nos calculs, ont été effectués avec la méthode du premier principe (simulation), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec deux approximations pour le potentiel d'inter-échange : le gradient généralisé (GGA) et la modifiée de Becke-Johnson (mBJ).

Le travail présenté dans ce mémoire est organisé en deux chapitres :

Dans le premier chapitre nous avons fait une présentation du phénomène thermoélectrique et les effets thermoélectriques (effet Seebeck, Peltier, Thomson) et quelques applications (refroidissement, générateur de puissance), puis nous avons présenté les critères permettant de sélectionner les matériaux susceptibles d'être de bons matériaux thermoélectriques (coefficient Seebeck, conductivité électrique et conductivité thermique), et nous avons introduit la notion de facteur de mérite et le rendement de conversion, les différents matériaux thermoélectriques (conventionnelles, nouveaux). Et à la fin de ce chapitre nous avons décrit les alliages intermétalliques des composés Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$).

Le deuxième chapitre, englobe l'ensemble des résultats trouvés de nos calculs des propriétés structurales telles que (les paramètres de réseau a et c , le rapport c/a , le module de compressibilité et sa dérivée), les propriétés électronique telles que (structure de bandes) et les propriétés thermoélectriques (coefficient de Seebeck, la conductivité thermique et la conductivité électrique et le facteur de mérite), ou les coefficients de transports ont été calculés en utilisant le code BoltzTrap2, et les propriétés thermodynamique (énergie libre de Gibbs, capacité calorifique ...), ont été calculés en utilisant le code Gibbs. Ces propriétés sont étudiées avec la variation de la pression uni-axiale.

Nous avons terminé ce travail par une synthèse globale des résultats obtenus donnés sous forme de conclusion générale.

References

- [1] D. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, Boca Raton : CRC Press, 1995.
- [2] I. M. Abdel-Motaleb and S. M. Qadri, Thermoelectric devices, Northern Illinois University, Dekalb, IL 60115, USA.
- [3] F. J. DiSalvo, Thermoelectric cooling and power generation. Science 285, 703-706 (1999).
- [4][5] A. M. Dehkordi, M. Zebarjadi, J. He, T. M. Tritt, Thermoelectric Power Factor, Clemson, South Carolina 29634, USA (2015).
- [6] D. BOUDEMAGH, Synthèse et Etude de Matériaux Thermoélectrique du Système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, Thèse de Doctorat, l'Université Joseph Fourier (2010).

CHAPITRE I

Thermoélectricité dans les matériaux semi-conducteurs

I.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'aborder les différents principes et concepts nécessaires à la compréhension des phénomènes thermoélectriques. Les recherches en thermoélectricité, effet liant le flux de chaleur qui traverse un matériau au courant électrique qui le parcourt, connaissent actuellement un développement important lié aux recherches portant sur de nouvelles sources d'énergies non polluantes pour le futur.

Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire chronologiquement les différentes découvertes effectuées dans cette thématique, depuis les premières observations des phénomènes thermoélectriques (effet Seebeck, Peltier, Thomson) au cours de la première moitié du XIX^{ème} siècle.

A la fin de ce chapitre sont présentés différents composés thermoélectriques étudiés actuellement pour des applications en thermoélectricité.

I.2 Historique

Les effets Seebeck, Peltier et Thomson sont les trois manifestations des phénomènes de conversion d'énergie par effets thermoélectrique.

Le premier effet thermoélectrique a été découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821. Celui-ci remarque qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes liés par des jonctions à leurs extrémités et soumis à un gradient thermique [1].

Quelques années plus tard, en 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique : une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique [2].

Le physicien anglais William Thomson montra en 1851 que les effets Seebeck et Peltier sont liés : un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur [3].

I.3 Phénomène thermoélectrique

Tout phénomène physique liant les flux de chaleur et le gradient de potentiel, ayant lieu dans des matériaux, peut être qualifié de phénomène thermoélectrique. Ils permettent la conversion d'énergie thermique de façon réciproque, et sont décrits par trois effets : les effets Seebeck, Peltier, Thomson.

I.4 Les effets thermoélectrique

I.4.1 Effet Seebeck

L'effet Seebeck se rapporte à la production d'une force électromotrice entre deux matériaux A et B de nature différente, reliés ensemble en un point et qu'une différence de température est maintenue à leurs liaisons. La tension qui en résulte est proportionnel à la différence de température entre les deux jonctions [1]. La constante de proportionnalité est appelée coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique du matériau, α_{AB} ou S , exprimé en V/K

$$S = \alpha_{AB} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (I.1)$$

Avec:

S ou α_{AB} : coefficient Seebeck du couple de matériau.

ΔV : Différence de potentiel mesurée.

ΔT : Différence de température appliquée

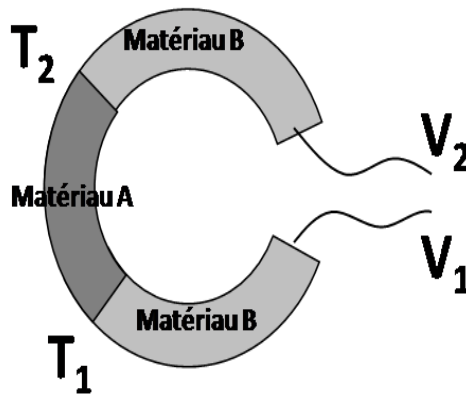


Figure I.1 : Schéma illustrant l'effet Seebeck.

I.4.2 Effet Peltier

En 1834, le physicien Français Jean Peltier [2] découvrit le second effet thermoélectrique considérant un courant électrique I est imposé au circuit, ce qui entraîne une libération de chaleur Q à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre jonction. La quantité de chaleur absorbée ou dégagée Q est proportionnelle au courant injecté I , le coefficient de Peltier π_{AB} est alors défini :

$$Q = \pi_{AB}I \quad (I.2)$$

Q : Quantité de chaleur dégagée ou absorbée.

π_{AB} : Coefficient Peltier.

I : Courant qui circule à travers la jonction.

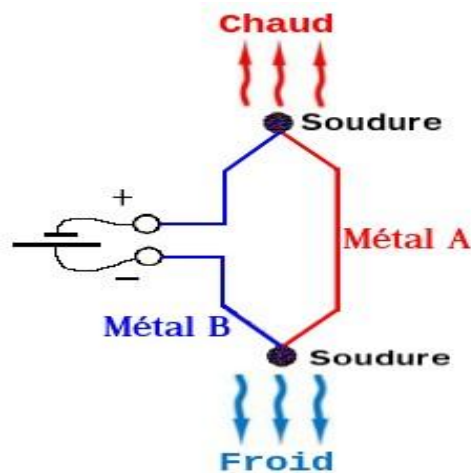


Figure I.2 : Illustration de l'effet Peltier.

I.4.3 Effet Thomson

En 1851, le physicien anglais William Thomson découvrit le troisième effet thermoélectrique est mis en évidence lorsque sont présents simultanément un gradient de température et un courant électrique. La génération ou l'absorption de chaleur dans chaque segment du thermocouple. La différence fondamentale avec les deux premiers effets est ce dernier ne concerne qu'un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction. On peut quantifier le flux de chaleur émis ou absorbé par unité de volume avec la formule suivante [3] :

$$Q_T = -\tau \vec{j} \cdot \nabla T \quad (I.3)$$

Avec τ le coefficient Thomson.

Les coefficients de transport thermoélectrique (Seebeck, Peltier et Thomson) sont reliés par les relations de kelvin :

$$\pi = S.T \quad (I.4)$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (I.5)$$

I.5 Les coefficients thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- Le coefficient Seebeck (V/K)
- La conductivité électrique ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)
- La conductivité thermique (W/ m K)

I.5.1 Le coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck « S » peut être considéré comme la chaleur par un porteur de charge sur la température, ou plus simplement, c'est l'entropie par un porteur de charge, $S = C/q$, ou C la chaleur spécifique, q la charge des porteurs. Dans le cas d'un gaz classique, chaque particule a une énergie de $\frac{3}{2}k_B T$, ou k_B est la constante de Boltzmann. Le coefficient Seebeck pour un gaz d'électrons est environ $\frac{k_B}{e}$, ou e est la charge de l'électron.

Pour les semi-conducteurs, un porteur de charge doit être excité pour passer la bande interdite.

$$S = \frac{C_e}{q} \approx \left(\frac{k_B}{e} \right) \frac{E_g}{k_B T} \quad (I.6)$$

Ou E_g l'énergie de gap, e la charge élémentaire. La quantité, $\frac{k_B}{e} \approx 87 \mu\text{V/K}$, est une constante, qui représente le coefficient Seebeck d'un gaz d'électrons libres [4]. Au vu de l'équation, les semi-conducteurs ont des valeurs du coefficient Seebeck plus élevée que $87 \mu\text{V/K}$ et le coefficient Seebeck dépende de l'énergie de gap.

I.5.2 La conductivité électrique

La conductivité électrique « σ » est l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement, donc à permettre le passage d'un courant électrique [5]. Elle est l'inverse de la résistivité ρ . Cette grandeur s'exprime en $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ et est défini par

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad (I.7)$$

Avec μ la mobilité des porteurs de charge.

CHAPITRE I : Thermoélectricité dans les matériaux semi-conducteurs

Dans le cas semi- conducteurs, la conduction électrique ne se fait que lorsque l'énergie est suffisante pour franchir la band interdite.

$$n = N_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2TK_B}\right) \quad (\text{I.8})$$

Ou N_0 est le nombre d'états possibles par unité de volume et E_g est la largeur de la bande interdit du semi-conducteur.

I.5.3 La conductivité thermique

La conductivité thermique « κ » est la capacité d'un matériau à transférer de la chaleur sous l'influence de la température. On distingue deux contributions à la conductivité thermique celle liée aux électrons et celle des phonons (vibration de réseau) [6]. La conductivité thermique alors peut être exprimé par :

$$K = K_e + K_L \quad (\text{I.9})$$

Ou κ_e et κ_L sont les conductivités thermiques créés respectivement par les électrons et les phonons.

Avec :

$$K_e = \frac{\pi^2 n K_B^2 T}{m} \tau \quad (\text{I.10})$$

$$K_L = \frac{cvl}{3} \quad (\text{I.11})$$

La conductivité thermique électronique est reliée à la conductivité électrique σ par la loi de Wiedemann –Franz :

$$K_e = L_0 \sigma T \quad (\text{I.12})$$

Ou L_0 est une constante appelée nombre de Lorentz, et sa valeur est :

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{K_B}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^8 \cdot V^2 \cdot K^{-2} \quad (I.13)$$

Il a été prouvé dans le cadre d'un semi-conducteur faiblement dopés que la valeur de L_0 diminue fortement [7]. La valeur exacte du nombre de Lorenz peut s'exprimer en fonction de la position du niveau de Fermi.

I.6 Facteur de mérite ZT et le rendement de conversion thermoélectrique

I.6.1 Facteur de mérite ZT

En 1909, Edmund Altenkirch a été le premier à établir une expression mathématique liant le rendement du générateur thermoélectrique aux propriétés physiques des matériaux. L'équation de Altenkirch inclut des paramètres comme : la force électromotrice, la résistance/conductivité électrique et thermique et d'autres variables [8]. Plus tard, en 1949 Abram F. Loffe a développé la théorie moderne de la thermoélectricité en intégrant ces paramètres dans une quantité « Z », et a utilisé ce paramètre pour calculer le rendement d'un générateur thermoélectrique.

Au cours des dernières six décennies, le paramètre Z est considéré comme la caractéristique la plus importante des modules thermoélectriques « la figure de mérite ». Ce paramètre exprime bien la capacité d'un module thermoélectrique à la fois pour le refroidissement et la conversion direct de chaleur en électricité. La figure de mérite sert à faciliter l'évaluation et la comparaison des modules thermoélectriques. Il est exprimé par la relation suivante :

$$Z.T = \frac{S^2 \sigma}{K} T \quad (I.14)$$

T : la température absolue (K)

Selon l'équation et d'après la figure I.3, un bon matériau thermoélectrique a un coefficient Seebeck élevé, une faible conductivité thermique et une faible résistivité électrique.

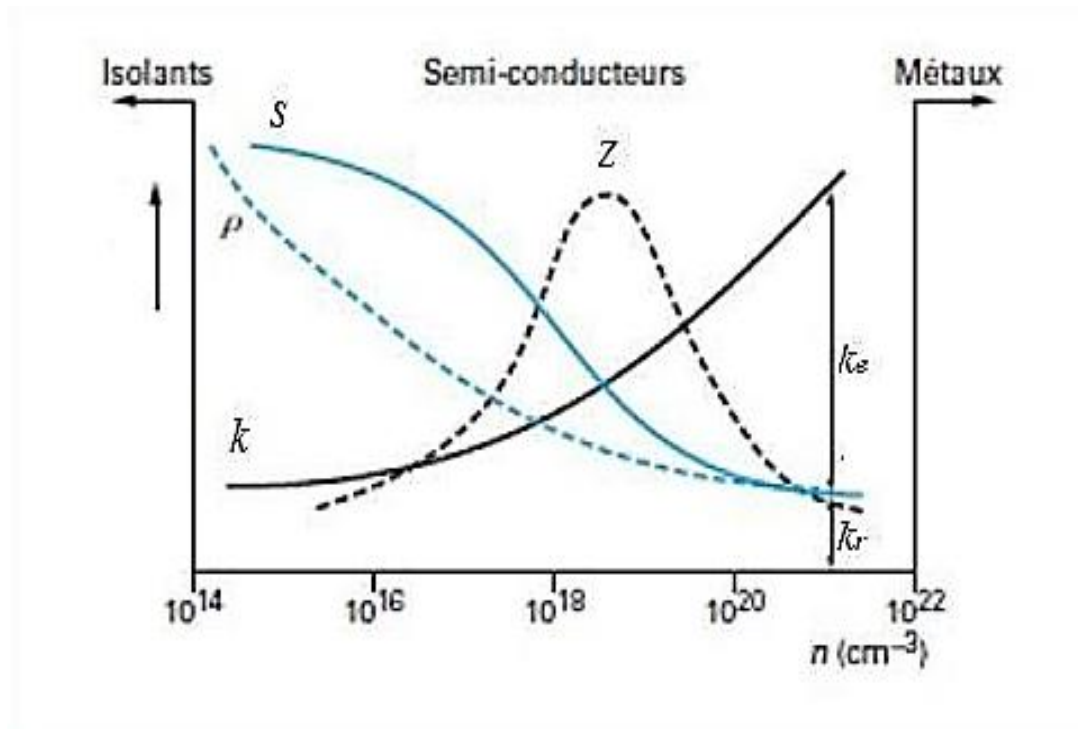


Figure I.3: Coefficient S, ρ ($\sigma=1/\rho$), K, Z en fonction de la concentration des porteurs à température ambiante [9]

Comme il est présenté sur la figure I.3 les semi-conducteurs et le semi métaux ont un facteur de mérite important. A l'inverse le facteur de mérite des métaux est assez faible.

I.6.2 Le rendement de conversion thermoélectrique

Le rendement de la thermo génération (η), et le coefficient de performance en mode réfrigération (Φ) sont directement liés à la valeur de ZT . (η) est définie comme le rapport de la puissance électrique (W) générée par le module, qui doit être la plus élevée possible, et la puissance thermique Q_c absorbée du côté chaud que l'on

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{(1+ZT)} - 1}{\sqrt{(1+ZT) + \frac{T_f}{T_c}}} \quad (I.15)$$

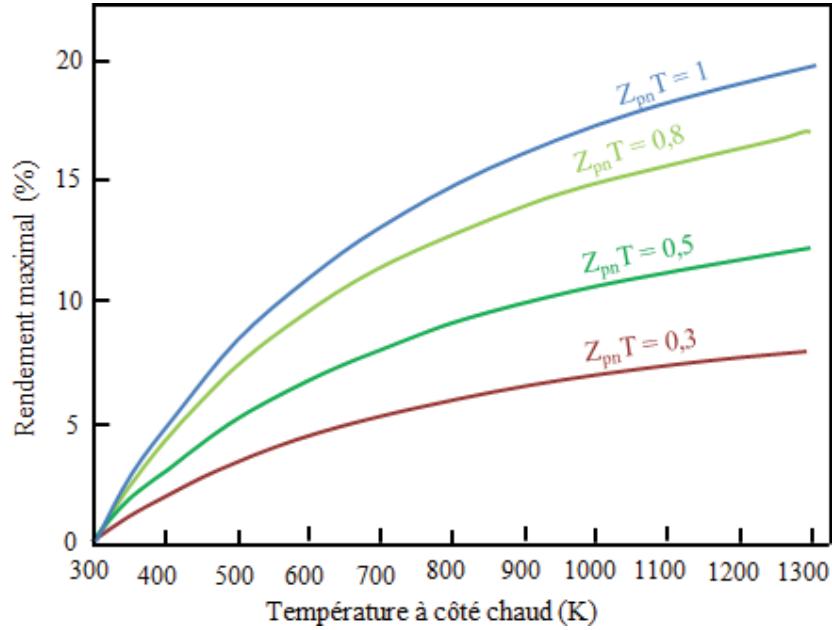


Figure. I.4 : Rendement thermoélectrique en fonction de la température de la jonction chaude et du facteur de mérite $Z_{pn}T$ (La température du côté froid est considérée comme égale à 300K) [10].

(Φ) est caractérisé par le rapport de la puissance thermique émise du côté froid Q_f , que l'on essaye de maximiser et la puissance électrique (W) fournie au module que l'on souhaite minimiser.

$$\phi = \frac{Q_f}{W} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \times \frac{\sqrt{(1+ZT)} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{(1+ZT)} + 1} \quad (I.16)$$

Avec :

$$T = \frac{T_c + T_f}{2} \quad (I.17)$$

ZT : Le facteur de mérite.

T_c : Température coté chaud.

T_f : Température coté froid.

I.7 Le module thermoélectrique

La structure élémentaire d'un dispositif thermoélectrique est constituée de deux branches de matériaux semi-conducteurs, l'un de type p et l'autre de type n , connectées électriquement en série et thermiquement en parallèle. Sous l'effet d'un courant électrique imposé, les porteurs de charges (électron et trous) se déplacent de la source froide à la source chaude. Le flux thermique s'établit donc de la source froide vers la source chaude, s'opposant à celui de la conduction thermique [11]. Si le premier effet est plus important que le second, la chaleur sera transférée de la source froide à la source chaude faisant ainsi un matériau réfrigérant. Dans le cas de la génération d'électricité, c'est le flux de chaleur qui entraîne un déplacement des porteurs de charge et donc l'apparition d'un courant électrique.

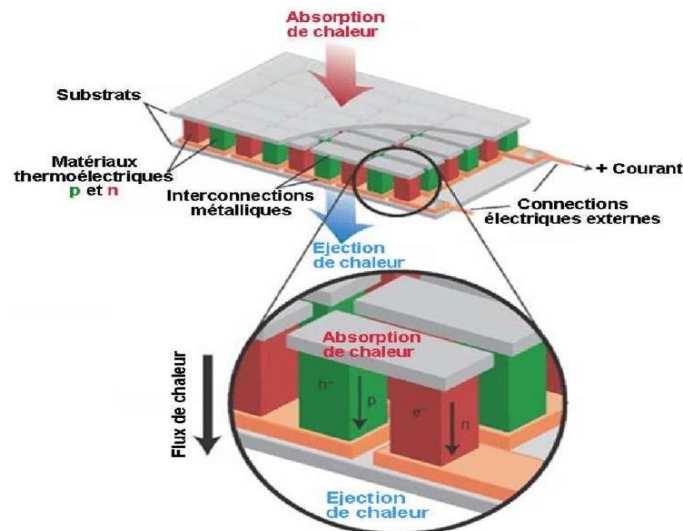


Figure I.5: Représentation schématique d'un module thermoélectrique.

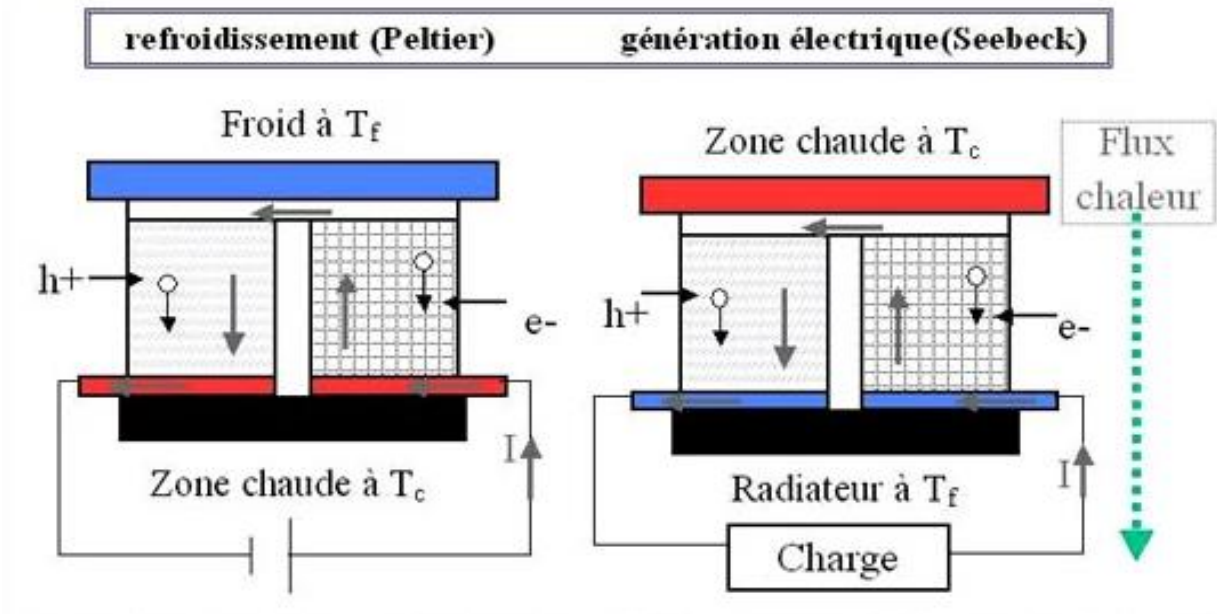


Figure. I.6: Thermocouples fonctionnant en réfrigération (a) et en génération d'électricité (b).

I.8 Matériaux thermoélectriques

I.8.1 Matériaux conventionnels

En 1954, Goldsmida étudié et découvert un grand nombre de substances qui composent les alliages de bismuth et d'antimoine, la famille du bismuth et du tellure, ainsi que les alliages de Silicium et de Germanium, montrer sur la figure I.7, l'essentielle des matériaux de référence chacun de ces familles n'est efficace que sur une plage de température restreinte [12].

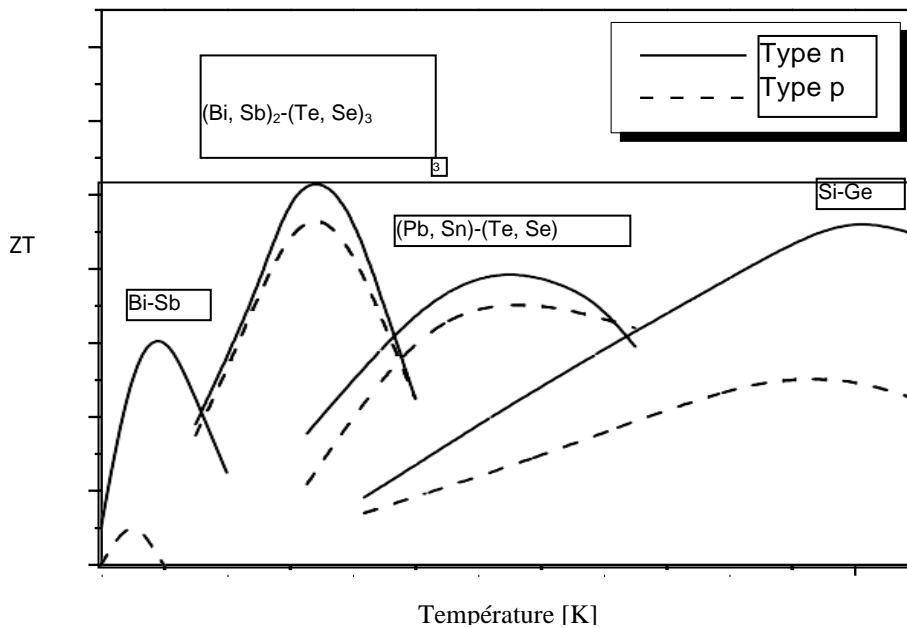


Figure I.7 : Variation du facteur de mérite adimensionnel ZT des matériaux thermoélectriques conventionnels en fonction de la température [13].

Pour les basses températures, le matériau le plus utilisé actuellement en réfrigération thermoélectrique est à base de bismuth et de tellure Bi_2Te_3 . Un autre matériau thermoélectrique formé sur la base de bismuth et antimoine présente des propriétés thermoélectriques relativement moyennes ($ZT=0.6$), de type n dans le domaine de température 150-200 K. Dans le domaine de température 550-750 K, le matériau le plus utilisé est le tellure de plomb et ses dérivés $(\text{Pb}, \text{Sn})\text{Te}$. Pour les hautes températures, les alliages à base de silicium et germanium possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques au-dessus de 1000 K et sont conçus pour des applications de génération d'électricité dans le domaine spatial. Cependant ces matériaux coûtent très cher.

I.8.2 Nouveaux matériaux

Ces dernières années, un développement important de nouveaux matériaux thermoélectrique est constaté. Ces nouveaux matériaux sont des matériaux intermétalliques qui sont représentés par les familles suivantes :

a. Les matériaux demi-Heusler

Les composés demi-Heusler sont des intermétalliques de formule générale $\text{MM}'\text{X}$ où M est un métal de transition, un métal noble ou une terre rare, M' un métal de transition ou un métal noble et X un métal qui peut être l'Arsenic (As) ou l'Étain (Sn). Ils sont des candidats potentiels pour la thermoélectricité du fait de

CHAPITRE I : Thermoélectricité dans les matériaux semi-conducteurs

leur faible résistivité électrique et de leur fort pouvoir thermoélectrique, mais leur conductivité thermique est élevée. Les composés demi-Heusler les plus intéressants d'un point de vue thermoélectrique sont du type $MNiSn$ (ou $M=Zr, Hf, Ti$) [14].

b. Les matériaux Skutterudites

Les Skutterudites ont une structure cubique (de type $CoAs_3$) composée de 8 octaèdres TX_6 (avec $T=Co, Rh, Ir$ et $X=P, As, Sb$) qui sont liés entre eux par les sommets (figure I.7). Les vibrations de l'atome inséré dans le site vacant vont permettre la diminution la conductivité thermique du matériau par diffusion des phonons et permet d'améliorer ainsi les performances thermoélectriques du matériau [15]. Ce remplissage favorise la modification de conductivité électrique et de conductivité thermique permettant une augmentation du facteur de n

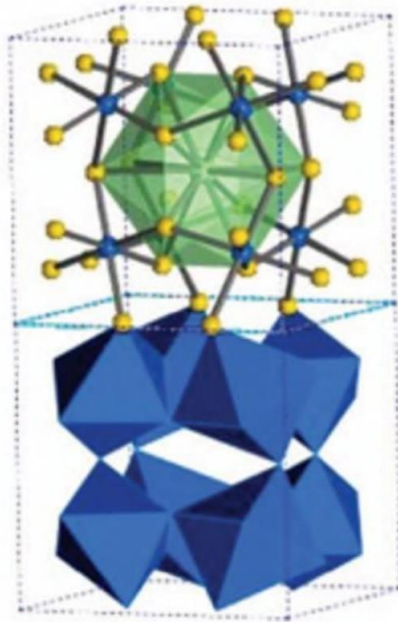


Figure I.7 : Structure cristallographique d'une Skutterudites [16].

L'atome hôte se situe dans la structure verte, entourée d'atomes jaunes (éléments Bi, Sb, As, P ou N). Les sites métalliques sont représentés en bleu. L'environnement octaédrique de ces sites est représenté en bleu dans la partie inférieure de la figure.

c. Les Clathrates

Les Clathrates sont des solides périodiques dans lesquels des atomes (typiquement Si, Ge ou Sn) reliés entre eux sous forme de tétraèdres, formes un réseau de cages dans lesquelles peuvent être insérés d'autres types d'atomes Figure I.8. Dans ces structures, la formule générale des Clathrates de type I est

V8E48 avec E= Si, Ge, Sn et V est une lacune. Dans le type II, les atomes insérés peuvent jouer simultanément le rôle de dopants ou de centre de diffuseur de phonon [17].

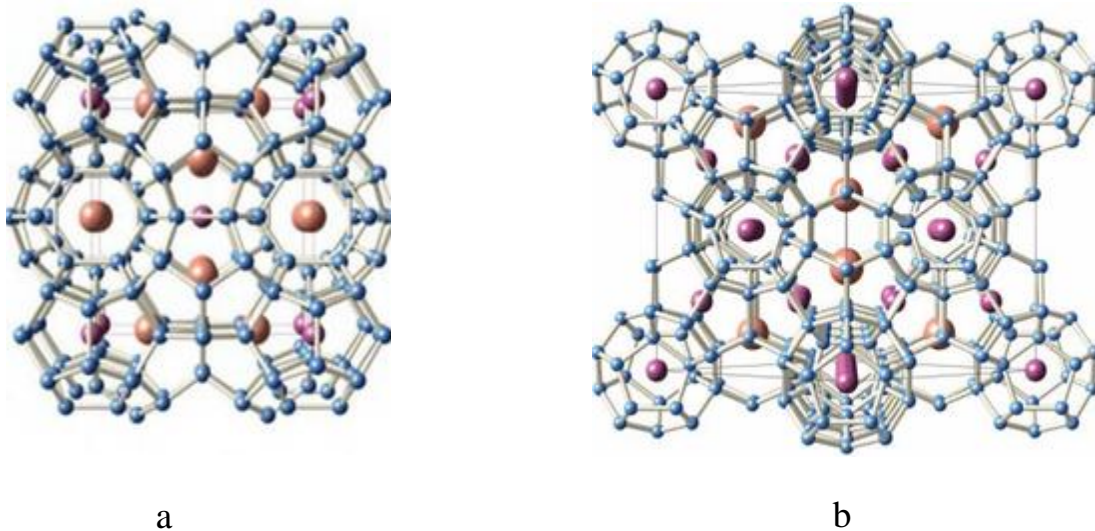


Figure I. 8 : Structure cristallographique d'un clathrates de type I (a) et de type II (b) [16].

Le réseau atomique est représenté en bleu tandis les atomes hôtes sont représentés en orange et violet en fonction de la cage qu'il occupe.

I.9 Les applications de la thermoélectricité

Les modules thermoélectriques présentent, d'une part, certains avantages. En effet, ils sont assez fiables et peuvent fonctionner à des températures élevées, ce qui les rendent idéaux pour des applications de récupération de la chaleur inutilisée [18]. Les applications thermoélectriques sont dédiées à la génération de puissance électrique ou à la réfrigération.

I.9.1 Refroidissement

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. Les réfrigérateurs peuvent être utilisés pour le refroidissement local, en intègrent le refroidisseur près du composant à refroidir. Cela conduit à l'augmentation des performances dynamiques du système de refroidissement.

CHAPITRE I : Thermoélectricité dans les matériaux semi-conducteurs

Actuellement, plusieurs types des dispositifs à base des modules thermoélectriques sont commercialisés pour différents domaines d'applications : domestique (réfrigérateurs portables), automobile (sièges localement refroidis).



Figure I. 9 : Application de refroidissement : (a) Réfrigérateur portable, (b) Siège automobile [19].

I.9.2 Générateur de puissance

Les générateurs thermoélectriques basés sur le principe décrit ci-dessus sont utilisés depuis longtemps pour la génération de puissance électrique, allant de basses puissances jusqu'aux hautes puissances, à partir de sources de chaleur omniprésentes [20]. On peut citer en exemple les radios alimentées par des modules thermoélectriques chauffés par une lampe à pétrole pour les régions lointaines de Sibérie (années 50), ou bien les fours à bois qui peuvent produire quelques dizaines de watts d'électricité grâce à un module thermoélectrique intégré (Figure I. 10). Ce type d'application est donc spécifique aux zones isolées ou lointaines où il n'y a pas de réseaux électriques.

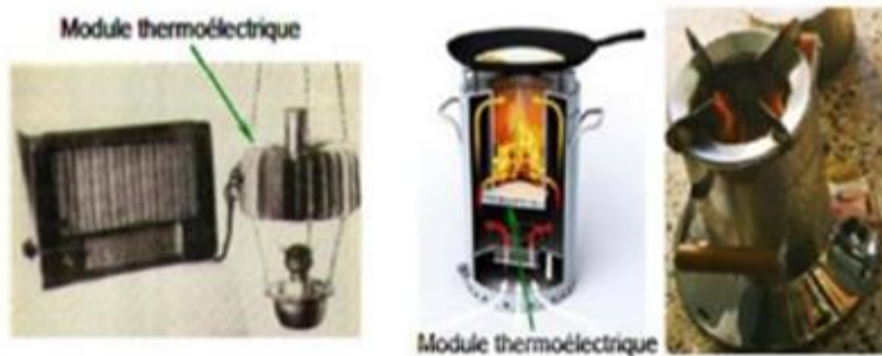


Figure I. 10 : Radio alimentée par module thermoélectrique utilisant la chaleur d'une lampe à pétrole (a), four à bois avec un module thermoélectrique intégré pour la production d'électricité (Philips Research) (b) [19].

I.10 Alliage intermétallique Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$)

Les alliages de magnésium ont reçu une attention particulière au cours de la dernière décennie raison de leur rapport résistance / poids bonne résistance à la corrosion, résistance aux températures élevées et ductilité moyenne. L'application accrue dans l'automobile et l'aérospatiale sont principalement utilisées pour réduire le poids et améliorer le rendement énergétique [21].

Les composés intermétalliques Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) sont constitués de Mg et d'éléments X qui présentent une forte différence d'électronégativité relative. Ces composés cristallisent généralement avec la structure cubique faces centrées (type fluorine CaF_2) de groupe d'espace $Fm3m$. Le paramètre de la maille augmente avec le rayon atomique des atomes [22].

En 1960, des travaux effectués à l'institut IOFFE ont montré que les composés Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) sont des semi-conducteurs. La structure de bandes favorise des propriétés thermoélectriques. En 1962, Tani et Heller ont montré que les composés Mg_2Si et Mg_2Sn possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes [24]. Des mesures de propriétés électriques ont conduit à des valeurs de gap de l'ordre de 0.71 eV pour Mg_2Si 0.3 eV pour Mg_2Sn 0.35 eV. Une équipe japonaise a montré que la conductivité électrique et le coefficient Seebeck varie en fonction de la température. A travers les résultats obtenus, ils ont révélé que Mg_2Si est un matériau thermoélectrique de type de n et Mg_2Sn de type p . Ces composés présentent des propriétés semi-conductrices intrinsèques caractérisées par un coefficient Seebeck relativement élevé.

Références du chapitre I

- [1] T. J. Seebeck, Abh And-Deut. Akad. Wiss. Berlin (1821).
- [2] J. C. Peltier, Ann. Chem. LVI, 371-387 (1834).
- [3] W. Thomson. Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 91-98 (1851).
- [4] T. T. Xuan Vo, « Nanomatériaux pour application thermoélectriques », Thèse de doctorat, l'Université Paris-SUD (2015).
- [5] I. M. Abdel-Motaleb^{1, 2} and Syed M. Qadri¹, « Thermoelectric Devices: Principles and Future Trends », Northern Illinois University, Dekalb, IL 60115, USA, p. 4,5.
- [6] T. M. Tritt, thermal conductivity: theory, properties and applications. Springer, 2004.
- [7] V. POUL, « Caractérisation de composés thermoélectriques à base de Mg_2Xi extrudés à chaud », mémoire intitulé, l'Université de Montréal (2018).
- [8] A. NOUR EDDINE, « Modélisation et optimisation d'un système de récupération d'énergie à l'échappement des moteurs de navires en utilisant la thermoélectricité (effet Seebeck) », thèse de doctorat, l'Université Bretagne LOIRE (2017).
- [9] A. BENKHELIFA, « contribution à l'Eude théorique des propriétés thermoélectrique des polymères conducteurs », mémoire de master, l'Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen(2019).
- [10] I. MILI, « La structure électronique et les propriétés de transport des matériaux TiX_2 ($X=S, Se$ et Te) », mémoire de master, l'Université Mohamed Boudiaf-M'SILA (2017).
- [11] J.B. LABEGORRE, « Synthèse et caractérisation de matériaux oxyde et oxyfluores pour application thermoélectrique », thèse de doctorat, l'université de Caen Normandie (2018).
- [12] Y. BOUYRIE, « Identification, synthèse et caractérisation de phases tétraédrites pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques », thèse de doctorat, l'Université Lorraine (2005).
- [13] A. JACQUOT, « Ingénierie des matériaux et des micro générateurs thermoélectriques planaires », thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de lorraine(2003).
- [14] V.D.ROS « transport dans les composés thermoélectriques skutterudites de type $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ ($R=Nd, Yb$ et ln) », thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de lorraine, 2008.
- [15] G. S. NOLAS, D. T. MORELLI, T. M. TRITT, « Skutteradites A phonon-glass-électron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion application », Annual Review of materials science, Vol. 29 (1999).
- [16] G. S. NOLAS, J. POON, M. KANATZIDIS, « Recent Developments in Bulk thermoelectric material », MRS Bulletin, Vol. 31 (2006).

CHAPITRE I : Thermoélectricité dans les matériaux semi-conducteurs

- [17] G. S. NOLAS, « semiconducting Ge clathrates: promising candidates for thermoelectric applications » *Applied Physique Letters*, Vol. 73 (2), 1998.
- [18] M. BEEKMAN, G. S. NOLAS, « Synthesis and thermal conductivity of type II silicon clathrates *Physica B* », Vol.383, (2006).
- [19] I. SIFI, N. GHELLAI, « L'influence de la température sur générateur thermoélectrique », Université Abou Bekr-Belkaid-Tlemcen, B.P: 119 Tlemcen 13000, 2018.
- [20] T. KAGIKAWA, « Thermoelectric Power Generation System Recovering Industrial Waste Heat », in *Thermoelectrics handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis., D. M. Rowe, (2006).
- [21] C. POTZIES, K. KAINER, « Fatigue of Magnesium Alloys », *Adv. Eng. Mater.* 2004, 6, 281-289
- [22] G. BAI, J. TIAN, Q. GUO, Z. LI, Y. ZHAO, « First Principal Study on Mg_2X (X=Si, Ge, Sn) Intermetallics by Bi Micro-Alloying », North University of China, Taiyuan 030051, 2021, 11,142

CHAPITRE II

Résultats et discussions

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier le changement des propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité et sa dérivée), les propriétés électroniques (structure de band, gap d'énergie), les propriétés thermoélectriques (coefficient Seebeck, conductivité thermique et conductivité électrique et facteur de mérite), les propriétés thermodynamique (capacité calorifique, température de Debay, l'énergie libre de Gibbs et le coefficient de dilatation thermique), avec la variation de la pression uni-axial, pour les composés $Mg_2X(X=Si, Ge, Sn)$.

II.2 Le code Wien2k

Le travail présenté a été réalisé par simulation ab-initio, avec le code de calcul WIEN2k. Le code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs à l'institut de chimie des matériaux de l'université technique de vienne [1]. Le code a été distribué pour la première fois en 1990, ses applications sont nombreuses, permet d'effectuer des calculs de structure électronique de solide en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[2]. WIEN2k est considéré parmi les codes les plus précis pour le calcul de la structure de bande.

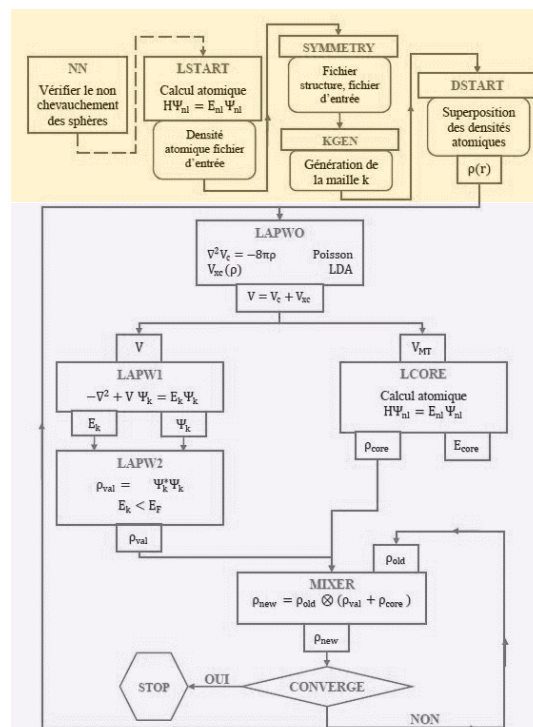


Figure II.1 : L'organigramme du processus et l'utilisation des différents programmes dans WIEN2k.

II.3 Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs sont effectués à l'aide du code de simulation WIEN2k. Il nous a permis le calcul de la structure de bandes électroniques. Les propriétés thermodynamiques et thermoélectrique ont été calculés en utilisant le code Gibbs et Boltztrap2 respectivement. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons utilisé les deux approximations suivantes :

- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient approximation) paramétrées par Perdew, Burke et Ernzerhof [3].
- L'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [4].

L'approximation mBJ est utilisée pour avoir des valeurs raisonnables du gap électronique des matériaux étudiés.

La première étape du calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul. Les rayons de muffin-tin (R_{MT}) donnés en unités atomiques (u.a) assure l'intégration de la totalité des électrons du cœur dans la sphère (muffin-tin) et évite le chevauchement des sphères (muffin-tin). Le paramètre de coupure $R_{mt}^{min} * K_{max}$, où R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin. Ces paramètres sont présentés dans le tableau II.1

	Groupe d'espace	Approximation	$R_{mt} * K_{max}$	k	$R_{mt} (Mg)$	$R_{mt}(X)$
Mg₂Si	Fm-3m	GGA	8	3000	2.15	2.3
Mg₂Ge	Fm-3m	GGA	8	3000	2.15	2.4
Mg₂Sn	Fm-3m	GGA	8	3000	2	2.3

Tableau II.1 : Les paramètres d'entrée pour le matériau Mg₂X (X=Si, Ge, Sn)

La pression uni-axial est appliquée sur l'axe c pour chaque matériau Mg₂X avec une déformation correspondante de $\varepsilon = -2, -4, -6, -8$ et -10% avec $\varepsilon = \frac{\Delta c}{c}(\%)$. On détermine ensuite les nouveaux paramètres du réseau a, b et c

II.4 Les structures cristallines de composés Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$)

Les composés Mg_2X se cristallisent dans la structure cubique (CFC) de type fluorine CaF_2 du groupe d'espace « $Fm-3m$ », représenter sur la **figure II.2a**.

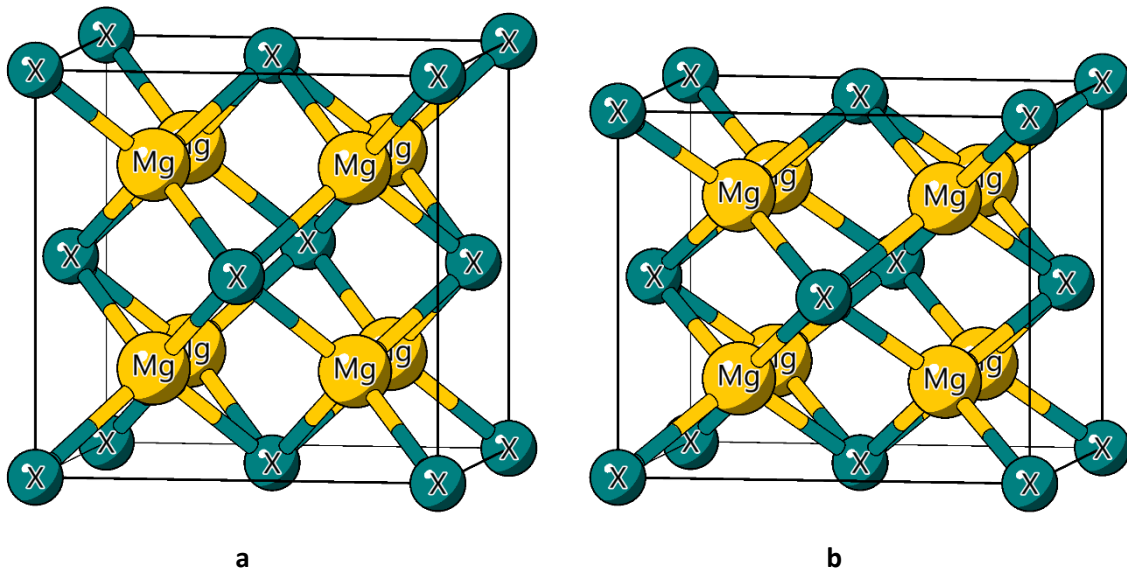


Figure II.2 : (a) Structure Mg_2X sans déformation, (b) Structure Mg_2X avec déformation-10% c

La **figure II.2b** représente la structure cubique de Mg_2X avec une déformation uni-axiale de -10% suivant l'axe c . Le cas sans pression la structure a un paramètre de maille $a = b = c$ par contre dans le cas avec déformation uni-axiale le paramètre devient $a' = b' \neq c'$, donc la structure va sembler à la structure tétragonale.

II.5 Les propriétés structurales des composés Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$)

La détermination des paramètres d'équilibre du réseau est obtenue en minimisant l'énergie totale du système (structure cristalline). Pour cette raison nous devons réaliser une optimisation structurale sur Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$). La minimisation de l'énergie totale est obtenue en calculant l'énergie totale pour différents paramètres de réseau autour de la valeur d'équilibre. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnghan [6] donnée par :

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

Où B_0 et B'_0 sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression hydrostatique, et V_0 étant le volume de la maille élémentaire à l'équilibre. Les constantes du réseau correspondant à l'état fondamental sont déduites à partir du minimum de la courbe $E(V)$. Le module de compression B_0 est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \tag{II.2}$$

Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction de volume dans la structure Mg_2X dans l'état non magnétique (NM) et sans déformation sont présentées dans la **figure II.3**.

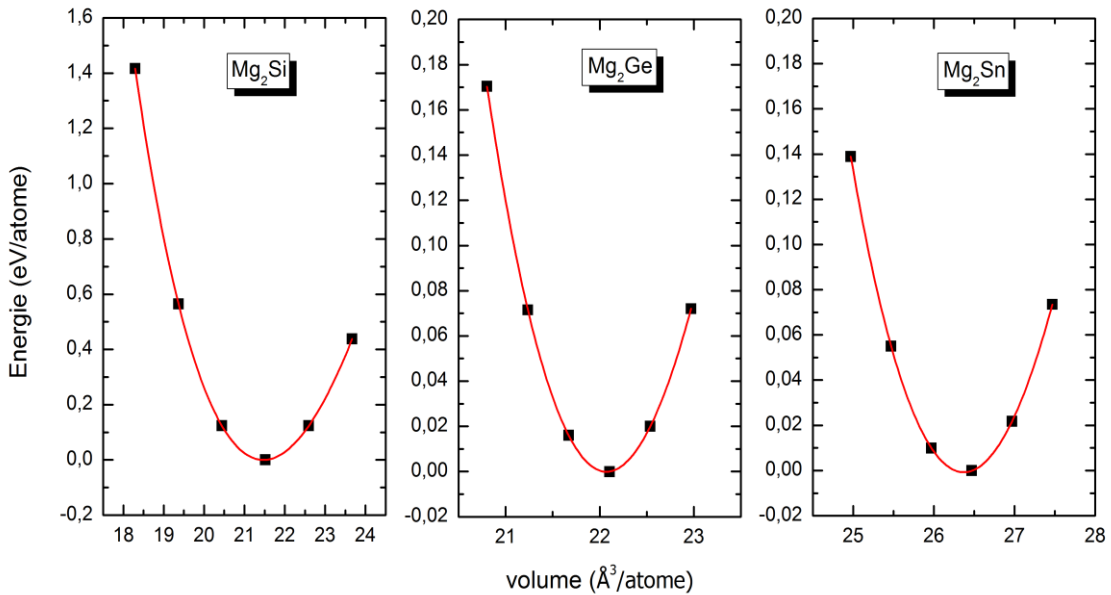


Figure II. 3 : La variation de l'énergie en fonction du volume des composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn .

Les résultats numériques obtenus pour les paramètres du réseau et les modules de compressibilité sont présentés dans le **tableau II.2**. Pour valider nos résultats, ce tableau contient également des résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres méthodes. En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, on voit bien que celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques.

Cependant comparativement aux résultats expérimentaux, nous rencontrons le comportement bien connu de l'approximation GGA qui surestime les constantes du réseau par rapport à celles trouvées expérimentalement.

Tableau II.2: Le paramètre du réseau $a(\text{Å})$, module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B'_0 et l'énergie minimale E_{\min} , de Mg_2X ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

	Nos calculs	Autres calculs	Expérimental
Mg₂Si			
$a(\text{Å})$	6.3660	6.3690 ^a -6.338 ^e	6.35 ^b
$B_0(\text{GPa})$	53.8053	54.0 ^a -54.16 ^b	59.0 ^e
B'_0	3.9033	3.88 ^a	-
$E_{\min}(\text{Ry})$	-1381.445542	-1381.4461 ^d	-
Mg₂Ge			
$a(\text{Å})$	6.4244	6.4166 ^a -6.43 ^b	6.39 ^e
$B_0(\text{GPa})$	49.4432	49.5 ^a -46.2945 ^b	44.0 ^e
B'_0	4.1058	5.47 ^a	-
$E_{\min}(\text{Ry})$	-4999.593023	-4999.5929 ^d	-
Mg₂Sn			
$a(\text{Å})$	6.8166	6.8118 ^a -6.827 ^b	6.76 ^e
$B_0(\text{GPa})$	40.7696	41.0 ^a -43.3 ^c	41.2 ^e
B'_0	3.9472	4.19 ^a -4.27 ^c	-
$E_{\min}(\text{Ry})$	-13159.65706	-13145.7826 ^d	-

^aRef. [7]. ^bRef. [8]. ^cRef. [9]. ^dRef. [10]. ^eRef. [11].

La **figure II.4** représente la variation du paramètre de maille a , c des composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn en fonction de déformation $\epsilon(\%)$. Nous remarquons que le paramètre de maille (a égal c) dans le cas sans déformation ($\epsilon = 0\%$). Lors de l'application de la déformation uni-axial sur l'axe c de -2% jusqu'au -10% , le paramètre de maille c diminue d'une façon monotone et le paramètre de maille a augmente. L'évolution de rapport c/a des composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn en fonction de déformation $\epsilon(\%)$ est montré sur la **figure II.5**. Nous remarquons que le rapport c/a diminue quand la déformation uni-axial augmente de -2% jusqu'au -10% .

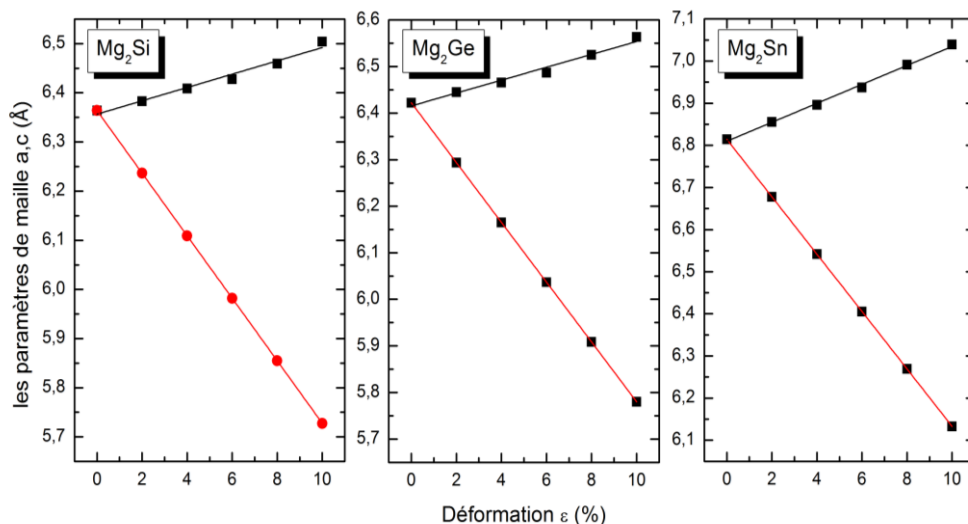


Figure II.4. La variation des paramètres de maille a , c (Å) des composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn en fonction de déformation ε (%)

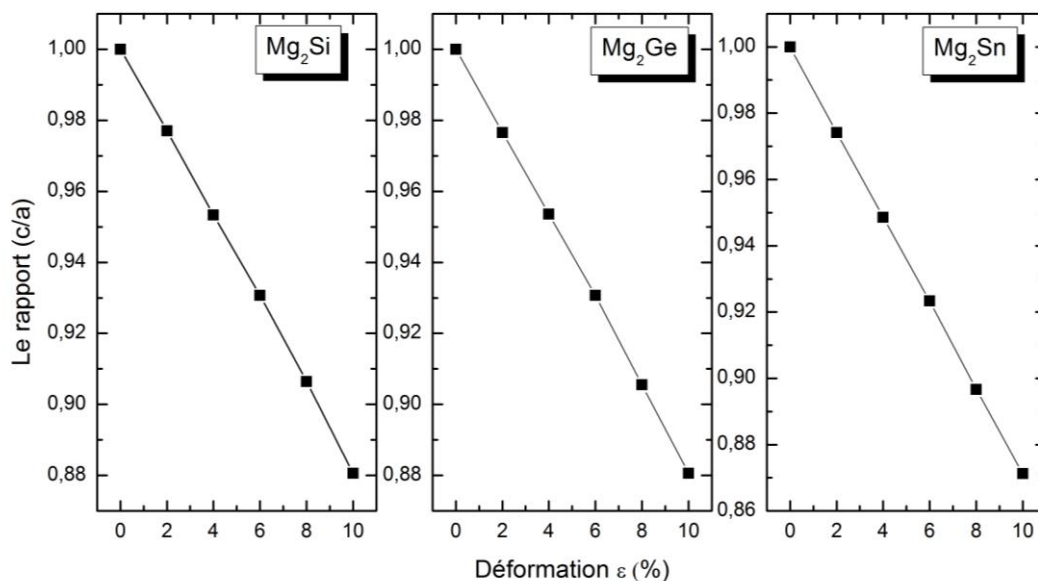


Figure II.5 : La variation du rapport c/a des composés Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn en fonction de déformation ε (%)

II.6 Propriétés électroniques

II.6.1 Structures des bandes

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être déduites à partir de leur structure de bandes dont la largeur du gap caractérise la séparation des niveaux de conduction des niveaux de valence. Durant des décennies, des efforts ont été concentrés sur la détermination précise des structures de bandes des

matériaux [12], les calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé et en se basant sur les approximations GGA + mBJ, les structures de bande sont illustrées sur les **figures II.6, II.7 et II.8** respectivement pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn .

D'après les résultats obtenus et pour le cas sans déformation, le maximum de la bande de valence est situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point X pour les trois composés. Alors nos composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn sont des semi-conducteurs à gap indirect $\Gamma - X$ et les gaps sont 0.55695eV, 0.56948eV et 0.20221eV respectivement.

Lorsque la déformation uni-axiale est appliquée on remarque que le gap indirect change de direction de $\Gamma - X$ à $\Gamma - K$. Pour le composé Mg_2Si le changement est à partir d'une déformation de -8% alors que pour le composé Mg_2Ge le changement est à partir d'une déformation de -10% . Cependant, pour le composé Mg_2Sn le changement de la direction se produit à partir de -6% de déformation uni axiale.

On remarque aussi que l'application de la déformation unie axiale sur ces composés produit une levée de dégénérescence des niveaux proche du niveau de Fermi dans la bande de valence. Une bande d'énergie s'enfonce vers la bande de conduction alors que la bande de valence s'enfonce vers les énergies les plus basses. Ce phénomène est de plus en plus important lors de l'augmentation de la déformation uni axiale. La déformation rend aussi les composés étudiés des semi conducteurs de type n. Alors que pour le Mg_2Sn et au-delà de la déformation -8% le composé devient un semi-métal.

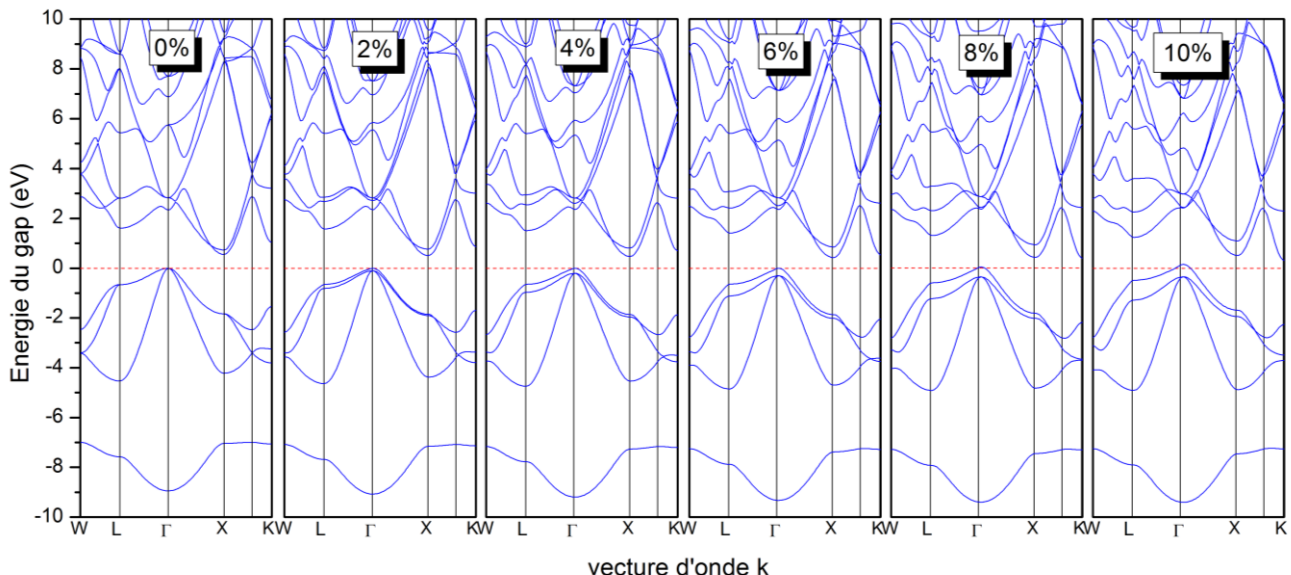


Figure II.6 : Structure des bandes du Mg_2Si , pour chaque pression uni-axiale à l'approximation GGA+mBJ

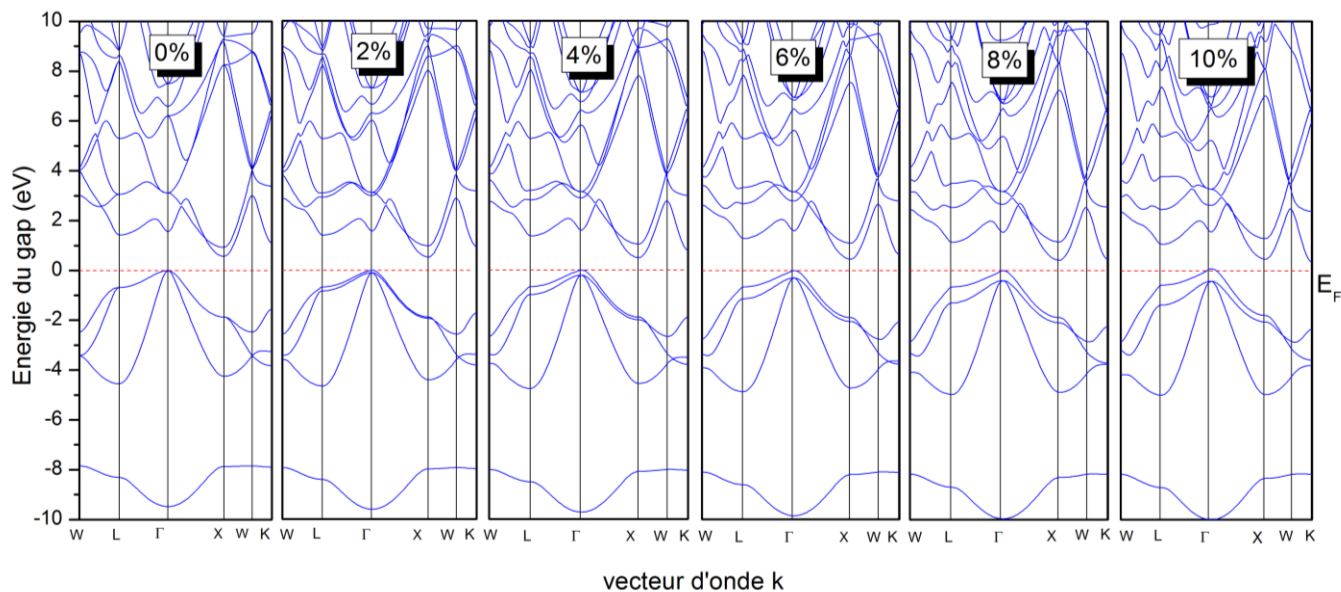


Figure II.7 : Structure des bandes du Mg_2Ge , pour chaque pression uni-axiale à l'approximation GGA+mBJ

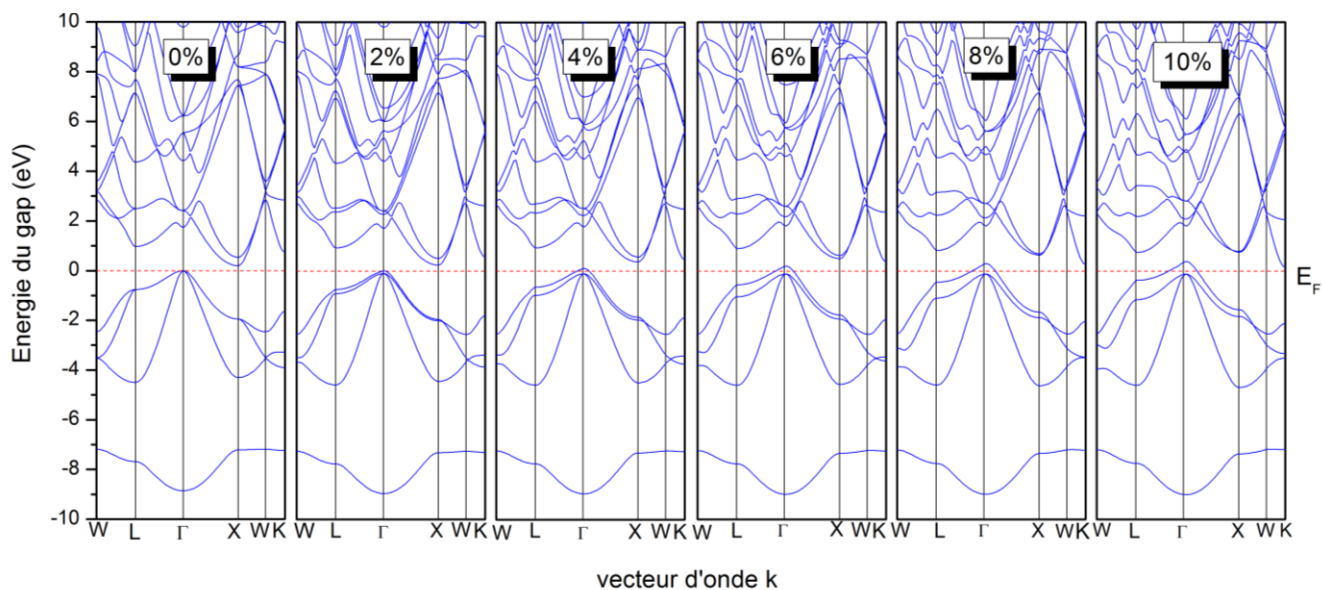


Figure II.8 : Structure des bandes du Mg_2Sn , pour pression uni-axiale à l'approximation GGA+mBJ

II.6.2 Gap d'énergie pour Mg_2X

Un intérêt important est donné à la structure de bande et au gap d'énergie pour diverses applications. L'évolution du gap en fonction de la déformation ε (%) pour les différents composés est présentée sur la figure II.9.

Tableau II.3 : Gap d'énergie des composés Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$), avec l'approximation GGA+mBJ.

Déformation ε (%)	Mg_2Si			Mg_2Ge			Mg_2Sn		
	Nos calculs (eV)	Autres calculs (eV)	Exp (eV)	Nos calculs (eV)	Autres calculs (eV)	Exp (eV)	Nos calculs (eV)	Autres calculs (eV)	Exp (eV)
0	0.55695	0.56 ^f	0.78 ^g	0.56948	0.588 ^f	0.72 ^g	0.20221	0.261 ^f	0.36 ^c
2	0.50788	-	-	0.52646	-	-	0.22555	-	-
4	0.46950	-	-	0.49742	-	-	0.26068	-	-
6	0.42728	-	-	0.45691	-	-	0.16809	-	-
8	0.34764	-	-	0.41486	-	-	-0.03703	-	-
10	0.15779	-	-	0.25958	-	-	-0.22580	-	-

^fRef [13], ^gRef [14]

Nous remarquons que le gap des composés Mg_2Si et Mg_2Ge diminue quand la déformation uni-axiale augmente dans la gamme [0 – 10%]. Par contre le composé Mg_2Sn , on remarque que dans l'intervalle de déformation de 0 à – 4% l'énergie du gap augmente progressivement, après une déformation supérieure à – 4% l'énergie du gap diminue d'une façon rapide jusqu'à ce qu'il atteigne des valeurs négatives ce qui confirme le caractère semi métallique de ce composé dans cette gamme de déformation – 8%, – 10%.

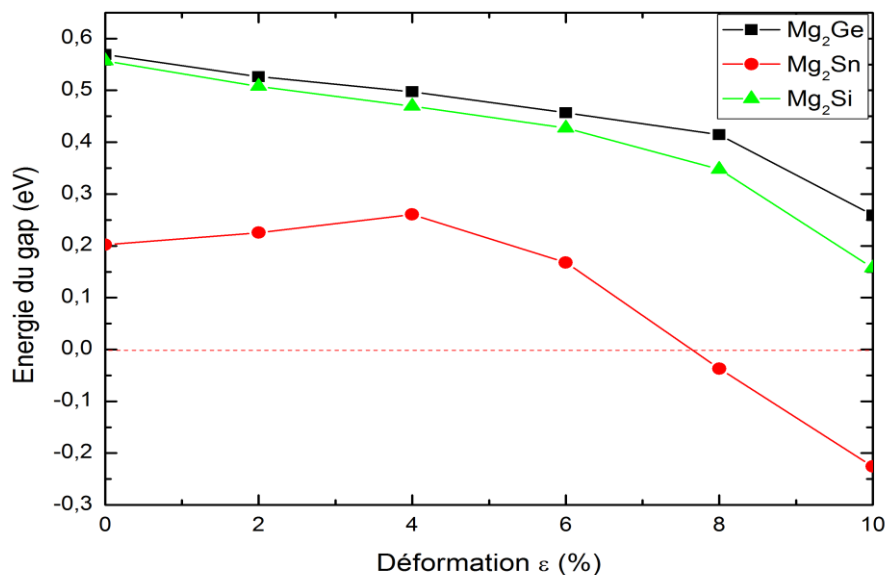


Figure II.9 : Evolution du gap d'énergie des composés Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn en fonction de la déformation ε (%)

II.7 Propriétés thermodynamiques

II.7.1 Courbe de dispersion

Les propriétés thermodynamiques (capacité calorifique, conductivité thermique ...) sont étroitement liées au comportement des phonons dans les cristaux. Ces phonons sont décrits par la relation de dispersion $\omega(k)$ (la fréquence des phonons en fonction du vecteur d'onde). Cette relation nous donne l'information sur la stabilité dynamique des cristaux. La relation de dispersion est représentée pour les trois matériaux et pour les différentes déformations sur la **figure II.10**.

On remarque que tous nos composés, avec ou sans déformation, possèdent une stabilité dynamique. On peut dire que ces composés ont la capacité de garder leurs structures stables dynamiquement même avec une grande déformation uni-axiale ($\varepsilon = -10\%$ correspond à une pression uni axiale de ~ 12 GPa).

La **figure II.10** montre que les composés Mg_2X possèdent deux branches : acoustique et optique. On peut remarquer que lorsque le nombre atomique Z de l'élément X diminue, les deux branches acoustique et optique se chevauchent et que la branche acoustique s'élargisse. La figure montre aussi que la déformation uni-axiale participe à lever de la dégénérescence de la branche acoustique transversale pour les composés Mg_2X .

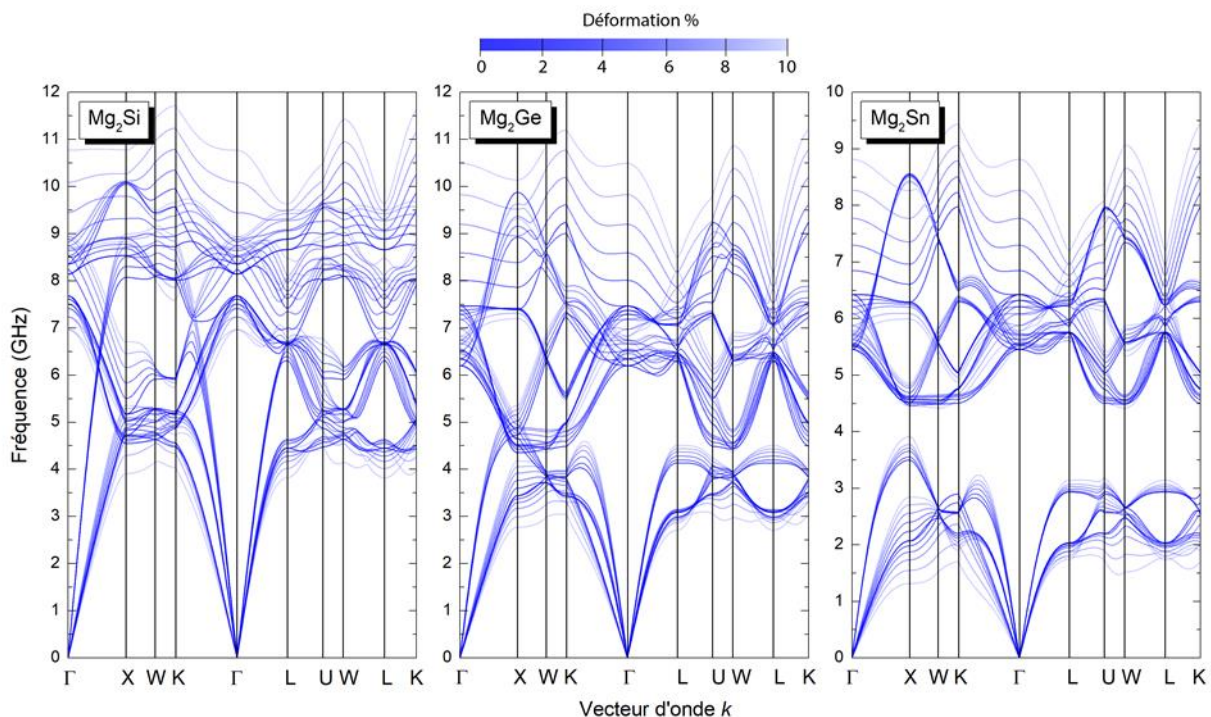


Figure II.10 : Courbes de dispersion avec et sans déformation uni-axiale pour les composés Mg_2X .

II.7.2 Energie libre de Gibbs

La variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG permet de déterminer si un processus est spontané ou pas. La **figure II.11** présente l'évolution de l'énergie libre de Gibbs G en fonction de la température et en fonction de la déformation uni-axiale. Il est clair que pour une température constante le processus pour passer du composé non comprimé au composé comprimé l'énergie libre de Gibbs est positive $\Delta G > 0$ c'est-à-dire que ce processus n'est pas spontané.

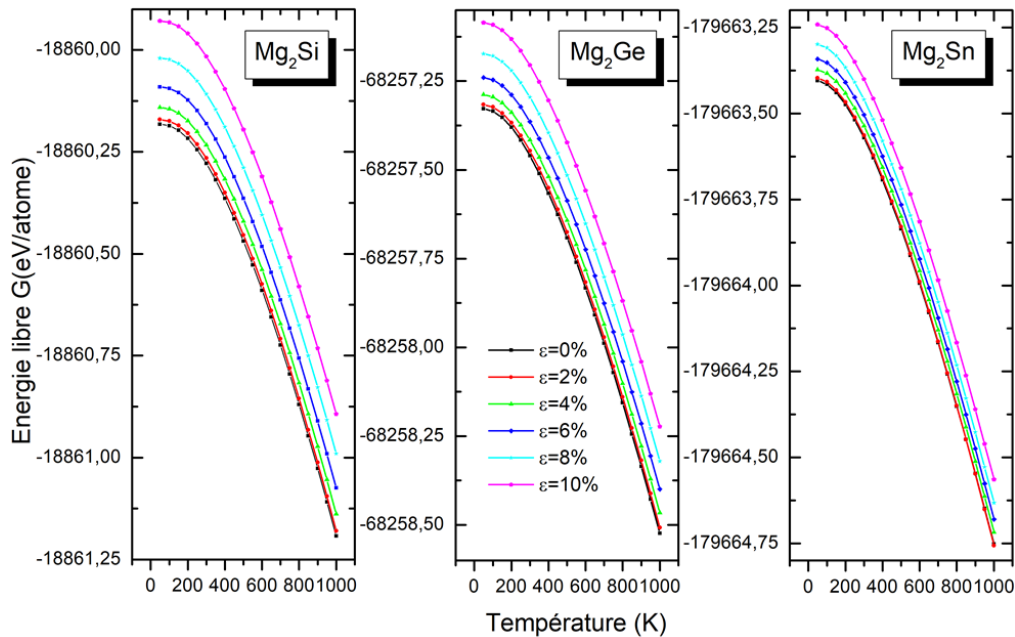


Figure II.11 : Energie libre de Gibbs avec et sans déformation uni-axiale pour les composés Mg_2X .

On remarque aussi que le composé Mg_2Sn n'est pas très sensible à la déformation concernant cette grandeur, contrairement aux deux autres composés où on peut relever une variation de l'énergie libre de $\sim + 0.16$ eV/atome pour le Mg_2Sn et de $\sim + 0.30$ eV/atome pour les deux autres composés. La diminution de l'énergie libre en fonction de la température peut être expliquée par l'augmentation rapide de l'enthalpie H du système (énergie du système) par rapport à l'augmentation de l'entropie S .

II.7.3 Capacité calorifique

La capacité calorifique ou la capacité thermique est une propriété très importante dans le domaine de la thermodynamique des matériaux. Elle exprime la capacité du matériau à emmagasiner de l'énergie sous forme de chaleur. Cette grandeur est caractérisée par deux contributions : vibrationnelle et électronique, cette dernière peut être négligée du fait que les composés étudiés sont des semi-conducteurs.

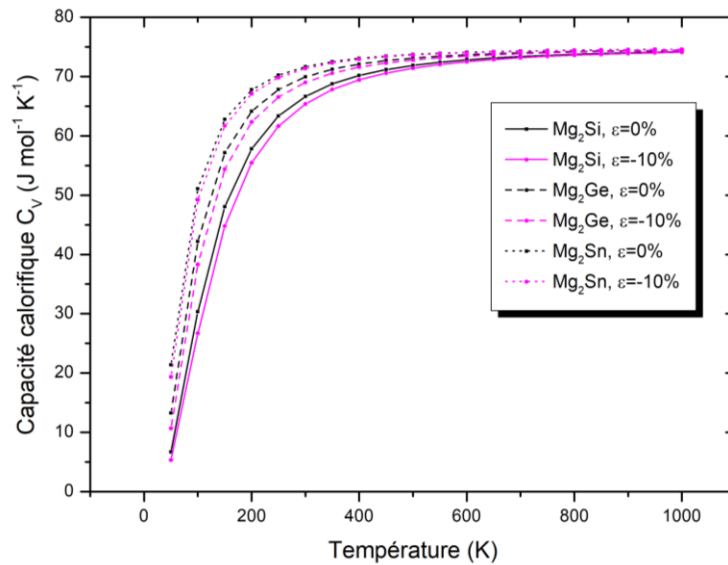


Figure II.12 : Capacité calorifique C_v avec et sans déformation uni-axiale pour les composés Mg_2X .

Dans notre cas on a représenté dans la **figure II.12** que les cas : sans et avec déformation de -10% . On a remarqué que la déformation uni-axiale n'affecte que légèrement la capacité calorifique des trois composés. La déformation uni-axiale a tendance à réduire très légèrement la valeur de cette grandeur à faible température. Par contre l'augmentation du nombre atomique Z des éléments X participe à l'augmentation de la capacité calorifique d'une manière significative autour de 200 K.

II.7.4 Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique d'un solide notée généralement α est l'aptitude d'un matériau soumis à une variation de température à se dilater ou à se contracter. Cette aptitude est liée à la vibration atomique de la structure causée par l'agitation thermique. Plus le coefficient de dilatation est faible, moins le matériau ne se déforme.

Sur la **figure II.13** on a représenté la variation du coefficient de dilatation en fonction de la température pour différentes valeurs de déformation uni-axiale pour les trois composés Mg_2X . Il est important de savoir que les composés ont des structures cubiques, ce qui fait que la dilatation est la même dans toutes les directions, les matériaux sont isotropes.

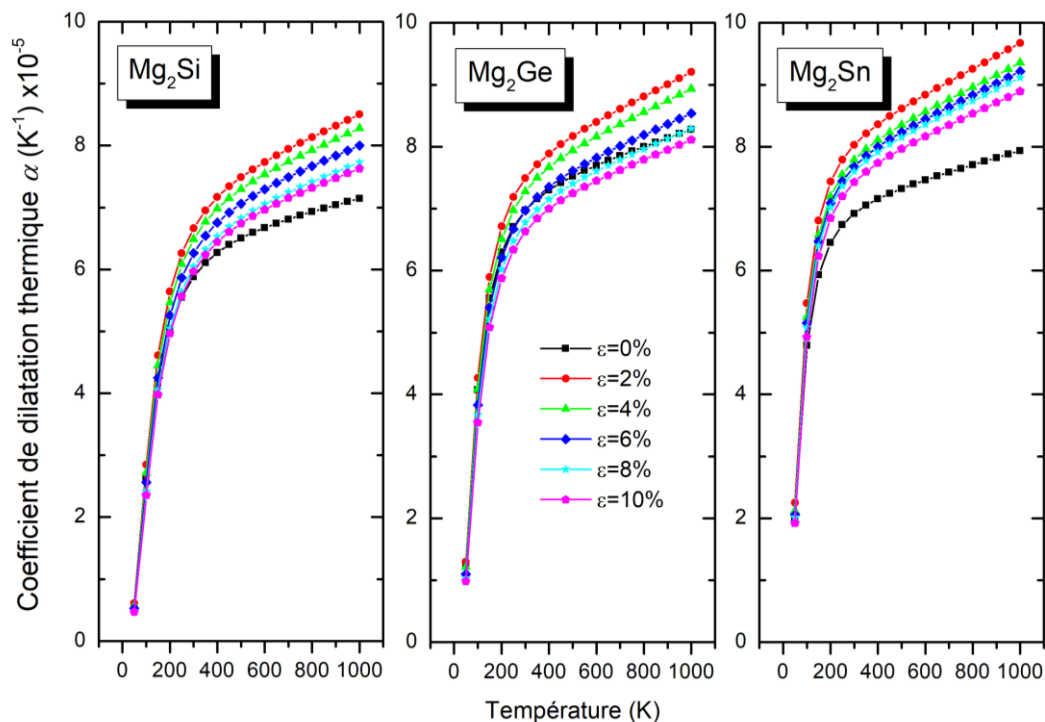


Figure II.13 : Coefficient de dilatation thermique avec et sans déformation uni-axiale pour les composés Mg_2X .

D'après la **figure II.13** on constate que le coefficient de dilatation augmente rapidement de 0 jusqu'à 200 K avec une influence « presque » absente de la déformation uni-axiale. Au-delà de 300 K l'augmentation devient non-linéaire et très lente avec l'augmentation de la température. L'effet de la déformation uni-axiale devient perceptible à haute température.

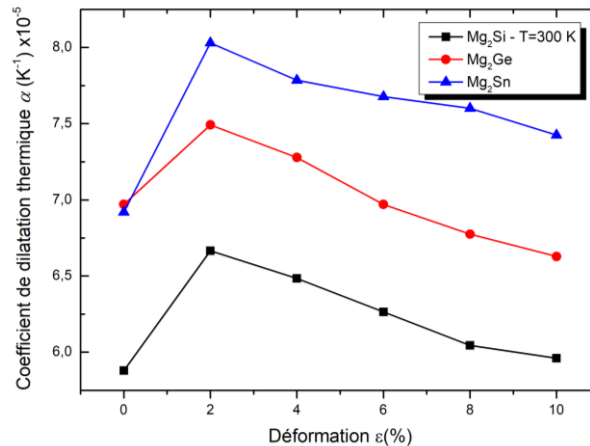


Figure II.14 : Variation du Coefficient de dilatation thermique en fonction de la déformation pour une température de 300 K.

On remarque aussi que par exemple à 300 K (**figure II.14**) le coefficient de dilatation thermique augmente lors de l'application de la première compression 2% puis il diminue, cette remarque est valable pour les trois composés et dans toute la gamme de température (**figure II.13**).

II.8 Propriétés thermoélectriques du composé Mg_2X ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)

La production d'électricité dans les générateurs thermoélectriques repose sur la conversion physique directe de la chaleur en électricité. Ce phénomène physique a poussé les chercheurs à développer des matériaux caractérisés par des propriétés thermoélectriques (coefficient de Seebeck S , conductivité thermique κ , conductivité électrique σ), par conséquent un facteur de mérite ZT élevé.

Dans ce travail on va étudier les propriétés de transport thermoélectriques des composés Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn et calculer les constantes thermoélectriques en utilisant le code BoltzTrap2.

II.8.1 Coefficient de Seebeck

Le coefficient Seebeck, également appelé « pouvoir thermoélectrique », est défini comme une différence de potentiel créée par le gradient de température. La **figure II.15** représente la variation du coefficient de Seebeck pour les différentes déformations ϵ (%) en fonction de la température de 200 à 1000 K pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn . La déformation uni-axiale influe fortement sur le coefficient Seebeck d'après la figure. A température de 350 K et sans déformation les deux composés Mg_2Si et Mg_2Ge possèdent un pouvoir thermoélectrique important autour de $700 \mu\text{VK}^{-1}$ contrairement au Mg_2Sn autour de $180 \mu\text{VK}^{-1}$.

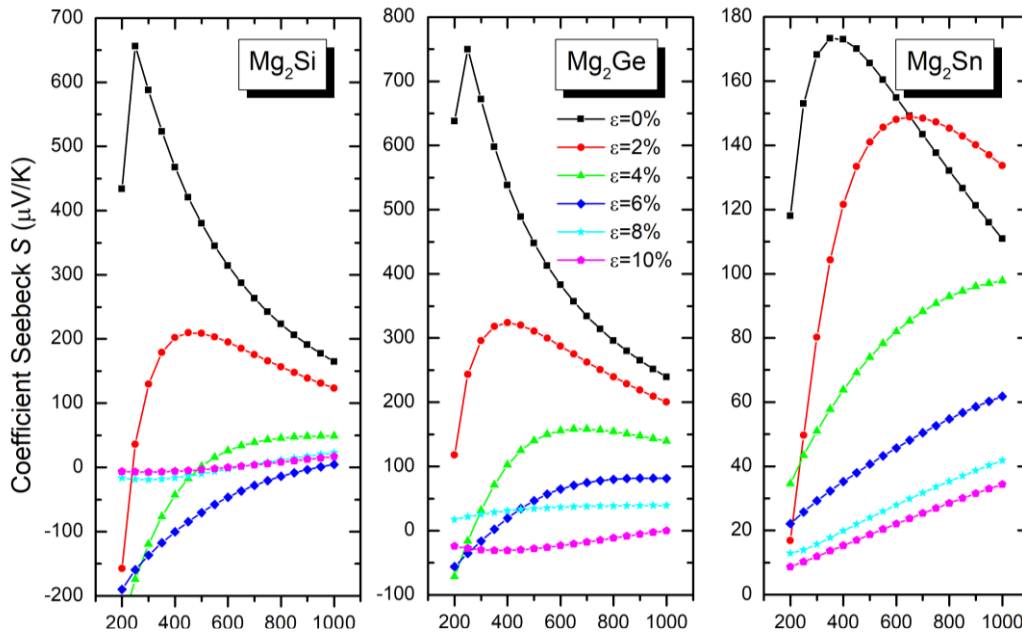


Figure II.15 : Coefficient de Seebeck pour des déformations différentes $\epsilon(\%)$ en fonction de la température pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn .

A partir de ces valeurs le coefficient de Seebeck diminue avec l’augmentation de la température et avec l’augmentation de déformation uni-axiale, sauf pour le Mg_2Sn ou il augmente avec la température à partir de 4% de déformation. Il faut noter que les composées sans déformation possèdent un pouvoir thermoélectrique positive sur toute la gamme de température étudié, qui signifie que les composés se comportent comme des semi-conducteurs de type p .

II.8.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique dépend de la mobilité des porteurs, ces derniers sont influencés par les impuretés et les défauts. Les électrons se déplacent dans un matériau de la région chaude vers la région froide, le courant est produit à la suite de ce phénomène, pour un bon dispositif thermoélectrique [15].

La figure II.16 représente la variation la conductivité électrique par unité de temps pour les déformations différentes $\epsilon(\%)$ en fonction de la température pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn . Nous remarquons que la conductivité électrique des composés (Mg_2Si , Mg_2Si , Mg_2Si) augmente avec l’augmentation de la température et la déformation uni-axial. Cette augmentation est d’autant plus rapide que le nombre Z est petit.

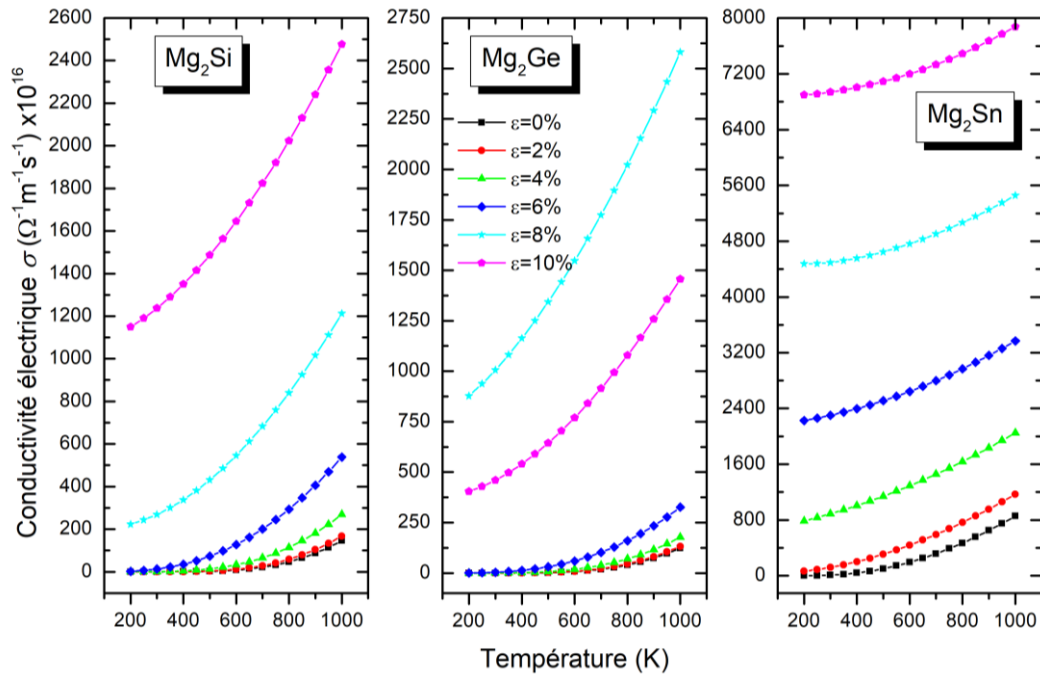


Figure II.16 : Conductivité électrique σ pour des déformations différentes ϵ (%) en fonction de la température pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn .

II.8.3 Conductivité thermique

Les électrons et les vibrations du réseau (les phonons) sont responsables de la conduction de la chaleur dans un matériau [16]. Pour un bon matériau thermoélectrique, la conductivité thermique doit être faible afin que le gradient de température puisse être maintenu.

La figure II.17 représente la variation la conductivité thermique pour les différentes déformations ϵ (%) en fonction de la température pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn . On constate alors que l'augmentation la température et la pression uni-axial provoque une amélioration de la conductivité de thermique. Un constat qui n'est pas favorable à l'augmentation de la thermoélectricité de de ces composés.

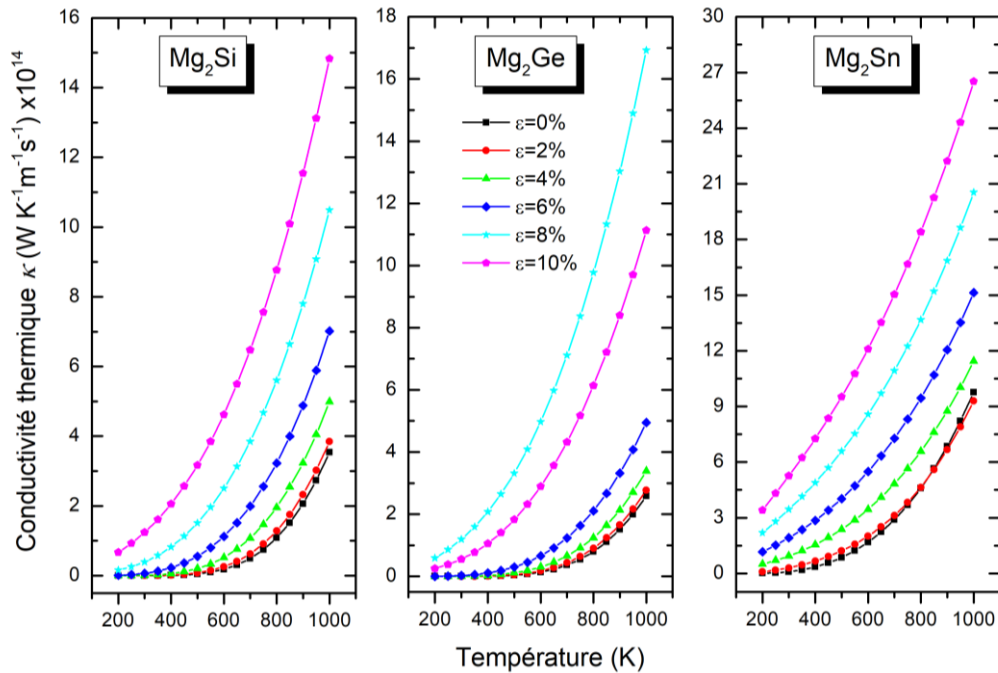


Figure II.17 : Conductivité thermique k pour des déformations différentes $\varepsilon(\%)$ en fonction de la température pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn .

II.8.4 Facteur de mérite ZT

Le facteur de mérite est un nombre sans dimension caractérise les matériaux thermoélectriques. Le matériau TE définit par un ZT supérieur ou égal à l'unité représente le meilleur élément pour les dispositifs thermoélectriques [17].

La **figure II.18** représente la variation du facteur de mérite pour les différentes déformations $\varepsilon(\%)$ en fonction de la température pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn . On remarque que les valeurs maximales du ZT et dans le cas avec 0% déformation sont 0.35 (350 K), 0.48 (350 K) et 0.17 (550 K) respectivement. D'après les courbes on constate que le Mg_2Ge possède le meilleur ZT et qu'il est capable de le garder au mieux avec l'augmentation de déformation uni-axiale.

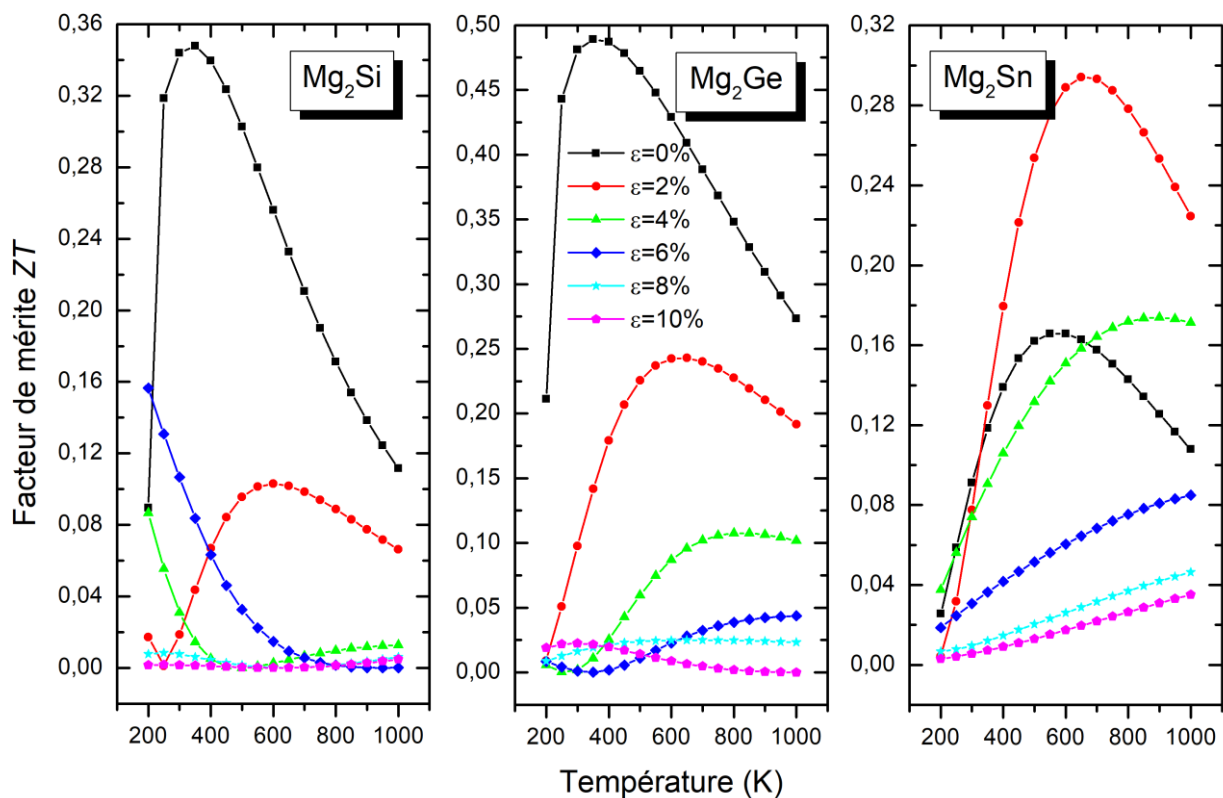


Figure II.18 : Facteur de mérite ZT pour des déformations différentes ϵ (%) en fonction de la température pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn .

Il est clair que la déformation uni-axiale détruit considérablement les qualités thermoélectriques vu qu'elle diminue le coefficient Seebeck et augmente la conductivité thermique. De ce fait les modules thermoélectriques à base de ces composés ont tendance à perdre leurs performances thermoélectriques dans des conditions extrêmes de pression uni-axiale.

Les références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, L. D. Marks, J. Chem. Phys. 152, 074101 (2020).
- [2] F. Tran, P. Balah, phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [3] J. B. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] A. D. Becke, E. R. Johson, J. Chem. Phys. 124. 221101 (2006).
- [5] M. Ibdir, M. Hadjb, S. Lakel, N. Meggag, structural, electronic and thermoelectric properties of the intermetallic materials based on Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) : DFT calculations. IJECA-ISSN : 2543_3717. 2017. P 26.
- [6] F. D. Murnghan, Proc. Natl. Acad. Sci, 30 (1944) 5390.
- [7] P. Pandit, S. P, Sanyal, « First principle study of electronic, elastic and lattice dynamical properties of Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) compounds », 49 (2011) 692-697.
- [8] M. Guezlane, H. Baaziz, Z. Charifi, A. Belgacem-Bouzida, Y. Djaballah, « A study of the phase transitions, electronic structures and thermodynamic properties of Mg_2X ($X= Ge, Si$ and Sn) Under High pressure », (2017) 2468-2179.
- [9] Z. A. A. R. Almaghash, D. Arbouche, A. Cherifi, S. Kassair, A. Zenati, « Enhanced thermoelectric performances Driven by High- pressure phase transition of Mg_2Sn compound », (2020) 41-136.
- [10] M. Guezlane, Etablissement théorique des courbes de solutions métalliques pour les systèmes binaires Mg_2X ($X=Ge, Si, Sn$), mémoire de master, l'université El-Hadj Lakhdar-Batna, (2011).
- [11] G. Murtaza, A. Sajid, M. Rizwan, Y. Takagiwa, H. Khachai, M. Jibrán, R. Khenata, S. Bin-Omran, First principles study of c, Pb) : Elastic, optoelectronic and thermoelectric propreties. Mater. Sci. Semicond. Process. (2015), 40, 429-435.
- [12] I. Taouadji, A. K. Rahatlfoul, Etude Ab-initio des propriétés physiques des semi-conducteurs Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$), Mémoire de master, l'Université Ahmed Draia Adrar, (2017).
- [13] Y. El Ahmar, Etude Ab-initio de la structure magnétique de Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) dopés Gadolinium, thèse de doctorat, l'Université DjillaliLiabes, Sidi Bel Abbès, (2019).
- [14] V. Zaitsev, M. Fedorov, E. Gurieva, I. Eremin, P. Konstantinov, A. Y. Samunin, and M. Vedernikov, Highly effective $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ thermoelectrics, Physical Review B, 34, 045207, (2006).
- [15] O. Rabin, L. Yu-Ming, M.S. Dresselhaus, Applied Physics Letters, 79.81(2001).
- [16] M.Bilal, B.Khan, H.A. R Aliabad, M. Maqbool, S. J. Asadabadif, I. Ahmad Physics Communications 185 1394(2014).

[17] D. Bérardan, J. Li, E. Amzallag, S. Mitra, J. Sui, W. Cai and N. Dragoë, Structure and Transport Properties of the BiCuSeO-BiCuSO Solid Solution, *MPDI. Mater*, 2015, 8,1043-1058.

CONCLUSION

GENERAL

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons effectué un calcul du premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéaires à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), avec l'approximation (GGA+mBJ) implémenté dans le code WIEN2k pour étudier des propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques et thermodynamiques des composés Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) dans la structure cristalline anti-fluorite de type CaF_2 , avec la variation de la pression uni-axiale sur ces composés.

Premièrement, une étude de la structure électronique des composés Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) par l'approximation GGA, où on a calculé les paramètres structuraux (paramètres du réseau à l'équilibre, le module de compressibilité et sa première dérivée) qui sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux. Le calcul des propriétés électroniques (structures de bandes) nous a montré que les trois composés possèdent un gap indirect de faible valeur, des résultats en bon accord avec des données théoriques et d'autres travaux expérimentaux. Des propriétés qui rend ces composés des semi-conducteurs de valeurs dans le domaine de la microélectronique. L'application de la pression uni-axiale fait réduire le gap d'énergie et change même la direction de la bande interdite de $\Gamma - X$ à $\Gamma - K$. Le composé Mg_2Sn devient un semi métal au-delà d'une déformation uni-axiale de -8% .

La seconde partie a été consacrée au calculer des propriétés thermodynamique et thermoélectriques des composés Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) en fonction de la température entre 200K et 1000K tels que des valeurs de coefficient de Seebeck, conductivité électrique et thermique et le facteur de mérite. On a constaté après calcul que la déformation uni-axiale détruit considérablement les qualités thermoélectriques de ces composés vu qu'elle diminue le coefficient Seebeck et augmente la conductivité thermique. De ce fait les modules thermoélectriques à base de ces composés ont tendance à perdre leurs performances thermoélectriques dans des conditions extrêmes de pression uni-axiale.