



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria
البحر للعلم والبحث والاعمال والاعمال
Ministry of Higher Education and Scientific
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Process Engineering Department of



Department of Process Engineering

The Date

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

قسم هندسة الطرائق

1 ج.م.ك.ع.ت//2023

التاريخ :
رقم

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

*Etude des propriétés thermodynamiques
et thermoélectriques d'un composé demi-Heusler FeVGe pour des applications en énergie
verte*

Présenté par

1-BELGUIDOUM Abdelghani

2-HAMADI Ilhem

Soutenu le 06/06/2023 devant le jury composé de :

Présidente :	SEFIR Yamina	MCA	Université de MOSTAGANEM
Examinatrice :	FARES Zineb	MCA	Université de MOSTAGANEM
Encadreur :	TERKHI Sabria	MAA	Université de MOSTAGANEM
Co-Encadreur :	Bouldiab Yasmine	Docteur	Université de MOSTAGANEM

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

Nous remercions à tout instant ALLAH l'Elevé le plus Puissant qui nous a offert la volonté et la santé et la force pour finir ce modeste travail.

*Nous remercions très sincèrement notre encadrante madame **TERKHI Sabria** MCA à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem d'avoir dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à notre disposition tous les moyens nécessaires. On tient également à remercier notre Co-encadrante **Dr. BOULDIAB Yassmine** pour son aide et ses conseils.*

*Nous remercions chaleureusement madame **SEFIR Yamina** MCA à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui nous a fait l'honneur de présider ce jury. Nos vifs mercèments s'adressent à madame **Fares Zineb** MCA à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem d'avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.*

Dédicaces

Je dédie ce travail :

- ❖ *A l'être le plus cher dans ma vie mon merveilleux père, qui n'a pas pu voir ce travail, papa je suis fière d'être ta fille tu es le meilleur père au monde, tu m'as fourni tout ce qu'une fille peut demander et encore plus, quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai jamais au point de te remercier comme se doit, je sais que tu veilleras toujours sur moi, comme tu l'as toujours fait.*
- ❖ *A ma formidable et forte mère qui m'a fait du moi une femme, tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.*
- ❖ *A mon binôme à qui je souhaite beaucoup de bonheur et de réussite dans sa vie.*
- ❖ *A mes grands-pères **Hadj et Zohra.***
- ❖ *A mes sœurs **Fatima, Amel, Arwa** ainsi à ma confidente **Insaf.***
- ❖ *A mes frère **Yasser, Walid** et mon petit **Louay** et mon cousin **Anes.***
- ❖ *A mes tantes **Yamna, Halima et Asmaa.***
- ❖ *A mes oncles.*
- ❖ *A mes petites cousines **Sirine, Raghed et Tessnim.***
- ❖ *A mes nièces et neveux **Hiba , Zahra, Iyad et Mohamed***
- ❖ *A mes voisines.*

Ilhem

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents

A mon frère et ma sœur

A toute la famille

A mon encadrement

A mes professeurs

A mes amis

A toute personne m'ayant donné la main de près ou de loin.

Abdelghani

Résumé

Les composés thermoélectriques demi-Heusler ont fait l'objet d'un grand intérêt afin d'être appliqués comme une alternative aux ressources énergétiques propres en tant que composés respectueux de l'environnement grâce à leur capacité à convertir directement l'énergie perdue en électricité. Dans cette étude, les propriétés thermodynamiques et thermoélectriques du FeVGe multifonctionnel de demi-Heusler sont étudiées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) telle qu'elle est mise en œuvre dans le code Wien2K. L'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) est utilisée pour traiter la fonction de corrélation d'échange. Les propriétés thermodynamiques du composé étudié sont déterminées en appliquant l'instrument quasi-harmonique de Debye à différentes pressions et températures. Les paramètres thermoélectriques, tels que le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique (σ) et thermique (κ/τ) et le facteur de mérite (ZT) sont étudiés à l'aide des équations de transport de Boltzmann. Les résultats des propriétés thermodynamiques ont révélé que notre composé peut être utilisé dans des conditions thermodynamiques sévères. Les calculs thermoélectriques montrent que le FeVGe présente de bonnes propriétés thermoélectriques avec un ZT proche de l'unité d'environ 0,995. Par conséquent, le composé FeVGe est un promoteur pour les matériaux thermoélectriques conventionnels utilisés dans les applications d'énergie verte, telles que la récolte d'électricité, les systèmes de refroidissement et l'alimentation des sondes spatiales.

Mots-clés : Composés respectueux de l'environnement ; DFT ; Demi-Heusler ; propriétés thermodynamiques et thermoélectriques ; facteur de mérite (ZT).

ABSTRACT

The half-Heusler thermoelectric compounds have garnered significant interest as a potential alternative to traditional energy resources due to their ability to directly convert waste heat into electricity, making them an environmentally friendly option. In this study, we investigate the thermoelectric and thermodynamic properties of the multifunctional half-Heusler compound FeVGe using density functional theory (DFT) as implemented in the Wien2K code. The Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (GGA-PBE) is utilized to handle the exchange correlation functional. The thermodynamic properties of the compound under study were determined by using the quasi-harmonic Debye model at various pressures and temperatures. The thermoelectric parameters, including the Seebeck coefficient (S), electrical conductivity (s/t), thermal conductivity (κ/τ), and figure of merit (ZT), are analyzed using the Boltzmann transport equations. The results of the thermodynamic properties analysis indicate that our compound can withstand harsh thermodynamic conditions. The thermoelectric calculations show that FeVGe exhibits good thermoelectric properties, with a ZT value approaching unity, approximately 0.995. The FeVGe compound is a promoter for conventional thermoelectric materials used in green energy applications, such as electricity harvesting, cooling systems, and powering space probes.

Keywords: Environmentally friendly compounds; DFT; Half-Heusler; thermodynamic and thermoelectric properties; figure of merit (ZT).

ملخص

المركبات الحرارية نصف هيوزلر قد كانت محور الاهتمام كبديل لمصادر الطاقة التقليدية بسبب قدرتها على تحويل الحرارة مباشرة إلى كهرباء، مما يجعلها خيارًا صديقًا للبيئة. في هذه الدراسة، نحقق في الخصائص الديناميكية الحرارية والكهروحرارية لمركب FeVGe المتعدد الوظائف باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) كما تم تنفيذها في برنامج Wien2K. يُستخدم تقريب الانتشار التصاعدي المعمم لبيرو-برك-إيرنر هوف (GGA-PBE) للتعامل مع الدالة التبادلية التباينية. تم تحديد الخصائص الترموديناميكية للمركب المدروس باستخدام نموذج ديباي شبه المهم (Quasi-harmonic Debye) في ضغوط ودرجات حرارة مختلفة. يتم تحليل المعايير الحرارية، بما في ذلك معامل سيببيك (S)، الناقلية الكهربائية (s/t)، والتوصيلية الحرارية (κ/τ)، ومعامل الجدارة (ZT) باستخدام معادلات نقل بولتزمان. تشير نتائج تحليل الخصائص الديناميكية الحرارية إلى أن المركب لدينا يمكن أن يتحمل ظروف لديناميكية حرارية قاسية. تظهر حسابات الخصائص الحرارية أن مركب FeVGe يظهر خصائص حرارية جيدة، مع قيمة ZT تقرب من الواحد، تقريباً 0.955. يعد مركب FeVGe منشطاً للمواد الحرارية التقليدية المستخدمة في تطبيقات الطاقة الخضراء، مثل جمع الكهرباء وأنظمة التبريد وتشغيل مسبارات الفضاء.

كلمات مفتاحية: مركبات صديقة للبيئة ؛ DFT. نصف هيوسلر الخصائص الديناميكية الحرارية والكهروحرارية، معامل الجدارة (ZT).

Sommaire :

Introduction générale.....	1
Bibliographique.....	3

*Chapitre I**Energie verte, Thermoélectricité et composés Heusler.*

I.1 Introduction.....	5
I.2 Energie verte.....	5
I.3 Thermoélectricité.....	6
I.3.1 Les effets thermoélectrique.....	6
I.3.2 Facteur de mérite.....	7
I.3.3 Application de la thermoélectricité.....	7
I.3.4 Les avantages de la thermoélectricité.....	9
I.4 L’historique des composés Heusler.....	9
I.4.1 Définition d’un alliage Heusler.....	10
I.4.2 Classification des alliages Heusler.....	11
I.4.2.1 Alliage Heusler inverse.....	12
I.4.2.2 Alliage quaternaire.....	12
I.4.2.3 Alliage Full-Heusler.....	12
I.4.2.4 Alliage Semi-Heusler.....	13
I.4.3 Structure cristalline des alliages Heusler.....	13

I.4.4 Les applications des composés Heusler.....	14
I.4.5 Les avantages des composés Heusler.....	15
I.5 Conclusion.....	15
Bibliographie.....	16

Chapitre II

Méthode et code de calcul ab-initio

II.1 Introduction.....	19
II.2 Equation de Schrödinger et l'Hamiltonien exact du cristal.....	19
II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	20
II.4 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	22
II.4.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	22
II.4.2 Les équations de Kohn-Sham.....	23
II.4.3 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	23
II.4.4 Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation.....	25
II.4.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	25
II.4.4.2 Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA.....	25
II.4.4.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	26
II.5 Description et utilisations du code WIEN2k.....	26
II.6 Conclusion.....	30
Bibliographie.....	31

Chapitre III

Résultats et discussions: propriétés thermodynamiques et thermoélectriques de demi Heusler FeVGe

III.1 Introduction.....	33
III.2 Détaille du calcul.....	33
III.3 Propriétés thermodynamiques.....	34
III.3.1 Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques.....	34
III.3.2 Volume(V).....	37
III.3.3 Module de compressibilité (B).....	38
III.3.4 Température de Debye (θ_D).....	39
III.3.5 La capacité calorifique à volume constant (C_V).....	40
III.3.6 L'entropie (S).....	41
III.3.7 Capacité calorifique à pression constante C_p	42
III.3.8 Coefficient de dilatation thermique (α).....	43
III.3.9 Le paramètre de Grüneisen (γ).....	44
III.4 Propriétés thermoélectriques.....	45
III.4.1 Conductivité électrique (σ/τ).....	45
III.4.2 Coefficient de Seebeck (S).....	46
III.4.3 La conductivité thermique (K/τ).....	47
III.4.3.1 Conductivité thermique du réseau (Kl).....	48
III.4.3.2 Conductivité électronique K_e	49

III.4.4 Facteur de mérite (ZT).....	49
III.5 Conclusion.....	50
Bibliographie.....	51
Conclusion générale.....	53

Liste des tableaux

Tableau 1. Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.	11
Tableau 2. Positions atomiques dans les trois arrangements des différents types.	12
Tableau 3. Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.	15

Liste des figures

Figure 1 . Applications de génération d'énergie par effet thermoélectrique.....	9
Figure 2. Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.....	12
Figure 3. Structure cristalline des alliages Semi-Heusler.....	15
Figure 4. Processus d'itération Auto-Cohérente utilisé résoudre les équations de Kohn-Sham.....	25
Figure 5. Fonctionnement du code WIEN2K.....	30
Figure 6. Cellule unitaire de structure cubique de type C1b pour FeVGe en phase α	35
Figure 7. La variation du volume de la cellule unitaire en fonction de la température à des différentes pressions.	39
Figure 8. La variation du module de compressibilité en fonction de la température à des différentes pressions.	40
Figure 9. Variation de la température de Debye en fonction de la température à des différentes pressions.	41
Figure 10. La variation de la capacité calorifique a volume constant en fonction de la température à des différentes pressions.	42
Figure 11. La variation de L'entropie en fonction de la température à des différentes pressions.	43
Figure 12. La variation de capacité calorifique à pression constante en fonction de la température à des différentes pressions.	44
Figure 13. La variation du coefficient d'expansion thermique en fonction de la température à des différentes pressions.	45
Figure 14. La variation du paramètre de Grüneisen en fonction de la température à différentes pressions.	46
Figure 15. Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température.....	47
Figure 16. Evolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température.	48
Figure 17. Evolution du coefficient de la conductivité thermique du réseau en fonction de la température.	49
Figure 18. Evolution du coefficient de la conductivité électronique en fonction de la température.....	50
Figure 19. Evolution du facteur de mérite en fonction de la température.	51

Introduction générale

Introduction générale

La pollution est devenue un grave problème environnemental au cours des dernières décennies. L'une des principales causes de cette pollution est l'utilisation massive du pétrole et du gaz à travers le monde.

Ces ressources naturelles sont largement utilisées dans diverses industries, notamment dans les secteurs du transport, de la production d'énergie et de la fabrication de produits chimiques.

Malheureusement, l'utilisation de ces combustibles fossiles a des conséquences graves sur l'environnement, notamment la pollution de l'air, de l'eau et des sols. En effet, les résidus du pétrole et du gaz sont des sources importantes d'émissions de gaz à effet de serre et de toxines nocives, ce qui a un impact néfaste sur la santé humaine, la faune et la flore.

Il est donc crucial que nous soyons conscients de l'impact de l'utilisation excessive du pétrole et du gaz sur notre environnement et travaillons ensemble pour trouver des alternatives durables et respectueuses de l'environnement.

Dans cette quête de nouvelles sources d'énergie, il est intéressant de souligner qu'aujourd'hui, beaucoup d'énergie est gaspillée sous forme de chaleur libérée dans l'environnement. Comme solution potentielle, les générateurs d'énergie thermoélectrique pourraient être utilisés pour transformer la chaleur perdue en énergie électrique utile. La thermoélectricité est une source d'énergie propre. Elle permet de convertir l'énergie thermique en électricité et vice versa.

Un bon alliage thermoélectrique possède un facteur de mérite ($ZT = S^2 \sigma T / K$) proche ou supérieur à 1. Avec S : coefficient de Seebeck ; σ : les conductivités électrique et thermique respectivement. Parmi les composés thermoélectriques avec un ZT élevé récemment développés les alliages demi Heusler.

Les alliages demi Heusler sont très utiles et trouvent beaucoup d'applications dans le domaine thermoélectrique comme récupération d'énergie à partir des gaz d'échappements [1], montre SEIK [2]; système de chauffage domestique solaire [3]; applications haute température et RTG [4]. Ces alliages sont comme une source d'énergie propre respectueuse de l'environnement et moins coûteuse. ;

L'objectif de notre travail est d'étudier un nouveau composé demi Heusler FeVGe pour des applications thermoélectrique. Pour ce faire on a utilisé la méthode ab-initio,

qui est basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à partir de la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) implémenté dans le code de calcul Wien2k. La méthode ab-initio basé sur la DFT repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées [5].

Ce mémoire comporte trois chapitres et une introduction générale :

Le premier chapitre présente des généralités sur l'énergie verte, une présentation sur les différentes notions sur la thermoélectricité et des généralités sur les alliages Heusler et leurs domaines d'applications.

Le deuxième chapitre expose le cadre théorique du calcul ab-initio. Les fondamentaux de la DFT sont exposés, en mettant l'accent sur l'échange et la corrélation des énergies, qui sont cruciaux pour la qualité des résultats obtenus. Nous discutons du principe de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) et décrivons brièvement le code Wien2k.

Le dernier chapitre est dédié aux discussions des résultats obtenus sur l'évolution de divers paramètres thermodynamiques et thermoélectriques de matériau FeVGe

Finalement, le travail se conclut par des conclusions générales résumant les principaux résultats.

Référence bibliographie

- [1] J. W. Fairbanks, « Vehicular Thermoelectric Applications », presented at the 6th European Conference on Thermoelectrics, Paris, France, (2008).
- [2] M. Kishi et al., « Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source », in 18th International Conference on Thermoelectrics, p. 301-307, (1999).
- [3] X.F. Zheng, Y.Y. Yan, K. Simpson, Applied Thermal Engineering xxx, 1e7, (2012).
- [4] G. L. Bennett, « Space Nuclear Power : Opening the Final Frontier », 4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), San Diego, California, USA, (2006).
- [5] P. Blaha et al., WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Techn. Universitat, 201.

Chapitre I

**Energie verte, Thermoélectricité et
composés Heusler.**

I.1 Introduction

Le contexte de ce chapitre présente l'élaboration des informations générales sur l'énergie verte. Ensuite, on donne une présentation sur les différentes notions sur la thermoélectricité : Effet thermoélectrique, les applications et les avantages de l'utilisation des générateurs thermoélectriques. A la fin, nous exposons des généralités sur les composés Heusler : définition, propriétés et applications.

I.2 Energie verte

La combustion du gaz et du pétrole libère des gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone, le méthane et l'oxyde nitreux dans l'atmosphère. Les émissions de gaz à effet de serre causent un réchauffement de la planète en piégeant la chaleur du soleil dans l'atmosphère. Ce réchauffement climatique entraîne une augmentation des températures, une fonte des glaciers, une élévation du niveau de la mer et d'une modification des régimes climatiques.

De plus, la production et l'utilisation du gaz et du pétrole entraînent la pollution de l'air, de l'eau et du sol, ainsi que des impacts sur la santé humaine et la biodiversité.

Les gaz d'échappement des véhicules, les rejets des usines et des centrales électriques la production et le transport des carburants contribuent à cette pollution.

Il est donc important de réduire notre consommation de gaz et du pétrole en faveur de sources d'énergie plus propres et renouvelables telles que l'énergie solaire, éolienne et hydraulique. Nous pouvons également réduire notre empreinte carbone en utilisant des transports en commun, en utilisant des véhicules électriques ou hybrides et en améliorant l'efficacité énergétique de nos bâtiments et de nos équipements.

Parmi les solutions qu'on propose il y'a la thermoélectricité qui est une technologie prometteuse pour lutter contre la pollution du gaz et du pétrole et contre le réchauffement climatique. En récupérant l'énergie perdue.

La thermoélectricité peut aider à réduire la consommation de combustibles fossiles et promouvoir l'utilisation d'énergies renouvelables.

I.3 Thermoélectricité

La thermoélectricité est l'électricité générée par l'effet thermoélectrique, un phénomène physique présent dans certains matériaux, qui lie les flux de chaleur qui les traversent aux courants électriques qui les parcourent. Cet effet est à la base d'applications, dont très majoritairement la thermométrie, puis la réfrigération (ex. : module Peltier) et enfin, très marginalement, la génération d'électricité (par « thermopile » ou « calopile »).

I.3.1 Effets thermoélectriques

Le premier effet thermoélectrique a été découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821[1]. Il a montré qu'un circuit fermé composé de deux matériaux aux propriétés différentes faisait dévier l'aiguille d'une boussole lorsque l'une des jonctions était à une température différente.

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 natures différentes soumis à un courant électrique. En 1838, Heinrich Lenz montre que de la chaleur est absorbée ou libérée à une jonction suivant le sens du courant.

Le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) a montré en 1851 que les effets Seebeck et Peltier sont liés [2] : un matériau qui présente un gradient thermique et est traversé par un courant électrique échange de la chaleur avec son environnement extérieur. Au lieu de cela, le courant électrique est généré par des matériaux affectés par des gradients thermiques et les traverse. La différence fondamentale entre l'effet Seebeck et Peltier pris séparément et l'effet Thomson est l'inutilité de ce dernier pour la présence de matériaux simples et de jonctions.

Le calcul des propriétés des circuits thermoélectriques son été réalisé pour la première fois de manière satisfaisante par E.Altenkirchen 1909 [3]. Il a proposé le concept de facteur de puissance. Il a montré que les bons matériaux thermoélectriques sont des coefficients Seebeck élevés.

En 1950, le chercheur russe Abram Ioffé découvre les propriétés thermoélectriques des semi-conducteurs, ce qui ouvre de nouvelles perspectives pour la thermoélectricité [4] sur l'effet Seebeck [5].Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par leurs facteur de mérite.

I.3.2 Facteur de mérite

La grandeur Z qui intervient dans le rendement comme dans l'expression donnant la température froide minimale, est appelée facteur de mérite ZT . Elle caractérise la qualité thermoélectrique. La relation de facteur de mérite est [6] : $ZT = TS^2 \frac{\sigma}{K}$ (I.1)

D'où T : la température absolue **en Kelvin** ; S : la force thermoélectrique (ou coefficient **Seebeck**) ; σ : la conductivité électrique et K est la conductivité thermique.

Autrement, il est facile de comprendre que de bons matériaux thermoélectriques ayant un ZT égale ou supérieur à 1 doivent avoir de bons coefficients Peltier ou Seebeck pour produire les effets attendus. Sa résistivité électrique ρ doit être faible pour minimiser les pertes thermiques dues à l'effet Joule, et sa conductivité thermique k doit être faible pour maintenir un écart de température important entre les bornes des matériaux.

I.3.3 Applications de la thermoélectricité

La première application des phénomènes thermoélectriques fut le thermocouple (1890). Il a fallu plus d'un siècle et demi pour que les premiers générateurs apparaissent. Réfrigérateurs thermoélectriques sur le marché. En pratique, la thermoélectricité Couvre une gamme complète d'applications dans différents domaines [7]. Comme est illustré sur la figure (1).

La thermoélectricité est utilisée dans les contenus :

- Montre SEIKO : la montre Seiko est considérée comme l'une des premières applications utilisant des générateurs thermoélectriques.
- Les systèmes de chauffage domestique solaires sont une excellente option pour les maisons qui cherchent à réduire leur consommation d'énergie et leur empreinte carbone. Ils utilisent des panneaux solaires pour capturer l'énergie solaire et la convertir en chaleur, qui est ensuite utilisée pour chauffer l'eau et l'air. Les systèmes de chauffage solaire peuvent être coûteux à installer, mais ils peuvent aider les propriétaires à économiser de l'argent sur leur facture d'électricité à long terme.
- La récupération d'énergie à partir des gaz d'échappement est une technique qui consiste à récupérer l'énergie thermique perdue dans les gaz d'échappement des

véhicules et des machines et à la convertir en énergie électrique ou mécanique. elle peut également aider à réduire les émissions de gaz à effet de serre en récupérant l'énergie qui serait autrement perdue.

- applications haute température : production d'électricité à partir des pertes dans les échangeurs : une des applications de récupérations de chaleur à haute température est la production d'électricité à partir des pertes dans les échangeurs. Cela peut être réalisé en utilisant des turbines à vapeur ou des cycles de Rankine organique pour convertir la chaleur récupérée en électricité. Les échangeurs de chaleur sont souvent utilisés pour transférer de la chaleur d'un fluide à un autre, et les pertes de chaleur peuvent être récupérées pour produire de l'électricité.
- Les RTG (radioisotope Thermoelectric Generators) sont des générateurs qui utilisent la chaleur produite par la désintégration radioactive d'un matériau radioactif pour générer de l'électricité. Ils sont utilisés pour alimenter les sondes spatiales et les robots qui explorent les planètes, car ils peuvent produire de l'électricité sans nécessiter de maintenance. Les RTG sont considérés comme une source d'énergie sûre et fiable.

- a) montre SEIK [8].
- b) système de chauffage domestique solaire [9].
- c) récupération d'énergie à partir des gaz d'échappement : BMW [10]
- d) applications haute température : production d'électricité à partir des pertes dans les échangeurs
- e) RTG[11]

I.3.4 Les avantages de la thermoélectricité

La thermoélectricité est une technologie qui permet de convertir la chaleur en électricité ont visé vers ça. Elle présente plusieurs avantages tels que :

- Une source d'énergie propre : contrairement aux combustibles fossiles qui émettent des gaz à effet de serre lors de leur combustion, la thermoélectricité est une source d'énergie propre qui ne produit pas de pollution.
- Une efficacité énergétique élevée : la thermoélectricité peut convertir la chaleur en électricité avec un rendement élevé, allant jusqu'à 15%.
- Une fiabilité élevée: la thermoélectricité ne dépend pas des conditions météorologiques ni des saisons,. Elle peut donc fonctionner toute l'année sans interruption.
- Une flexibilité d'utilisation : la thermoélectricité peut être utilisée dans de nombreuses applications, telles que les systèmes de refroidissement, les véhicules électriques, les centrales électriques, les satellites, etc.
- Une durée de vie longue : les modules thermoélectriques utilisés dans la thermoélectricité ont une durée de vie supérieure à 20 ans, ce qui en fait une technologie durable et rentable à long terme.

En résumé, la thermoélectricité présente des avantages importants en termes d'efficacité énergétique, de fiabilité, de durabilité et de respect de l'environnement [12]. Actuellement, la thermoélectricité est trouvée des différents matériaux tels que les alliages Heusler.

I.4 L'historique des composés Heusler

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903. Ou Fritz Heusler à découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl

(XYZ) se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [13,14]. Cette classe de matériaux remarquable comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de composé sous alliages Heusler.

I.4.1 Définition d'un alliage Heusler

Un alliage Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler, une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique et cubique à faces centrées. Ils sont ferromagnétiques, bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ces derniers sont habituellement des ions manganèse, sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [15]. Ils sont situés au centre de la maille cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage. X_2YZ est la formule générale des alliages d'Heusler, généralement les métaux de transition sont X et Y, et l'élément du groupe III, IV, V dans le tableau périodique représente Z. Le tableau (1) montre un aperçu des combinaisons possible des éléments qui peuvent former ces matériaux.

Tableau 1. Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

X_2YZ 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		

I.4.2 Classification des alliages Heusler

Les alliages Heusler ternaires se divisent en quatre grandes familles en fonction de leur composition chimique, la figure (2) représente ces différents types d'alliages :

- ✓ *Heusler inverse*
- ✓ *Heusler quaternaire*
- ✓ *Full- Heusler*
- ✓ *Semi-Heusler*

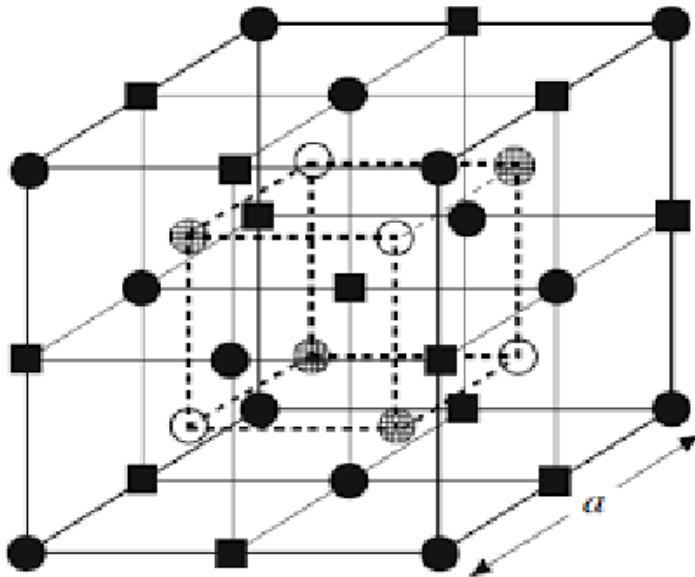


Figure 2. Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.

Tableau 2. Positions atomiques dans les trois arrangements des différents types.

	●	○	■	⊗
	A	B	C	D
Semi-Heusler (C1_b) : XYZ	X	Y		Z
Full-Heusler (L2₁) : X₂YZ	X	Y	X	Z
Heusler quaternaire : (XX') YZ	X	Y	X'	Z
Heusler inverse (XA) : X₂YZ	X	X	Y	Z

I.4.2.1 Alliages Heusler inverses

Les Full-Heusler inverses ont la formule X_2YZ où la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y. Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est Hg_2TiCu [16]. Plusieurs Heusler inverses ont été étudiés en utilisant des calculs de structure électronique de premier-principe [17,18]. Dans tous les cas, la structure XA est énergétiquement préférée par rapport à la structure L2 1 des composés Full-Heusler habituels où la séquence des atomes est X-Y-X-Z. Ce dernier a également été confirmé par des expériences sur Mn_2CoGa et Mn_2CoSn films ainsi que des échantillons Mn_3Ga dopés au Co [19,20], mais des expériences sur Mn_2NiSb révèlent que l'arrangement réel des atomes sur les différents sites peut être influencé par la méthode de préparation [21]. Les Heusler inverses sont devenus plus intéressants depuis leurs utilisations en combinant la croissance cohérente sur les semi-conducteurs avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les $1000^\circ K$ comme dans le cas de Cr_2CoGa [22]. Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants semi-métalliques. L'apparence de la semi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement Slater-Pauling du moment total spin magnétique.

I.4.2.2 Les alliages Heusler quaternaires

De nos jours, une autre famille d'alliages Heusler, la classe des alliages quaternaires Heusler, a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [23].

Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X, X' et Y sont des atomes des métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (cfc) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [24].

I.4.2.3 Les alliages Full- Heusler

Les composés full-Heusler sont les premiers alliages Heusler à avoir été synthétisés. Ils commencent à attirer l'attention des physiciens grâce à des calculs ab-initio prédisant la demi-métallicité de nombreux membres de c-a d cette-famille [25,26] Les alliages Heusler

sont souvent connus sous le nom de full-Heusler qui est une classe de composés intermétalliques. Ils sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V dans le tableau périodique [27]. Cela montre que le métal (X) existe en deux fois, placé au début de la formule (le plus électropositif), tandis que l'élément le plus électronégatif est placé à l'extrémité. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n° 225).

I.4.2.4 Les alliages demi Heusler (half Heusler)

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ (des composés ternaires), ils sont 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 [28,29]. Leurs structures cristallographiques est $C1b$ avec le groupe d'espace cubique $F\bar{4}3m$ de groupe d'espace N° 216.

D'une façon aléatoire ou par ordre alphabétique on peut procéder à la trie des éléments selon leur électronégativité, finalement les trois permutations sont possibles à trouver. En début de formule, on trouve l'élément le plus électropositivité, provenant d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément de terres rares. Alors qu'en fin de formule se trouve l'élément le plus électronégativité, celui-ci provient également d'un groupe principal mais de la seconde moitié de la classification périodique, le $LiAlSi$, $ZrNiSn$, $LuAuSn$ sont des exemples [30 ;31].

I.4.3 Structure cristalline des alliages demi-Heusler

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ, Les demi-Heusler cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique (groupe spatial N°216, $Fm\bar{3}m$, $C1b$) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédrique du réseau. Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à face centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [32]. Les positions sont $4a(0,0,0)$, $4b(1/2,1/2,1/2)$, et $4c(1/4,1/4,1/4)$ comme est présenté sur la figure (3).

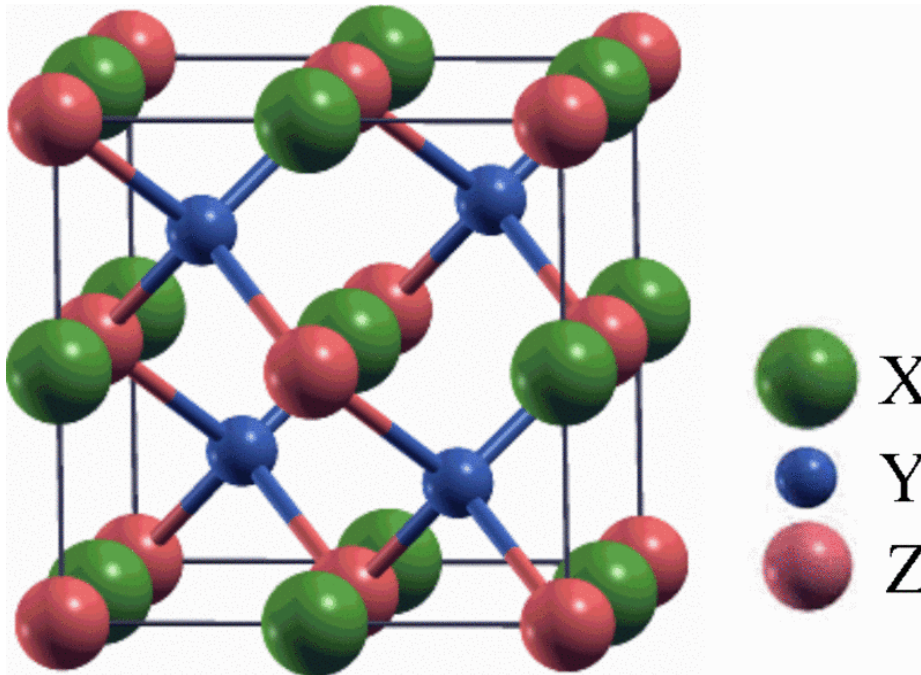


Figure 3. Structure cristalline des alliages demi-Heusler.

Trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure (C1b) peuvent être associés, le Tableau présente ces différentes possibilités

Tableau 3. Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.

Les atomes	X	Y	Z
1ère arrangement	4a	4b	<u>4c</u>
2ème arrangement	4b	4c	<u>4a</u>
3ème arrangement	4c	4a	<u>4b</u>

I.4.4 Les applications des composés Heusler

Au cours des dernières décennies, les alliages Heusler ont suscité un grand intérêt en raison de ses diverses caractéristiques, qui sont très adaptées aux applications dans les équipements par exemple :

- Dans l'industrie spatiale grâce à sa résistance aux pressions.

- Ailes intelligentes utilisées dans les avions, où la forme de l'aile doit être adaptée à l'environnement environnant.
- Des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques exploitant les propriétés semi-métalliques.
- Il est utilisé dans le domaine de l'ingénierie comme la construction antisismique, il possède d'excellentes propriétés mécaniques.
- Thermoélectricité : générateur thermoélectrique, la production d'électricité à partir de la chaleur non résiduelle et bien que les matériaux que nous avons étudiés aient une efficacité thermoélectrique moyenne à température ambiante, ils ont des applications potentielle dans les domaines des appareils médicaux et portables, où les matériaux thermoélectrique sont utilisées dans les systèmes de contrôle et de surveillance, les équipements sportifs.

I.4.5 Les avantages des composés Heusler

Les composés Heusler sont intéressants car :

- ils ont des propriétés magnétiques et de transport électriques unique
- Ils ont également des applications potentielles dans les dispositifs électroniques et les technologies de stockage de données.
- Ils ont des propriétés thermoélectrique intéressantes, ce qui signifie qu'il peuvent convertir l'énergie thermique en électrique.

I.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé une étude sommaire sur l'énergie verte et à la Thermoélectricité et les alliages Heusler. Nous avons présenté ainsi les composés et les applications des demi Heusler qui découvrent des nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter à des technologies actuelles. Ce large domaine d'application est dû aux propriétés intéressantes qui sont déterminé par des méthodes de calcul Ab-initio.

Référence Bibliographique

- [1] T.J. Seebeck, Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin 265, 1822, (1821).
- [2] T. M. Tritt, Thermal conductivity: theory, properties, and applications. Springer, (2004).
- [3] M. ALAIS, « THERMOÉLECTRICITÉ », Encyclopædia Universalis.
- [4] M. V. Vedernikov et E.K. Iordanishvili, « A.F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion », Proceedings ICT 98, XVII International Conference on Thermoelectrics, (1998).
- [5] E. Altenkirch, « ... », Physikalische Zeitschrift, vol. 10, p. 560–580, (1834).
- [6] V. Richoux « Elaboration électrochimique en mode pulse de Tellure de Bismuth Bi_2Te_3 et de l'alliage ternaire $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ », Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, (2008).
- [7] A. Kallel. Hot pressing of thermoelectric materials for high temperature energy harvesting. Materials. Université de Grenoble, (2013).
- [8] M. Kishi et al. Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source, in 18th International Conference on Thermoelectrics, p. 301-307, (1834).
- [9] X.F. Zheng, Y.Y. Yan, K. Simpson, Applied Thermal Engineering xxx, (2012).
- [10] J. W. Fairbanks, Vehicular Thermoelectric Applications, presented at the 6th European Conference on Thermoelectrics, Paris, France, (2008).
- [11] G. L. Bennett, Space Nuclear Power : Opening the Final Frontier , 4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), 26-29, San Diego, California, USA, (2006).
- [12] M. Julliere. Physics Letters A, 54: pp. 225–226 (1975).
- [13] Resta, R., Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach. Review of Modern Physics, p. 899-915, (1994).
- [14] F. Heusler, Verh DPG 5, 219, (1903).
- [15] R.A. de Groot and F.M. Mueller, “New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets,” Phys. Rev. Lett., vol. 50, no. 25, pp. 2024-2027, (1983).
- [16] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69
- [17] K. Zdogan, I. Galanakis, J. Magn. Magn. Mater. 321, L34, (2009).
- [18] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, J. Magn. Magn. Mater. 323, 2945, (2011).

- [19] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A.Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M.W—jcik, Phys. Rev. B 83, 174448, (2011).
- [20] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Appl. Phys. Lett. 99, 222510,(2012)
- [21] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, J. Phys. DAppl.Phys. 42, 095001, (2009).
- [22] I. Galanakis, E. Saüsöoglu,ù Appl. Phys. Lett. 99, 052509, (2011).
- [23] Yan,P,et al., The structural, electronic, magnetic and mechanical properties of quaternaryHeusler alloys ZrTiCrZ (Z=Al,Ga,In, Si,Ge,Sn): a first-principles study. Journal of Physics D: Applied Physics,49, 255002, (2016).
- [24] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83,184428,(2011).
- [25] S. Fujii. S. Sugimura. Ishida. and S. Asano. Journal of Physics. Condensed Matter. 2.8583,(1990).
- [26] Shoji Ishida, Shinpei Fujii. Shoei Kashiwagi. and Setsuro Asano. Journal of the Physical Society of Japan.64(6) .2152, (1995).
- [27] Heusler, F, Über Mangan bronze und über die Synthese magnetisi er barer Legier ungen au sun magnetischen Metallen.Angew andte Chemie, p.260-264, (1904).
- [28] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse de doctorat, (2013).
- [29] H. Tuzcuoglu , « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co₂FeAl », Laboratoire des science des procédés et des matériaux (LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII , Thèse de doctorat,(2014).
- [30] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 1540, (1976).
- [31] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8, 560, (2006).
- [32] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin:Springer; 19, 75-184, (1988).

*

Chapitre II

Méthode et code de calcul ab-initio

II.1 Introduction

A cette époque, de nombreux chercheurs ont contribué à l'amélioration des méthodes de calcul ab- initio et au développement des technologies de l'information. Il a bien contribué à l'étude de diverses propriétés physico-chimiques des matériaux formés à partir de systèmes binaires, ternaires et quaternaires et aussi pour les familles des matériaux tels que les Heusler seulement à partir de leurs constituants microscopiques et les interactions entre particules qui les composent. Ces méthodes de calcul utilisent des approches provenant des lois fondamentales de la mécanique quantique, de l'électromagnétisme et de la physique statistique. L'objectif de ce chapitre est de développer une meilleure compréhension des méthodes ab-initio implémentées dans le code de calcul wien2K basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**). Ce chapitre commence par rappeler l'équation de Schrödinger, point de départ de tout développement des méthodes des premiers principes, et aborde brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et la théorie de Hartree-Fock. Par la suite nous présentons la description et l'utilisation du code wien2k.

II.2 Equation de Schrödinger et l'Hamiltonien exact du cristal

Les méthodes ab-initio sont des techniques qui permettent de trouver la structure électronique d'une association de particules élémentaires et de prévoir les propriétés des solides uniquement à partir de la connaissance de la structure des atomes dont ils sont constitués [1], c'est-à-dire on utilise seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger afin de déterminer l'état fondamental du matériau. L'équation de Schrödinger [2] indépendante du temps ou l'équation de Schrödinger des états stationnaires qui décrit ce mouvement des électrons et des noyaux est sous la forme (II.1) :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (II.1)$$

Ou : • \hat{H} : est l'opérateur Hamiltonien qui inclut tous les termes d'énergie cinétique et potentielle des particules (électrons et noyaux) ;

• ψ : la fonction d'onde du cristal ;

• E : l'énergie totale du système. L'hamiltonien exact du cristal non relativiste résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons) s'écrit comme suite:

$$\hat{H} = T_n + T_e + U_{e-n} + U_{e-e} + U_{n-n} \quad (II.2)$$

Où chaque terme est défini sous la forme suivante :

- Energie cinétique des noyaux: $T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{Na} \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i}$ (II.3)

- Energie cinétique des électrons : $T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e}$ (II.4)

- Energie d'attraction électrons- noyaux : $U_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$ (II.5)

- Energie de répulsion électrons- électrons : $U_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ (II.6)

- Energie de répulsion noyaux - noyaux : $U_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$ (II.7)

Donc, L'hamiltonien exact du cristal s'écrit

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \end{aligned} \quad (II.8)$$

II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est la première simplification historiquement (1927), elle constitue le point de départ de toutes les approches de la chimie quantique et elle est qualifiée adiabatique. Grâce à cette approximation les noyaux sont fixe, de ce fait, l'énergie cinétique des noyaux disparaît ($T_n = 0$) et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante ($U_{n-n} = Cste$). Alors à partir de la relation (II.2), on définit le nouvelle Hamiltonien nommé l'Hamiltonien électronique, comme suit :

$$\hat{H}_{el} = T_e + U_{e-n} + U_{e-e} \quad (II.9)$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (II.10)$$

Donc, l'équation de Schrödinger se résumera à : $\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e$ (II.11)

- **Approximation de Hartree**

C'est la première approximation non perturbative qui permet de résoudre approximativement l'équation électronique de Schrödinger (II.11), elle était introduite par Hartree en 1928 [3], où il a considéré que les électrons comme indépendants.

Subséquentement, la fonction d'onde ψ_e à N électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i à un seul électron, où la fonction résulte est appelée la fonction d'onde de Hartree ψ_H donnée par l'expression suivante :

$$\psi_H(\vec{r}) = \prod_{i=1}^{n..} \psi_i(\vec{r}_i) \quad (II.12)$$

- **Spin-orbitales :**

La forme de la fonction d'onde multiélectronique qui décrit nettement le comportement de l'électron est déterminé à partir des considérations qui prennent en compte la physique de l'électron :

- (i) les électrons sont des particules indiscernables, la corrélation électronique ne doit pas être négligée.
- (ii) les électrons sont des fermions caractérisés par des coordonnées spatiales et des coordonnées de spin (moment angulaire intrinsèque).

À cause de deuxième point (ii), la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques ce qui a été négligé par Hartree. En 1930, Fock [4] a proposé la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble pour appliquer le principe d'exclusion de Pauli, où la fonction d'onde multiélectronique est d'écrit à l'aide d'un déterminant de Slater [5] comme suit :

$$(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_1) \cdots \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_2) \cdots \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots \quad \quad \quad \cdots \quad \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n)\psi_2(\vec{r}_n) \cdots \psi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (II.13)$$

Où

$\psi_i(\vec{r}_i)$: est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale.

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: est le facteur de normalisation.

II.4 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :

La DFT consiste à décrire le système en fonction de sa densité électronique est non des fonctions d'onde [6,7], elle été issue de la physique du solide, où s'été donné pour but de déterminer les propriétés à l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels.

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par Hohenberg et Kohn puis étendus par Kohn et Sham.

II.4.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

- **Les équations du Premier théorème :**

$$E = E[\rho(r)] \quad (II.14)$$

$$\text{Où : } E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] + U_{n-e}[\rho(r)] \quad (II.15)$$

Le terme $U_{n-e}[\rho(r)]$ représente l'interaction noyaux-électrons et les termes indépendants du système sont regroupés dans la fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) comme suite :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] \quad (II.16)$$

Donc, la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ se compose de deux termes, le premier purement cinétique, et l'autre comprenant la fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons.

$$\text{De l'autre côté : } U_{n-e}[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (II.17)$$

$$\text{En conséquence : } E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (II.18)$$

- **Les équations du deuxième théorème**

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons (F_{HK} est universelle), mais pour un potentiel $V_{ext}(r)$ particulier, la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum lorsque la densité ρ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental. Cette valeur minimale E_0 , est l'énergie de cet état : $E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho_0(r)]$ (II.19)

Le terme $F_{HK}[\rho(r)]$ représenté par l'équation (II.16) regroupé l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons ($T_e\rho(r)$ et $U_{e-e}\rho(r)$) reste indéterminé, dans ce contexte, Kohn et Sham [8,9] ont proposé l'équation $F[\rho(r)]$ suivante :

$$F[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (II.20)$$

Où $T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (II.21)$

On trouve: $[\rho(r)] = \{T_e[\rho(r)] - T_{gaz}[\rho(r)]\} + \{U_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} \quad (II.22)$

II.4.2 Les équations de Kohn-Sham

La première : donne la définition du potentiel effectif dans lequel immergent les électrons :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext} + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (II.23)$$

Où $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$: le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$: le potentiel d'échange-corrélation.

La seconde utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les fonctions d'onde à une seule particule (φ_i) :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (II.24)$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions mono-électroniques φ_i : $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (II.25)$

II.4.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de kohn-Sham s'effectue par un processeur d'itération Auto-cohérente présenté sur la figure 4

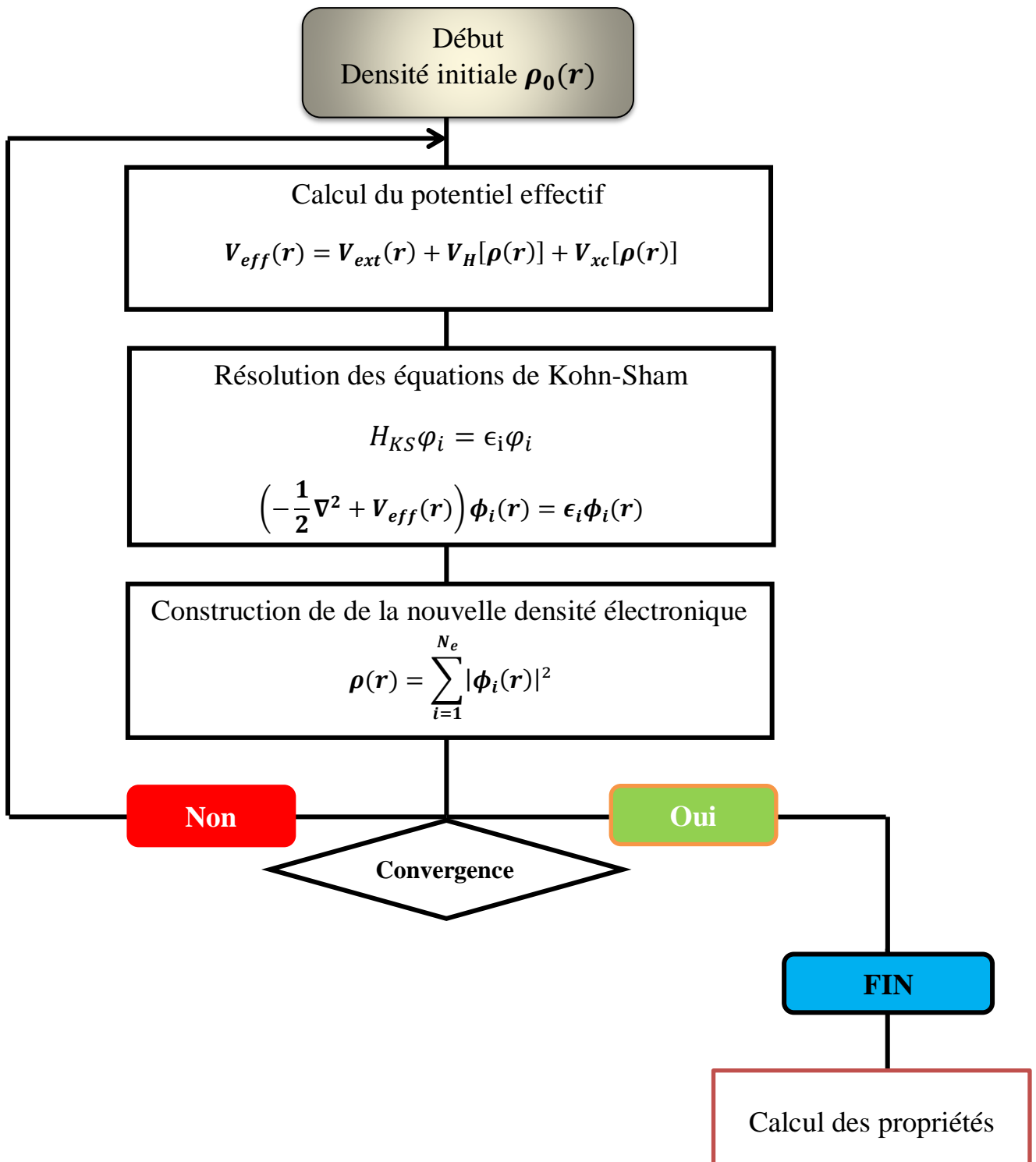


Figure 4. Processus d'itération Auto-Cohérente utilisé résoudre les équations de Kohn-Sham.

II.4.4 Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

Le diagramme de Kohn-Sham décrit ci-dessus est correct, sauf que nous négligeons dans quelle mesure nous ne connaissons pas la fonction de corrélation d'échange. Par conséquent, il est nécessaire d'estimer ce potentiel de corrélation d'échange pour appliquer la DFT. Nous présentons ici des approximations standard qui ont été largement utilisées, telles que l'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA).

II.4.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA: *Local Density Approximation*), a été proposée en 1965 par Kohn et Sham [8], elle repose sur deux points principaux:

- ❖ les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point r .
- ❖ le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène.

Donc, cette approximation remplace le potentiel d'échange-corrélation à chaque point de l'espace par celui d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$, et postule que la fonction d'échange corrélation est de la forme suivante [10] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (II.26)$$

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial \{\rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\}}{\partial \rho(r)} \quad (II.27)$$

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (II.28)$$

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (II.29)$$

II.4.4.2 Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin (spin haut $\rho\uparrow$ et bas $\rho\downarrow$), alors la LDA doit être étendue à l'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation). Où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression suivante [11, 12]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \int [\rho(r),] \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad (II.30)$$

II.4.4.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation de gradient généralisée GGA (Generalized Gradient Approximation) [13] est une amélioration de LDA et LSDA où le gaz d'électrons est sous sa vraie forme, c'est-à-dire non uniforme et non local, qui tient compte de l'inhomogénéité électronique. L'énergie de corrélation d'échange dépend donc de la densité électronique $\rho(r)$ et du gradient $\nabla\rho(r)$ comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)|\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (II.31)$$

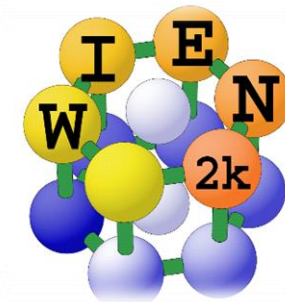
Dans le cas où une polarisation des spins est prise en compte, l'énergie d'échange et de corrélation est décrite comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (II.32)$$

II.5 Description et utilisations du code WIEN2k

Wien2k est un code informatique développé par Blaha, Schwartz et Luitz [14,15] à l'Institut de chimie des matériaux de l'Université de technologie de Vienne (Autriche).

Ce code a été distribué pour la première fois en 1990, il a été continuellement révisé depuis et a subi plusieurs mises à jour. Les versions lancées plus tard sont nommées selon l'année de leurs parutions (WIEN93, WIEN95 et WIEN97...etc.).



Ce code de simulation est un programme informatique écrit en langage Fortran et fonctionnant sur un système d'exploitation UNIX, il est basé sur la théorie et la méthode de la fonctionnelle de la densité (FP-LAPW). Il se compose de plusieurs programmes indépendants liés à un script C-SHEL pour effectuer des calculs indépendants, et pour chaque calcul nous définissons des procédures importantes, qui sont les suivantes :

a) Insérer les paramètres importants :

Dans cette étape, on remplit un fichier d'entrée dénommé *case.struct* (*Signification : nom de matériau. Struct*) par des paramètres atomiques suivants :

- Le type de réseau.
- Le groupe d'espace.
- Les paramètres de maille des réseaux temporaires (a, b et c en Bohr ou Å).
- Les angles (α , β et γ).
- Les positions des atomes à l'intérieur de la cellule (X, Y et Z).
- Les rayons de muffin-tin, donnés en unités atomiques (rayon de Bohr).

b) Initilistion

Après avoir généré ce fichier « *case.struct* », On effectue l'initialisation par la commande *init_lapw* pour enclencher plusieurs programmes et s'exécutant d'une manière successive. Ces programmes sont les suivants [16]:

- **NN**: c'est un programme qui donne pour chaque atome, la liste de ses premiers voisins et les distances entre les plus proches voisins. Ainsi il permet de déterminer le rayon atomique de la sphère et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin ; le fichier de sortie de ce programme est dénommé *casoutputnn*.
- **SGROUP**: ce programme permet de déterminer le groupe d'espace de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*, et tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents, ainsi est produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié dénommé *cas.struct-sgroup*.
- **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial et les enregistre dans le fichier dénommé « *case.struct_st* », ce dernier détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques et met en évidence les nombres quantiques (l, m) pour les harmoniques sphériques matérialisé en fichier « *case.in2_st* ».
- **LSTART** : ce programme effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différents éléments présents et génère les densités atomiques utilisées ensuite par **START**, ainsi il détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande et où on doit choisir le potentiel d'échange-corrélation (LSDA ou GGA), aussi ce programme demande la valeur de l'énergie de coupure

(*cut-off*) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise en Rydberg (Ry).

- **KGEM** : génère une k-mesh dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B et où cette mesh est inscrite dans le fichier « *case.klist* ».
- **DSTART** : ce programme génère une densité de charge initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou « self-consistent ») par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART, l'information sera écrite dans le fichier « *case.Clmsum* », mais pour le cas des systèmes à spin polarisé, « DSTART » doit être spécifié avec la commande -up (-dn) pour générer les fichiers « *case. clmup (dn)* ».

c) Calcul auto-cohérent

- **LAPW0** : génère le potentiel de poisson pour le calcul de la densité.
- **ORB** : Ce programme est à exécuter seulement à DFT+U (GGA+U ou LSDA+U), il calcule le potentiel dépendant des orbitales.
- **LAPW1** : calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : calcul les densités de valence pour les valeurs propres
- **LCORE** : calcul les états de cœur à l'intérieur des sphères M, en ne gardant que la partie sphérique du potentiel.
- **MIXER** : calcul la nouvelle densité électronique en mélangeant les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante.

Ces principales étapes de calcul en utilisant le code de Wien2k sont illustrées sur l'organigramme de la figure (5) ci-dessous.

d) Déposé détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent (Self Consistent Field « SCF ») achevé, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge et les propriétés optiques...etc.

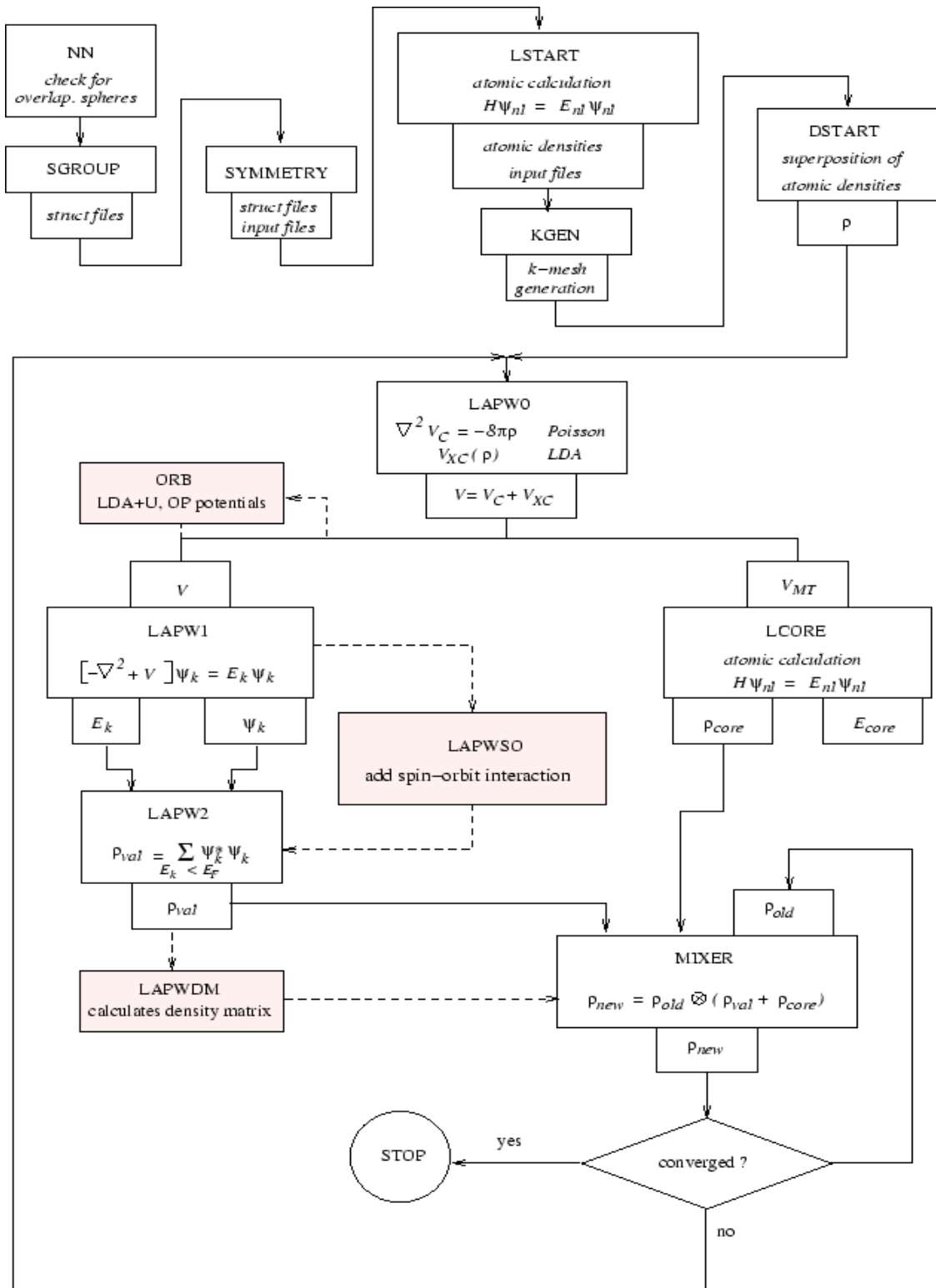


Figure 5. Fonctionnement du code WIEN2K

II.6 Conclusion

Ce chapitre traite les constituants des solides (les ions et les électrons), paramètres fondamentaux de la mécanique quantique, enjeux théoriques fondamentaux de la physique du solide, et une compréhension de l'organisation compacte de ces particules à leur origine, leurs propriétés multiples.

Ce chapitre présente également les principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui décrit diverses implémentations (LDA, LSDA et GGA) pour traiter les potentiels d'échange - corrélations, et de manière similaire à ce chapitre comprend également une introduction et différents concepts théoriques liés à la méthode d'analyse topologique. À la fin de ce chapitre, nous décrivons brièvement le code informatique Wien2k utilisé pour déterminer le fichier Scf. Ce dernier est employé pour déterminer les propriétés thermodynamique et thermoélectrique de notre matériau FeVGe ou on a intégré le programme Gibbs et Beltz trop.

Référence bibliographique

- [1] Gerl M. et Issi J.-P., *Traité des Matériaux* volume 8, Physique des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes ,(1997).
- [2] E. Schrödinger, « *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules* », *Phys. Rev.*, vol. 28, p. 1049-1070, (1926).
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24: 89, (1928).
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 ,(1930).
- [5] J. C. Slater. *J. C. Phys. Rev. B*, 36 : 57, (1930).
- [6] F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, NewYork ,(1999).
- [7] J. N. Harvey, 112, 151 ,(2004).
- [8] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 ,(1965).
- [9] L. J. Sham and W. Kohn. *Phys. Rev.* 145, 561 ,(1966).
- [10] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by stepintroduction, 2002-2013 (2nd edition)*, ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available at [http://www.wien2k.at/reg user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks)).
- [11] P. M. Marcus. *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **1**, 567,(1967).
- [12] N. Elyashar and D. D. koelling, *Phys. Rev. B.* **13**, 5362 ,(1976).
- [13] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1665, (1985).
- [14] P. Blaha et al. WIEN97, Technical University. Vienna, (1997).
- [15] P. Blaha et al. «An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties». *Techn. Universitat. Wien, Austria*, (2001).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: *WIEN2k user guide*, (2013).

Chapitre III

**Résultats et discussions: propriétés
thermodynamiques et thermoélectriques
de demi Heusler FeVGe.**

III.1 Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties, dans la première partie nous présentons et discutons les résultats obtenus pour l'évolution de différents paramètres thermodynamiques tels que le volume, la module de compressibilité, température de Debye, C_v , C_p , l'entropie, coefficient de dilatation thermique et le paramètre de Grüneisen avec la température (jusqu'à 1000 K) et une pression de (0 à 15 GPa). Dans la deuxième partie nous interprétons les résultats thermoélectriques comme conductivité électrique, coefficient de Seebeck, conductivité thermique du réseau, conductivité thermique et le facteur de mérite. Les résultats sont obtenus à partir de la méthode d'onde plane améliorée (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. L'approximation GGA a été utilisée pour déterminer les probabilités d'échange et de corrélation.

III.2 Détails de calcul

Dans cette étude, les différentes propriétés sont étudiées avec la méthode Ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [1]. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) qui est implémenté dans le code WIEN2k [2,3]. L'énergie d'échange et de corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [4]. Le calcul auto-cohérent de SCF est lancé avec un k-points de 3600 dans l'intégration de la zone de Brillouin, ce qui s'avère suffisant pour atteindre la convergence. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en sphères Muffin-tin (MT) et la région interstitielle localisée entre les sphères. Les rayons des sphères Muffin-tin (R_{MT}) sont Fe/2.13, V/2.08 et Ge/2.02. Afin d'éviter le recouvrement de ces sphères, le paramètre de coupure (cutoff) des ondes planes $R_{MT} * K_{max} = 8$ où K_{max} indique le vecteur le plus grand de l'expansion de l'onde plane. La fonction d'onde à l'intérieur des sphères muffin-tin est étendue jusqu'au moment angulaire $l_{max} = 10$. La densité de charge de Fourier maximale G_{max} égale à 14. La séparation des états de valence et de noyau décrite par l'énergie de coupure est maintenue à 6Ry. Le processus des itérations auto-cohérent converge lorsque l'énergie totale du système atteint 10^{-5} Ry par unité de formule. Les propriétés thermodynamiques de l'alliage FeVGe est réalisé par programme GIBBS [5]. L'étude de ces propriétés est nécessaire en raison de déterminer l'influence de température et de pression sur les applications industrielles de FeVGe. Les propriétés thermoélectriques sont étudiées en employant le code BoltzTraP [6]. Le k-point de 25000 est utilisé dans ce dernier calcul. Le temps de relaxation (τ) est fixé à $0.8 * 10^{-14}$ s [7,8]. Le composé étudié est stable

dans la phase cubique C1b de type alpha ferromagnétique comme on a présenté dans la figure (6). Le composé FeVGe dans cette structure est demi métallique avec un gap indirecte en spin up [9].

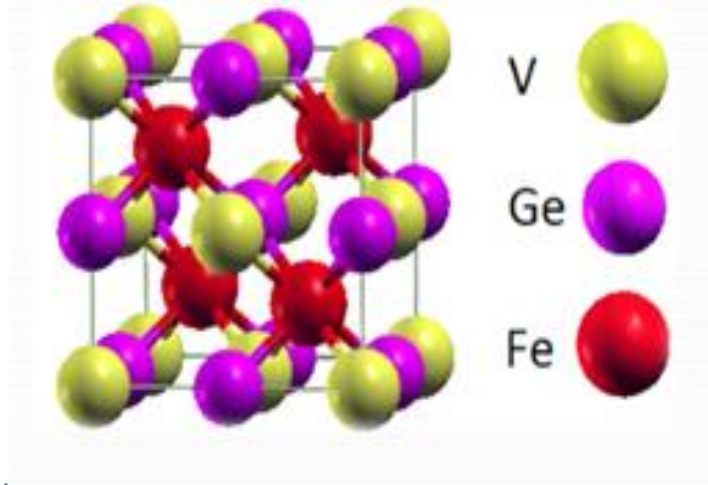


Figure 6. Cellule unitaire de structure cubique de type C1b pour FeVGe en phase α .

III.3 Propriétés thermodynamiques

III.3.1 Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques

Considérons le concept d'équilibre thermodynamique. La détermination des propriétés thermodynamiques est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS) et du potentiel chimique (μ), où l'équation d'état (EOS) de la phase cristalline décrit son comportement en fonction du changement de paramètres macroscopiques, tels que pression et la température. Le potentiel chimique (μ) est une grandeur qui contrôle de préférence le changement de phase et la stabilité [10]. Le modèle de Debye quasi-harmonique [11,12] tel qu'implémenté par Blanco et al.

Le programme GIBBS [11,13] a été utilisé pour calculer les propriétés thermodynamiques du FeVGe. Ce modèle caractérise l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume moléculaire (V) et lorsque le programme GIBBS utilise ce modèle pour générer la température de Debye $\theta(V)$, la fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V; P, T)$ est obtenue et minimisée par G^* pour dériver l'équation d'état (EOS) $V(P, T)$ et le potentiel chimique de phase correspondant $G(P, T)$. En effet, si le système est porté à une température T et présente une pression hydrostatique P constante, l'état d'équilibre de la phase cristalline correspond à la minimisation de l'énergie de Gibbs hors équilibre $G^*(V; P, T)$. Selon [12] :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(\theta_D(V), T) \quad (\text{III. 1})$$

Où :

$E(V)$: Représente l'énergie totale du cristal, obtenue par différentes méthodes d'approximation. Dans ce travail, l'énergie totale du cristal pour chaque composé a été obtenue par l'utilisation de l'approximation GGA, PV correspond à la constante hydrostatique et A_{vib} représente l'énergie vibrationnelle libre de Helmotz qui contient la contribution vibrationnelle.

En effet, les vibrations du réseau assurent le transfert de la chaleur dans le matériau et sous l'effet d'un changement de température, les atomes gagnent une énergie thermique qui conduit à une vibration mécanique se propageant dans le solide. La vibration de chaque atome est transmise aux atomes voisins et produit l'onde élastique quantifiable (le phonon), appelées aussi ondes acoustiques [13]. Ce qui fait que, un matériau gagne ou perd de la chaleur en gagnant ou perdant des phonons. Le modèle de Debye traite de manière harmonique les vibrations du réseau et offre la possibilité d'introduire de manière simple et efficace la contribution des phonons dans la description de l'énergie de Gibbs. De fait il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système. Il est nécessaire d'introduire l'approximation quasi-harmonique pour garder la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques, à travers des effets externes, telle que la pression [14,15]. La densité d'état des phonons est amenée à varier en fonction de la configuration du cristal, et en introduisant l'approximation quasi-harmonique, il est alors dit *modèle Quasi-harmonique de Debye*.

Selon le modèle de Debye quasi-harmonique de la densité d'états des phonons, on peut écrire A_{vib} sous la forme suivante [16,17] :

$$A_{\text{vib}} = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (\text{III. 2})$$

Avec: n est le nombre d'atomes par formula unit (par molécule), K_B est la constante de Boltzmann, $D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ représente l'intégrale de Debye et θ_D est la température de Debye.

La température de Debye caractéristique du solide, cette dernière est constante et doit être obtenue à partir des constantes élastiques de même géométrie, signifiant que le solide est

considéré comme un milieu continu élastique isotrope. Pour un solide isotrope ayant un coefficient de Poisson (ν) [15] la température de Debye est définie par la relation suivante :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left(6\pi^2 n V^{1/2} \right)^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (III.3)$$

Où : M est la masse moléculaire par unité de cellule, ν s'appelle coefficient de poisson qui a été calculé à partir des constantes élastiques et $f(\nu)$ est donné comme suit [18] :

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (III.4)$$

Le terme B_S est le module de masse adiabatique, désigne la compressibilité du cristal, qui est approximée par la compressibilité statique [19] :

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (III.5)$$

Où : $E(V)$ est l'énergie totale du cristal à $T=0K$.

Par conséquent, la fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V, P, T)$ en fonction de V, P et T peut être minimisée par rapport au volume V comme suit:

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{V \partial} \right]_{P, T} = 0 \quad (III.6)$$

Par minimisation de l'équation (V.6) permet d'obtenir l'équation d'état thermique (EOS), le volume V (P, T) et le potentiel chimique de la phase correspondante ($G^*(V, P, T)$) [20].

Quand l'équilibre est atteint pour un couple donné (P, T), les propriétés thermiques sont aussi calculées à partir des relations thermodynamiques standards. Les grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie interne (U_{vid}), l'entropie (S), chaleur spécifique C_v (à volume constant) et C_p (à pression constante) sont calculées dans le modèle quasi-harmonique par les équations suivantes [14] :

$$U_{vid} = n K_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D \frac{\theta}{T} \right] \quad (III.7)$$

$$S = nK_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (III.8)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (III.9)$$

$$C_P = C_V(1 - \alpha\gamma T) \quad (III.10)$$

Le paramètre de Grüneisen (γ) ne dépend que du volume ; cependant la dérivation doit se faire pour chaque volume d'équilibre à chaque température et pression. Il est calculé suivant la relation :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (III.11)$$

Le coefficient de dilatation (α) est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (III.12)$$

Avec B_T est le module de compressibilité thermique.

Les paramètres thermodynamique sont déterminés par le composé FeVGe dans T de (0 à 1000k) et de (0 à 15 GPa).

III.3.2 Volume(V)

La figure (7) présente la variation du volume de la cellule unitaire en fonction de la température pour différentes valeurs de pression correspondantes. De même, nous avons remarqué deux phénomènes antagonistes à cette variation. D'une part et comme la montre le graphique de la figure, le volume de la maille unitaire augmente quasi-linéairement avec la hausse de la température. L'influence de la température sur le volume de la maille élémentaire des FeVGe est quasi-linéaire, les courbes commencent avec une pente nulle, puis elle augmente assez fortement jusqu'à 600K. Au-dessus de 1000K la variation de la température passe à un régime linéaire, d'autre part, le taux de croissance de volume décroît alors que la pression augmente à une température donnée. Parler de volume signifie parler de paramètre de réseau, il y a une dilatation de paramètre de réseau, lorsque l'on élève la température d'un cristal. A (0K et 0GPa), la valeur calculée du volume pour FeVGe est de 293.7856 bohr³.

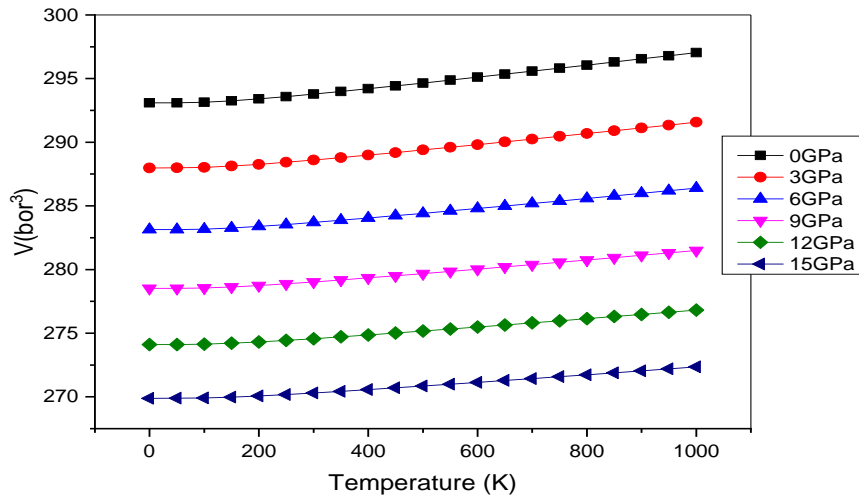


Figure 7. La variation du volume de la cellule unitaire en fonction de la température à des différentes pressions.

III.3.3 Module de compressibilité (B)

Le Module de compressibilité (B_s) est la constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau isotrope soumis à une compression isostatique. Sur la figure (8), nous avons schématisé les datas de module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions. A partir du graphique de cette figure, nous voyons que le module de masse diminue avec l'augmentation de la température à une pression donnée et augmente avec la pression à une température donnée. Pratiquement, le module de compressibilité reste presque constant quand $T < 100$ K. Au-dessus de cette température, le module de compressibilité décroît linéairement. Cela signifie que l'effet de la pression sur ce paramètre est plus important comparé à celui de la température. Le calcul de compressibilité B à ($P=0\text{GPa}$ et $T=0\text{K}$) est de 167 GPa pour FeVGe.

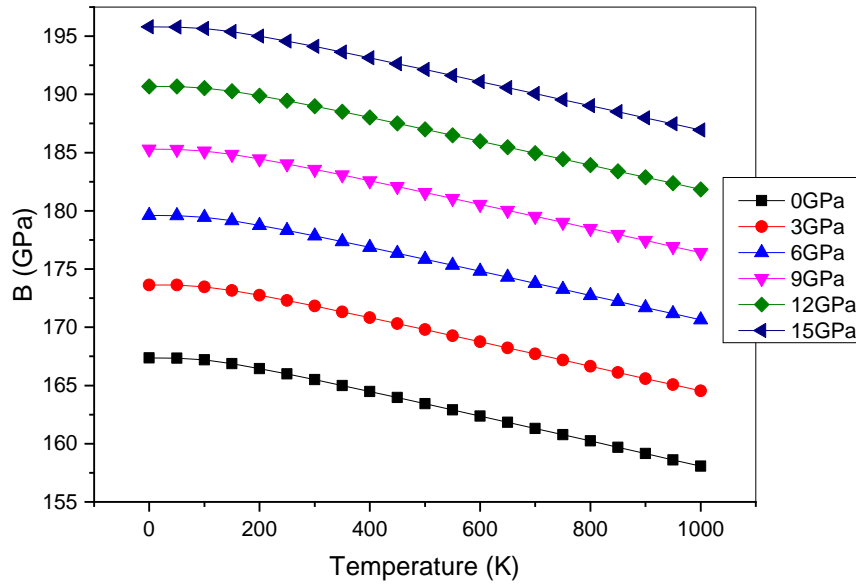


Figure 8. La variation du module de compressibilité en fonction de la température à des différentes pressions.

III.3.4 Température de Debye (θ_D)

Les propriétés physiques des solides tels que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion sont en corrélation avec la température de Debye.

La figure montre la variation de la température de Debye en fonction de la température pour FeVGe à différentes pressions. La température de Debye est approximativement constante pour $T < 100$ K. Quand la température augmente, θ_D décroît linéairement pour chaque pression. Nous concluons que la température de Debye ne dépend que du volume de la cellule unitaire. De plus, il est clair que pour une température constante, la température de Debye de FeVGe augmente de façon approximativement linéaire avec les diminutions de volume. La valeur de la température de Debye calculées à 300 K et 0 GPa est 518.59 K.

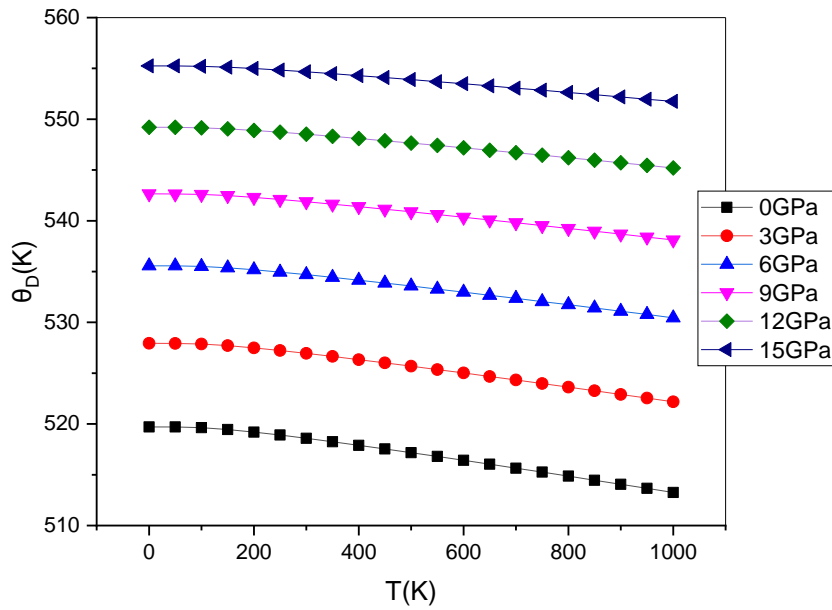


Figure 9. Variation de la température de Debye en fonction de la température à des différentes pressions.

III.3.5 La capacité calorifique à volume constant (C_V)

L'étude de la capacité calorifique des cristaux est un sujet récurrent de la physique de la matière condensée [20,21]. Le C_V est une grandeur fondamentale, elle représente la variation de l'énergie d'excitation thermique associée aux vibrations du réseau. La variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à différentes pressions est illustrée sur la figure (10).

Nous avons reporté sur la figure ce dessus, les variations de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) en fonction de la température (entre 0 et 1000 K), à ($P = 0;3;6;9;12$ et 15 GPa) pour le FeVGe. Nous remarquons que la capacité calorifique à augmenter rapidement à $T < 300$ et à haut température ($T > 300$) augmenter lentement. À la température ambiante et à une pression nulle, la capacité calorifique $C_V = 75 \text{ J}/(\text{mol.K})$. Ce composé étudié présente des chaleurs spécifiques qui tendent à la limite classique de Dulong-Petit [13]. Les résultats obtenus pour le C_V prouvent que nos composé est de très bon matériau pour le stockage de la chaleur.

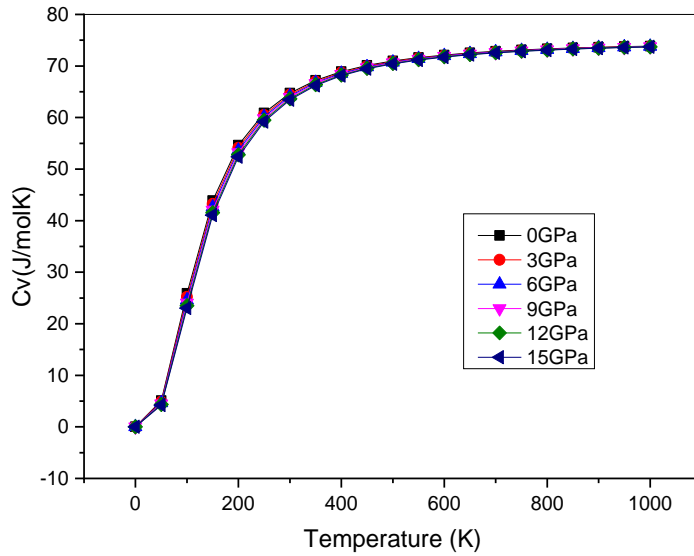


Figure 10. La variation de la capacité calorifique a volume constant en fonction de la température à des différentes pressions.

III.3.6 L'entropie (S)

L'entropie est une propriété physique notée S , elle est liée aux notions d'ordre et de désordre. Compte tenu de sa spécificité thermodynamique, l'entropie fournit également des informations utiles pour spécifier l'état physique exact d'un système.

La variation de l'entropie S en fonction de la température pour différentes pressions est illustrée sur la Figure (11). On remarque clairement qu'à pressions fixes P , l'entropie S augmente de façon monotone avec la température T . Par contre, elle diminue avec l'augmentation de la pression à température fixe. A température ambiante (300K) et pression nulle (0 GPa), la valeur de S pour FeVGe est 64.126J/(mol.K).

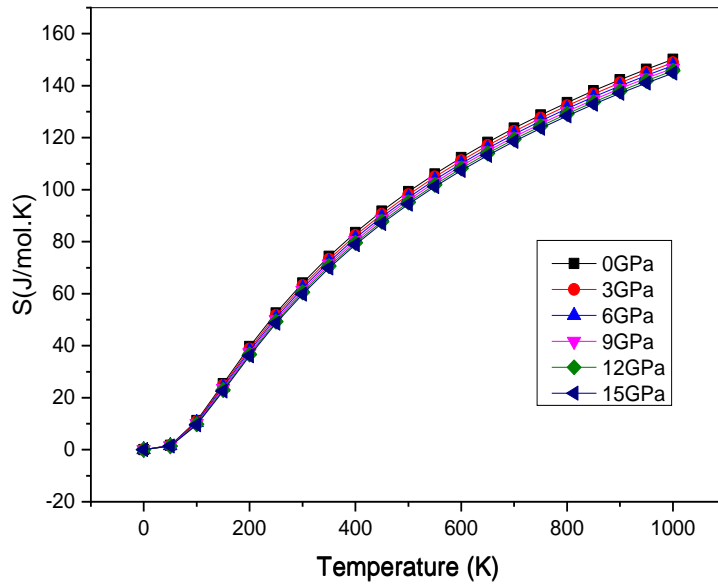


Figure 11. La variation de L'entropie en fonction de la température à des différentes pressions.

III.3.7 Capacité calorifique à pression constante C_p

La chaleur spécifique exprime l'énergie ou le nombre des phonons requis pour augmenter la température du matériau d'un degré K. Elle représente la variation en température d'énergie d'excitation thermique U, associée aux vibrations du réseau.

Nous avons reporté sur la figure (12), les variations de la chaleur spécifique à pression constante (C_p) en fonction de la température (0 et 1000 K), à une Pression (de 0 à 15GPa) avec un pas de 3GPa. Nous remarquons que la capacité calorifique que les courbes se superposent, ce qui confirme que l'augmentation de la pression n'a pas d'influence sur la valeur du C_p . La capacité calorifique à pression constante suit jusqu'à environ 450K la relation du modèle de Debye [$C(T) \propto T^3$], ensuite elle augmente de façon monotone avec l'augmentation de température et converge vers une valeur constante qui est la limite du Dulong-Petit [22]. Cette loi indique que la capacité calorifique molaire (C_p) des éléments solides est voisine de $3R$, soit $25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour des solides monoatomiques. Les composés formés de trois ou quatre atomes devraient présenter le triple ou le quadruple de celle observée pour les solides monoatomiques, soit 75 ou $100 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Nos résultats trouvés sont en parfaite accord avec la loi de Dulong et Petit. Nous pouvons ainsi supposer que la capacité calorifique reste constante à haute température et nous tenons compte de cette

hypothèse pour le calcul des propriétés thermoélectriques données au dans le point suivant(III.4).À la température ambiante et à une pression nulle, la Capacité calorifique ($C_p=64.98887 \text{ J}/(\text{mol.K})$).

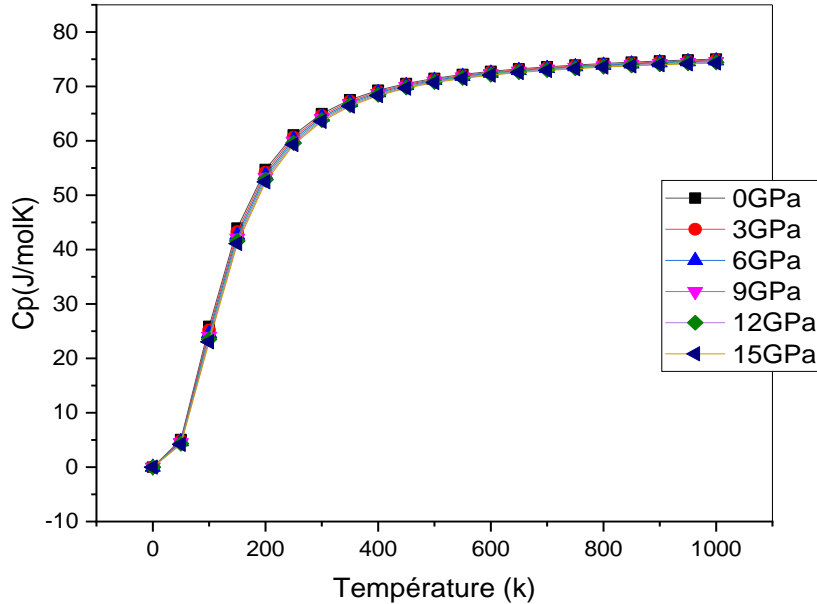


Figure 12. La variation de capacité calorifique à pression constante en fonction de la température à des différentes pressions.

III.3.8 Coefficient de dilatation thermique (α)

Le coefficient d'expansion thermique ou de dilatation thermique d'un solide notée α est l'aptitude d'un matériau soumis à une variation de température à se dilater ou à se contracter (amplitude des vibrations atomiques de la structure) ou la tendance de la matière à changer de volume avec une température variable. Plus le coefficient de dilatation est faible, moins le matériau se déformera.

La variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température pour FeVGe est schématisée sur la figure. Cette figure affiche un comportement identique pour le coefficient d'expansion thermique en fonction de la température. Le coefficient d'expansion thermique augmente plus rapidement avec la température à pression nulle, tandis que le taux de leur croissance avec la température décroît considérablement quand la pression augmente comme la montre clairement la figure précitée. À haute pression et haute température, α converge vers une valeur constante. En outre, il peut être remarqué à partir de la figure (13) qu'à une pression donnée, α augmente très rapidement en fonction de la

température entre 0 et 300 K. Par contre au-delà de 300 K, la variation de l'expansion thermique en température s'approche graduellement de la variation linéaire et le taux de leur croissance devient modéré, ce qui signifie que la dépendance en température pour α est faible à haute température. À 300 K et 0 GPa, l'expansion thermique prend la valeur $1.377644 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$

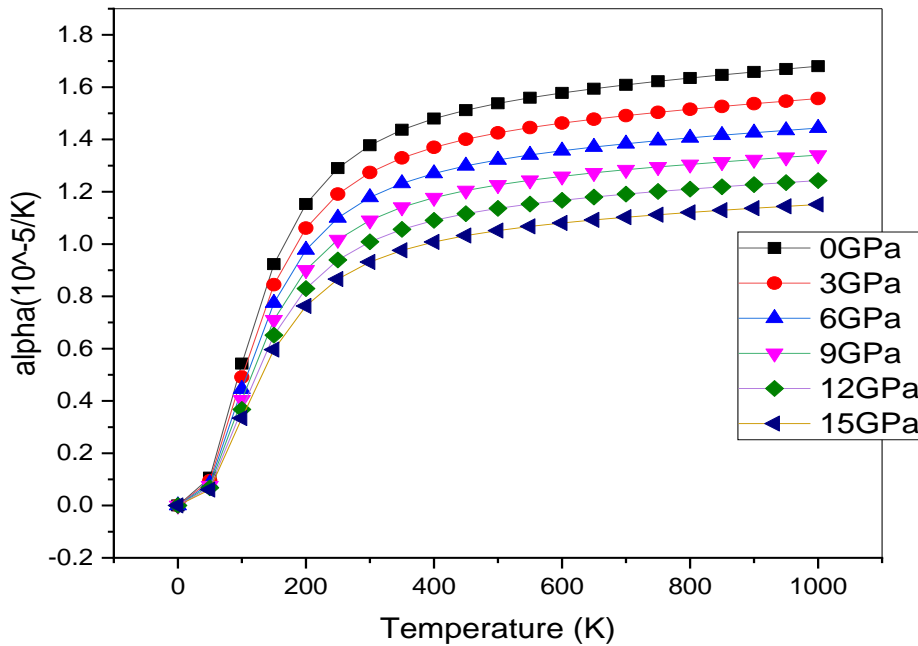


Figure 13. La variation du coefficient d'expansion thermique en fonction de la température à des différentes pressions.

III.3.9 Le paramètre de Grüneisen (γ)

Le paramètre de Grüneisen, ainsi nommé d'après le physicien allemand et noté en général gamma (lettre grecque gamma), est un paramètre sans dimension décrivant la relation entre une variation de fréquence d'un mode de vibration d'un réseau cristallin (phonon) et une variation de volume. D'après la figure (14), le paramètre de Grüneisen augmente quasi-linéairement avec la hausse de la température. L'influence de la température sur γ élémentaire de FeVGe est quasi-linéaire, les courbes commencent avec une pente nulle, puis elle augmente assez fortement jusqu'à 1000K. Au-dessus de 600K la variation de la température passe à un régime linéaire. A (0K et 0GPa), la valeur calculée γ pour FeVGe est de

0.9232613. Ces valeurs induit à des faibles conductivités thermiques ce qui est intéressant pour le calcul des propriétés thermoélectriques.

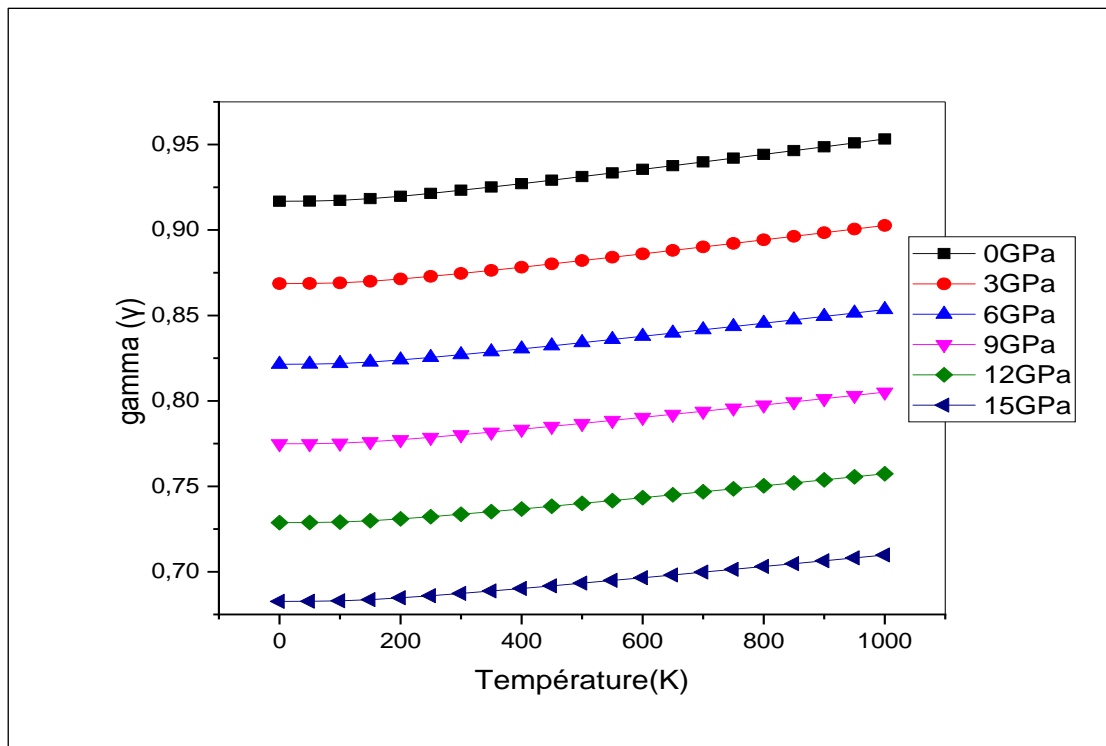


Figure 14. La variation du paramètre de Grüneisen en fonction de la température à différentes pressions.

III.4 Propriétés thermoélectriques

L'intérêt pour les matériaux thermoélectriques augmente dans en raison de leur capacité à convertir l'énergie thermique en électricité ou à fournir un refroidissement directement à partir de l'électricité [23,24]. En raison de leurs capacités de production d'énergie, diélectriques et de refroidissement, l'efficacité des matériaux est très demandée dans la conversion thermoélectrique. Les propriétés de transport des composés FeVGe ont été calculées à 500 000 k points à l'aide du code BoltzTrap [25]. Cette partie du travail est consacrée à l'étude des différents coefficients de transport tel que la conductivité thermique, la conductivité électrique, coefficient de Seebeck et facteur de mérite de composé dans les états de spin majoritaire et de spin minoritaire.

III.4.1 Conductivité électrique (σ/τ)

La conductivité électrique σ/τ est une propriété fondamentale des matériaux. Elle caractérise la capacité d'un matériau à permettre la libre circulation des charges électriques et

donc le passage du courant électrique. Pour un bon appareil thermoélectrique, le matériau ne doit pas être conducteur.

La conductivité du FeVGe en fonction de la température est représentée sur la Figure (15). Nous remarquons que la conductivité calculée pour l'état de spin majoritaire (up) varie très peu avec la température dans l'intervalle du (50 au 1200 K). Pour l'état de spin minoritaire (down), une très forte augmentation de la conductivité est enregistrée. La valeur de la conductivité à la température (300 K) est de $8.68 \times 10^{18} \text{ S.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

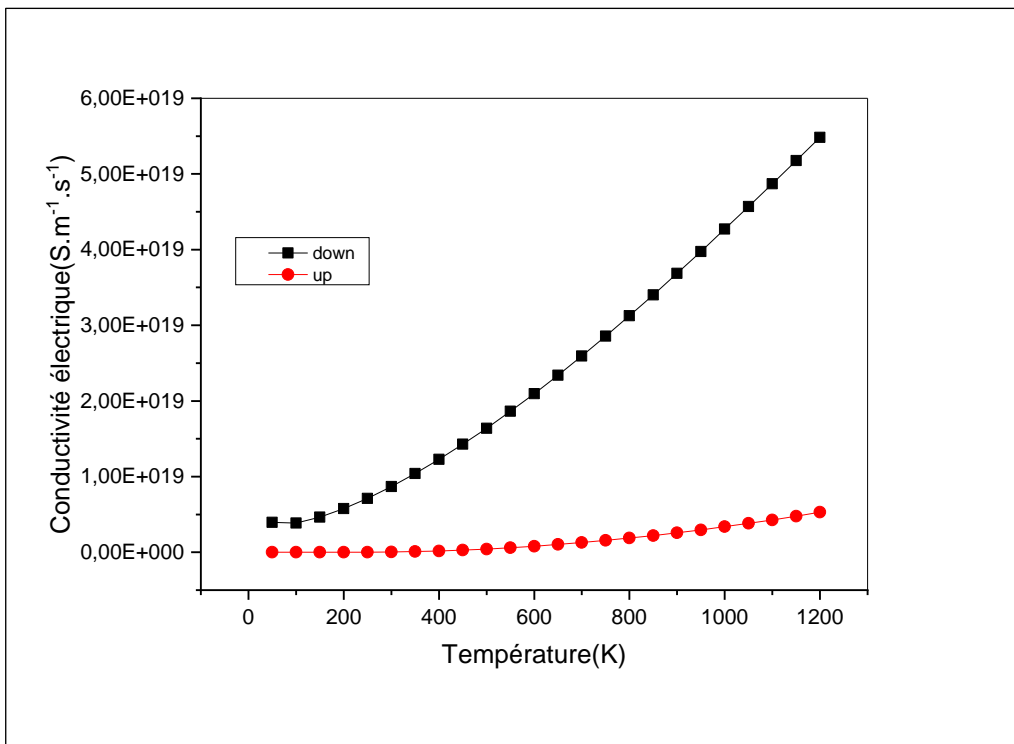


Figure 15. Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température.

III.4.2 Coefficient de Seebeck (S)

La caractérisation des propriétés thermoélectriques est réalisée par le calcul du coefficient Seebeck (S), qui reste un test sensible de la structure électronique des matériaux proches du niveau de Fermi. La figure (16) montre l'évolution de ce coefficient en fonction de la température. Les coefficients spins up et down du demi-Heusler FeVGe sont négatifs. À 0GPa et 300K, les coefficients Seebeck de spin ascendant et de spin descendant sont respectivement de $-5.47 \times 10^{-5} \text{ V.K}^{-1}$ et $1.21 \cdot 10^{-4} \text{ V.k}^{-1}$. Le signe positive du coefficient de Seebeck dans le spin down suggère une conduction du matériau est faite par des trous et par

conséquent ce matériau est de type p. En revanche, le signe négatif dans le spin up relève que la conduction a été faite par des porteurs de charge négatifs (les électrons), d'où ce matériau est de type n.

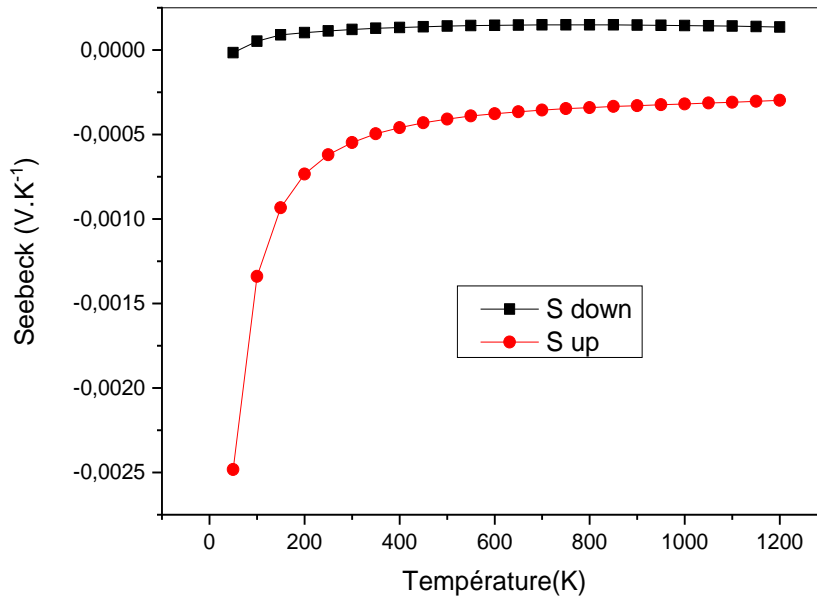


Figure 16. Evolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température.

III.4.3.La conductivité thermique

La conductivité thermique est la somme de la conductivité thermique du réseau K_l et la conductivité thermique électronique K_e ,

Telles que : $K=K_e+K_l$ (III.13)

D'après les figures (17) et (18), on obtient que les valeurs de conductivités thermique électronique est très supérieurs à la conductivité thermique du réseau K_l , par conséquent le K_l est négligeable et il n'est pas inclut dans le calcul de ZT.

III.4.3.1. La conductivité thermique de réseau K_l

La conductivité thermique du réseau d'un matériau est une grandeur physique qui caractérise sa capacité à diffuser de la chaleur dans un milieu sans déplacement macroscopique de matière. C'est le rapport entre l'énergie thermique (chaleur) transférée par unité de temps (donc uniforme avec la puissance, mesurée en watts) et le gradient de surface à température. La conductivité thermique intrinsèque du réseau à partir des propriétés thermodynamiques du matériau en utilisant le modèle de Slack, donné par l'équation suivante [26]:

$$k_l = A \frac{\bar{M} \theta_D^3 \delta}{\gamma^2 n^{2/3} T} \quad (III. 14)$$

Où: \bar{M} , θ_D , δ , et n sont la masse atomique moyenne, la température de Debye, le volume par atome, le nombre d'atomes dans la cellule unitaire et le paramètre de Grüneisen, respectivement. Le paramètre A est calculé à l'aide de l'équation suivante, donnée par Julian [27]:

$$A = \frac{2.43 \times 10^{-8}}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}} \quad (III. 15)$$

Selon la figure(17), nous remarquons que la valeur de conductivité thermique du réseau diminue avec l'augmentation de la température.

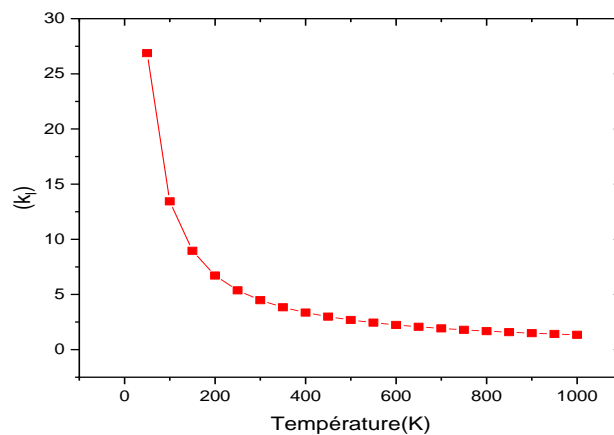


Figure 17. Evolution du coefficient de la conductivité thermique du réseau en fonction de la température.

III.4.3.2 Conductivité électronique K_e

La figure (18) montre l'évolution de la conductivité électronique en fonction de la température. Lorsque la température augmente, on remarque que la conductivité électronique augmente selon une courbe quasi-linéaire. Les valeurs de conductivité thermique à 300 K correspondent à $1.72 \cdot 10^{14} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $4.32 \cdot 10^{12} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les deux spins down et up, respectivement.

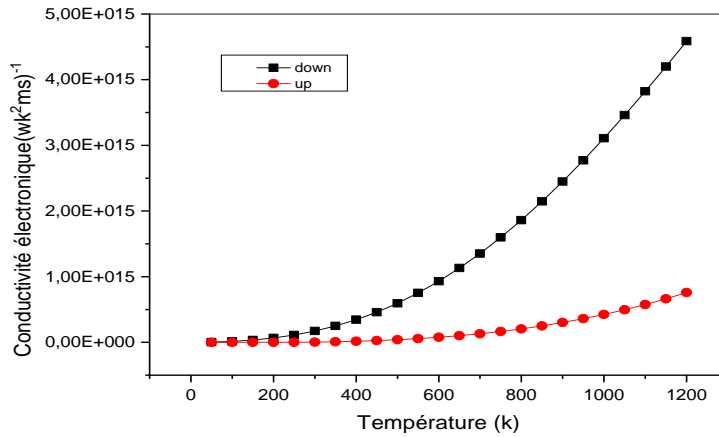


Figure 18. Evolution du coefficient de la conductivité électronique en fonction de la température.

III.4.4. facteur de mérite ZT

L'efficacité d'un matériau thermoélectrique augmente avec son facteur de mérite ZT calculé par l'expression (I.1). Plus le facteur de mérite est élevé plus le matériau est un candidat promoteur pour des applications thermoélectriques.

Afin de quantifier l'efficacité thermoélectrique du composé étudié dans ce travail, nous avons calculé l'évolution du facteur de mérite sur la plage de température de 50 à 1200 K. Pour les spins majoritaires (up) et minoritaires (down), le facteur de mérite ZT est illustré sur la Figure (19). Pour les états de spin minoritaires, les valeurs ZT du composé FeVGe augmentent légèrement avec la température. Le ZT a une valeur de 0,22 à 300 K, ce qui est très faible en raison de sa conductivité thermique élevée. En revanche, pour l'état majoritaire (up), les valeurs de ZT sont proches de l'unité de [50 à 150k] de l'ordre de 0.998. Pour des T supérieur à 150K la valeur de ZT diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à 0.744 pour T=1200K. A température ambiante ZT égale à 0.949, ce qui confirme que ce matériau est un bon candidat pour des applications thermoélectriques.

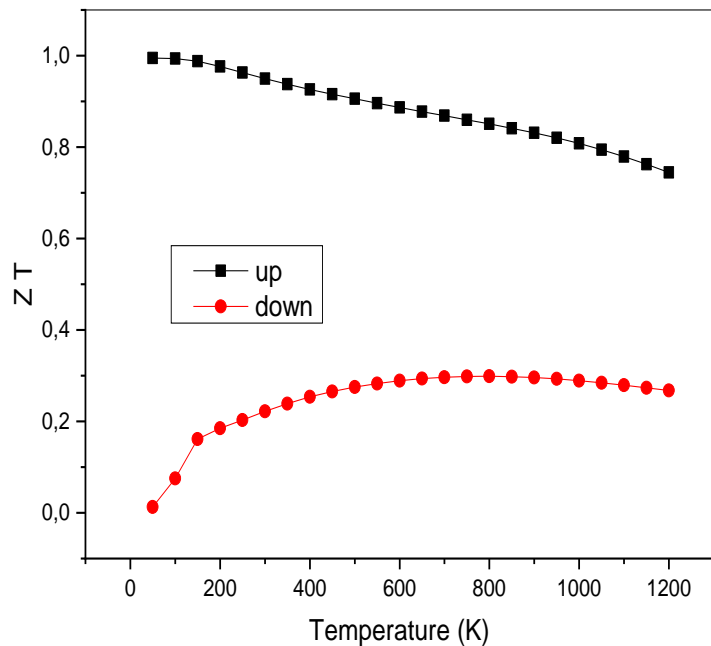


Figure 19. Evolution du facteur de mérite en fonction de la température.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés thermodynamiques et thermoélectriques du demi-Heusler FeVGe, grâce à son intérêt technique et industriel.

Les résultats thermodynamique de composés FeVGe montrent que les résultats de C_v prouvent que notre composé est très bon matériau pour le stockage de chaleur, le coefficient de dilatation thermique à ($P=0\text{GPa}$ et $T=300\text{K}$) est de $1.37 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ et la valeur calculée du paramètre de Gruneisen pour le FeVGe à une température et pression nulle est de 0.92, ces valeur induit à des faible conductivités thermique ce qui est intéressant pour le calcul des propriétés thermoélectriques.

Les résultats thermoélectrique révèlent que l'alliage demi Heusler FeVGe est un bon candidat car le ZT est proche de 1.

Références bibliographique

- [1] F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, NewYork ,(1999).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” Phys. Rev., vol. 136, no.3B, pp. B864–B871, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864,(1964).
- [3] P. Blaha et al., WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Techn. Universitat,(2019).
- [4] J. P. Perdew, “Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward,” Phys. B Condens. Matter, vol. 172, no. 1, pp. 1–6, ,doi: 10.1016/0921-4526(91)90409-8,(1991).
- [5] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña, “Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation,” Comput. Phys. Commun., vol. 182, no. 10, pp. 2232–2248, doi:10.1016/j.cpc.2011.05.009,(2011).
- [6] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, “BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities,” Comput. Phys. Commun., vol. 175, no. 1, pp. 67–71, doi:10.1016/j.cpc.2006.03.007,(2006).
- [7] T. Fang, S. Zheng, H. Chen, H. Cheng, L. Wang, et P. Zhang, RSC Adv 6 10507, (2016).
- [8] M. Matougui et al, Chinese Journal of Physics 57 195 ,(2019).
- [9] R.B. Behrametal. Materials Science in SemiconductorProcessing. 41, 297–303, (2016).
- [10] A. SEKKAL, Thèse de doctorat « *Etude ab initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques à base de terre rare* », université de TELEMEN, (2014).
- [11] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, Physica B 403 2851–2855 ,(2008).
- [12] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 158 57–72 ,(2004).
- [13] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, Journal of Molecular Structure (Theochem) 368 245,(1996).
- [14] M.A.Blanco, PhD Thesis «*The Quantum Theory of Atoms in Molecules*», Universidad de Oviedo, (1997).
- [15] R. Terki, thèse de de doctorat «*Simulation du comportement des barrières thermiques déposées par projection thermique* », Université de Technologie de Belfort-Montbéliard école Doctorale Sciences pour l’Ingénieur Microtechnique, (2005).

- [16] M.A. Blanco, A.M. Pendàs, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* 368 245–255 ,(1996).
- [17] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A.M. Pendàs, *Phys. Rev. B* 66 144112 ,(2002).
- [18] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Marin Pendàs, *J. Phys. Chem.* 102 1595–1601 ,(1998).
- [19] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, *Physica B* 4032851–2855 (2008).
- [20] A. Einstein, *Ann. Phys.* 22, 180–190 ,(1907).
- [21] P. Debye, *Ann. Phys.* 39, 789–839,(1912).
- [22] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10, 395–413,(1819).
- [23] X.J.Tan, W.Liu, H.J.Liu, J.Shi, X.F.Tang, C.Uher: *Phys. Rev. B.* 85, 205 ,(2012).
- [24] Y.Pei, H.Wang, G.J.Snyder: *Adv. Mater.* 24, 6125 ,(2012).
- [25] G.K.Madsen, D.J.Singh, *Boltztrap: Comput. Phys. Commun.*175(1), 67–71 ,(2006).
- [26] T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics.* Courier Corporation, (1986).
- [27] T. Morelli and G. A. Slack, “High Lattice Thermal Conductivity Solids,” in *High Thermal Conductivity Materials*, S. L. Shindé and J. S. Goela, Eds. New York, NY: Springer, pp. 37–68. doi: 10.1007/0-387-25100-6_2,(2006).

Conclusion générale

Ce mémoire avait pour ambition d'effectuer une série de calcul basé sur la théorie de fonctionnelle de la densité, implémentée dans le code de calcul Wien2k sur un nouveau matériau innovants d'alliage semi heusler FeVGe afin de mettre en évidence leurs propriétés thermodynamique et thermoélectriques.

Les principaux résultats sont résumés comme suit :

Les propriétés thermodynamiques du composé étudié sont déterminées en appliquant l'instrument quasi-harmonique de Debye à des différentes pressions et températures, les résultats thermodynamiques révèlent que :

- ❖ L'effet de la pression sur le module de compressibilité (B) est plus important à celui de température.
- ❖ Les résultats obtenus pour le Cv prouvent que notre composé est très bon matériau pour le stockage de chaleur.
- ❖ Le coefficient de dilatation thermique à (P=0GPa et T=300K) est de $1.37 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.
- ❖ La valeur du paramètre de Gruneisem pour FeVGe à (P=0GPa et T=0K) est de 0.92. Ces valeurs induit à des faibles conductivités thermiques ce qui est intéressant pour le calcul des propriétés thermoélectrique.

Les paramètres thermoélectriques sont étudiés à l'aide des équations de transport de Bolt Ztrap. Les résultats obtenus montrent que :

- ❖ La conductivité électrique calculer pour l'état (up) varie très peu avec la température, par contre pour l'état minoritaire (down) une très forte augmentation ; ce lié au comportement métallique de FeVGe dans le spin down.
- ❖ Le signe négatif de Seebeck dans les spins up relève que ce matériau est de type n.
- ❖ La valeur de la conductivité thermique du réseau K_l est négligeable par rapport au valeur de la conductivité électronique thermique K_e .
- ❖ La valeur de ZT calculer est proche de 1, ceci signifie que le composé FeVGe est un bon candidat.

Nos calculs démontrent que notre composé FeVGe est un candidat potentiel dans le domaine thermoélectrique, et pour être utiliser comme une énergie propre, les futurs travaux de la thermoélectricité visent à améliorer l'efficacité, la durabilité et la rentabilité

de cette technologie pour qu'elle puisse devenir une alternative énergétique viable et compétitive.

En perspectives, on envisage de développer ce travail en :

- Etudier l'effet de la pression sur les propriétés thermoélectrique sur notre composé FeVGe ;
- Etudier d'autres propriétés tels que les pro-optique ;
- Etudier l'effet du dopage sur les propriétés thermoélectriques de notre composé ;
- Etudier d'autres types d'alliage Heusler, tels que : les Heusler complet, Heusler inverse ou quaternaire.