



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHESCIENTIFIQUE



جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم

Université Abdel Hamid Ben Badis-Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

N°d'ordre:M2...../GPM/2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière: Génie des procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

**Modélisation des propriétés structurales, thermoélectriques du
matériau de type Half Heusler**

Présenté par:

Bendahmane Rania

Soutenu le 25/06/2024 devant le jury compose de:

Président :	Benothmane Saadiya	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	Yamina Sefir	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Mehtougui Nabila	MCA	Université de Mostaganem

Remerciements

Ce mémoire de Master a été réalisé au laboratoire « Technologie et propriétés des solides » (TPS), Département de Génie des procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Nous exprimons toute notre gratitude et notre profonde reconnaissance à notre encadrante M^{me} **Mehtougui Nabila**, Maître de conférences à l'université de Mostaganem. Nous sommes particulièrement honorés par la présence de madame **Benotmane Saadiya**, Maître de conférences à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui a bien accepté de présider ce jury de mémoire. Nos vifs remerciements s'adressent à M^{me} **Sefir Yamina**, Maître de conférences à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour avoir bien voulu faire partie du jury et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Dédicaces

Louange à Allah le tout puissant, qui m'a donné la volonté, la force, et m'a éclairé le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir. Je dédie ce travail :

- ❖ **À mes parents**, qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans mes études, et à qui je dois ma réussite.

- ❖ **À mes chères sœurs, Nour-hane, Safia, Aya et Assil** qui ont été présents à mes côtés tout au long de mon parcours, et qui m'ont apporté leur amour et leur confiance.

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, je leur adresse ma plus profonde gratitude.

Résumé :

Cette étude est une analyse prédictive menée à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), implémentée dans le code wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif principal est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de nouveaux composés demi-Heusler de formule NiZrC. Le potentiel d'échange-corrélation est traité en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). En plus des valeurs négatives de l'énergie de formation assurant la stabilité chimique, ce matériau présente un caractère semi-conducteur avec un gap direct de 0,18 eV, ce qui permet à ce composé d'avoir une valeur cruciale du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température jusqu'à 1200 K. Principalement, une bonne performance thermoélectrique nécessite un coefficient Seebeck élevé, une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique électronique. Ces caractéristiques font de ce composé un candidat prometteur pour les applications thermoélectriques.

Mot clé : half-Heusler, DFT, FP-LAPW, Wien2k (GGA).

Abstract

This study is a predictive analysis conducted using the full-potential linearized augmented-plane-wave (FP-LAPW) method, implemented in the wien2k code within the density functional theory (DFT) framework. The primary goal is to investigate the structural, electronic, thermoelectric properties of new half-Heusler compounds with the formula NiZrC. The exchange-correlation potential is treated using the Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation (GGA-PBE). In addition to the negative value of the formation energy ensuring the chemical stability, this materials have a semi-conductor character with 0.18eV direct bandgap. which helps this compound to have a crucial figure of merit (ZT) value that is a function of temperature up to 1200K. Mainly, good thermoelectric performance requires a high Seebeck coefficient, high electrical conductivity, and low electronic thermal conductivity. Making these compounds promising candidates for thermoelectric applications

Key words: half-Heusler, DFT, FP-LAPW, Wien2k.

المخلص :

من أجل فهم المركبات مقلوب الهوسلر، قمنا بهذا العمل الذي ناقشنا فيه الخصائص الهيكلية والإلكترونية المرنة والكهرو حرارية من خلال إرفاقها بالرسوم التوضيحية التي نحصل عليها من خلال استخدام طريقة الموجات المستوية المعززة لإمكانية (FP-LAPW) التبادل والارتباط استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA) للمركب NiZrC تضمن الاستقرار الكيميائي، فإن هذا المركب يظهر خصائص شبه موصلة بفجوة مباشرة تبلغ 0.18 إلكترون فولط، مما يسمح لهذا المركب بأن يكون له قيمة حاسمة لعامل الجدارة (ZT) كدالة لدرجة الحرارة تصل إلى 1200 كلفن. بشكل أساسي، تتطلب الأداء الجيد للحرارة الكهربائية معامل سيبك عالي، توصيل كهربائي عالي، وتوصيل حراري إلكتروني منخفض . هذه الخصائص تجعل هذا المركب مرشحاً واعدًا للتطبيقات الحرارية الكهربائية.

الكلمات المفتاحية : نصف الهوسلر، DFT، FP-LAPW، Wien2k

Sommaire

Remerciements	I
Dédicaces.....	II
Résumé	III
Sommaire.....	IV
Liste des Figures	VII
Liste des Tableaux	VIII
Introduction Générale	1
Bibliographie	3

Chapitre I: L'Alliage Heusler

I.1 Alliage Heusler	5
I.2 Classes des alliages Heusler	6
I.3 Structure cristalline.....	7
I.3.1 Demi-Heusler.....	7
I.3.2 Heusler complet (FULL Heusler).....	9
I.3.3 Les Heusler inverse « Inverse Heusler »	10
I.3.4 Alliages Heusler quaternaires	11
I.4 Spintronique	12
I.4.1 Magnéto-résistance géante (MRG).....	12
I.4.2 Magnéto-résistance tunnel (MRT).....	13
I.5 Thermoélectricité.....	13
I.5.1 Applications de la thermoélectricité	14
I.5.2 Effet Seebeck.....	15
I.5.3 Effet Peltier.....	17
I.5.4 Effet Thomson	17
I.6 Conversion thermoélectrique	18
I.6.1 Rendement de conversion.....	20
I.7 Propriétés de transport des matériaux thermoélectriques.....	21
I.7.1 Coefficient de Seebeck	22
I.7.2 Conductivité électrique.....	23
Bibliographie	25

Chapitre II: Méthode du calcul

II.1 Introduction	28
II.2 L'équation de Schrödinger.....	28
II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	29
II.4 Approximation de Hartree-Fock	29
II.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	30
II.6 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	30
II.7 Approche de Kohn et Sham	31
II.8 Fonction d'échange-corrélation	32
II.8.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	33
II.8.2 Approximation du Gradient généralisé (GGA).....	33
II.9 Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	35
II.9.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	35
II.9.2 Principe de la méthode LAPW	36
II.9.3 La Méthode LAPW+LO.....	37
II.9.4 La méthode L/APW+lo	38
II.9.5 Concept de la méthode FP-LAPW	38
II.10 Le code Wien2k	39
II.10.1 L'initialisation	40
II.10.2 Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant)	40
II.10.3 Calcul des propriétés	41
II.11 Conclusion	44
Bibliographie	45

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.1 Introduction	47
III.2 Détail de Calcul	47
III.3 Propriétés structurales.....	48
III.4 Propriétés électroniques.....	50
II.4.1 Structure de bandes	50
III.5 Propriétés thermoélectriques	53
III.5.1 Coefficient de Seebeck	54
III.5.2 Conductivité électrique	55
III.5.3 Conductivité thermique (K/τ)	55
III.5.4 Facteur de mérite (ZT).....	56

Bibliographie	57
Conclusion Générale.....	59

Listes des figures

N° Figure	Désignations	page
I.1	Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau	05
I.2	Structure cristalline demi-Heusler XYZ (a) et d'alliage Heusler X_2YZ (b)	07
I.3	(a) Structure du sel gemme, (b) structure de la blende de zinc et leurs relations avec la structure Half-Heusler (c) et avec la structure Heusler	08
I.4	(a) Structure CsCl et (b) la structure Heusler qui est décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre visible la superstructure CsCl	10
I.5	(a) La structure de Heusler inverse $CuHg_2Ti$ et (b) la version quaternaire $LiMgPdSn$	11
I.6	Schéma descriptif de la Magnétorésistance géante	12
I.7	Schéma descriptif de la Magnétorésistance tunnel	13
I.8	Schéma illustrant une montre Thermique	14
I.9	Conception d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule	14
I.10	Sonde spatiale Pioneer à radio-isotope	15
I.11	Refroidissement à base de modules thermoélectriques : glaciers	15
I.12	(a) Instrument utilisé par Seebeck pour observer la déviation de l'aiguille d'une boussole due à un courant thermoélectrique [3]. (b) Schéma de principe de l'effet Seebeck	16
I.13	Schéma de principe de l'effet Peltier	17
I.14	Thermocouples exploitant l'effet Seebeck (a) pour la génération d'électricité et l'effet Peltier (b) pour la réfrigération	19
I.15	Schéma d'un module thermoélectrique	19
II.1	diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité	36
II.2	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	37
II.3	Le code Wien2k	40
II.4	Organisation des modules du logiciel Wien2k	44
III.1	Variation de l'énergie totale du composé NiZrC en fonction du volume	50
III.2	Structure de bandes pour NiZrC	51
III.3	Seebeck coefficient (a), conductivité électrique (b), conductivité thermique (c) et le facteur de mérite ZT (d) en fonction de la température du composé NiZrC half-Heusler	54

Liste des tableaux

N° Tableau	Désignations	page
I.1	Occupations des sites inéquivalentes au sein de la structure de type C1b. Atomes sur Wyckoff les positions 4a et 4c forment un sous-réseau de tuteur ZnS ; les atomes sur 4b occupent les trous octaédriques	09
I.2	Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire Heusler	12
III.1	configurations possibles du composé Ni ZrC	48
III.2	Le paramètre de réseau a (Å), le module de compressibilité B (Gpa), sa première dérivée de pression B' , le volume V_0 (Å ³) et l'énergie de formation ΔH (eV)	49
III.3	Calcul des constantes élastiques C_{ij} (GPa), modules de compressibilité B (GPa), module de Young E (GPa), le module de cisaillement G (GPa), coefficient de Poisson ν du composé half Heusler	52

Introduction générale

Introduction générale

La physique du solide a accompli de nombreux succès dans la modélisation et la prédiction des propriétés des matériaux, en particulier en ce qui concerne leurs propriétés électroniques et optiques. Cependant, le développement des matériaux a considérablement avancé au cours du dernier siècle, depuis que les scientifiques ont découvert le lien entre la structure élémentaire de la matière et ses propriétés. Grâce à la science des matériaux, il est désormais possible de modéliser des milliers de matériaux possédant des caractéristiques spécifiques répondant aux besoins d'une industrie en pleine expansion.

Les alliages Half Heusler ne cessent de démontrer leur grand intérêt technologique depuis la découverte des composés Half Heusler par l'ingénieur allemand Heusler en 1903 [1]. Les domaines d'application les plus courants de ces matériaux sont : le magnétisme [2], la piézoélectricité [3], et la spintronique [4]. Ils représentent également des perspectives intéressantes pour des matériaux thermoélectriques écologiques et à faible coût [5]. Ces dernières années, de nombreuses études sur les matériaux thermoélectriques ont révélé leur grand potentiel pour la conversion de la chaleur en énergie électrique [6]. Un bon matériau thermoélectrique (TE) est de préférence un semi-conducteur à faible bande interdite avec une haute mobilité des porteurs et une faible conductivité thermique [7]. En termes de quantités physiques mesurables, une valeur de ZT égale à une unité ou plus est significative. Augmenter la valeur de ZT est d'une grande importance technologique. Les matériaux Half-Heusler, avec 18 et 8 électrons de valence, ont été étudiés et développés pour diverses applications thermoélectriques. La plupart d'entre eux devraient fonctionner efficacement à des températures élevées (supérieures à 900 K). Récemment, les auteurs de la référence [8] ont découvert que les matériaux Half-Heusler présentent d'excellentes propriétés thermoélectriques [9,10].

L'objectif de ce travail est de fournir un rapport d'investigation DFT sur les propriétés de stabilité, électroniques, élastique et thermoélectrique des nouveaux Half-Heusler afin de déterminer leurs applications technologiques.

Le manuscrit est structuré en trois chapitres

Ce mémoire est structuré comme suit :

- ❖ Le premier chapitre présente des généralités sur les Heusler et leur domaine d'application.
- ❖ Le deuxième chapitre est destiné à l'étude des méthodes de calculs dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et aux différentes approximations introduites au fur et à mesure, où on s'intéresse à l'approximation du gradient généralisé (GGA) sous le contexte de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).
- ❖ Le troisième chapitre représente les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectriques du matériau demi Heusler étudié NiZrC.

Le troisième chapitre représente les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectriques du matériau demi Heusler étudié NiZrC.

Bibliographie

- [1] F. Heusler, Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903) 219.
- [2] M. Safavi, M. Moradi, M. Rostami, J. Supercond. Nov. Magnetism 30 (2017) 989.
- [3] D.P. Rai, Sandeep, A. Shankar, Abeer E. Aly, P.K. Patra, R.K. Thapa, J. Phys.: Conf. Ser. 765 (2016), 012005.
- [4] D.P. Rai, A. Shankar Sandeep, M.P. Ghimire, R. Khenata, R.K. Thapa, RSC Adv. 5 (2015), 95353.
- [5] G. Rogl, A. Grytsiv, M. Gürth, A. Tavassoli, C. Ebner, A. Wünschek, S. Puchegger, V. Soprunyuk, W. Schranz, E. Bauer, H. Müller, M. Zehetbauer, P. Rogl, Acta Mater. 107 (2016) 178.
- [6] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, Nat. Mater. 7 (2008) 105.
- [7] A.H. Reshak, RSC Adv. 6 (2016), 98197.
- [8] S. Guo, T. Jia, Y. Zhang, J. Phys. Chem. C 123 (2019), 18824.
- [9] F.G. Aliev, N.B. Brandt, V.V. Moshchalkov, V.V. Kozyrkov, R.V. Skolozdra, A. I. Belogorokhov, Z. Phys. B: Condens. Matter 75 (1989) 167.
- [10] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolng, E. Bucher, J. Phys. Condens. Matter 11 (1999)1697.

Chapitre I :

L'Alliages Heusler

I-Alliages Heusler:

➤ Généralités sur les alliages Heusler

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages d'Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [1]. Le terme alliage d'Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [2]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Ils se divisent en deux groupes : les semi-Heusler avec une formule chimique XYZ et les alliages Heusler complets avec une composition X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V. D'autre terme les Heusler sont des composés ternaires qui se divisent en deux grandes familles : les « Half-Heusler », dont la formule générale est XYZ et les « Full-Heusler » dont la formule générale s'écrit X_2YZ . Ces alliages font partie d'une grande famille de compositions différentes possibles

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		

Figure I.1: Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau.

I.2-Classes des alliages Heusler :

- **Alliages semi-Heusler :**

En général, les matériaux Half-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués d'une partie covalente et d'une partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme son homologue anionique. La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant du tri des éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou aléatoirement, et ainsi, les trois permutations possibles peuvent être trouvées. Dans cet article, nous nous en tiendrons à un ordre reflétant l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut s'agir d'un élément du groupe principal, d'un métal de transition ou d'un élément de terre rare. L'élément le plus électronégatif, à la fin, est un élément du groupe principal de la seconde moitié du tableau périodique, par ex. Li AlSi, Zr NiSn, Lu AuSn [3], [4], [5]. Il convient de noter que l'occupation du réseau ne peut pas être directement dérivée de cette nomenclature et qu'il faut veiller à attribuer correctement les paramètres atomiques (voir la section 3 pour plus de détails). Les modèles théoriques utilisent souvent de mauvaises positions de réseau, ce qui conduit à des résultats et à des prédictions erronés.

- **Heusler complet (full Heusler):**

Dans le passé, les composés de Heusler étaient souvent considérés comme des alliages intermétalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur ordre atomique caractéristique. Les composés ternaires de Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé par un élément de terre rare ou un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à la fin, par ex. Co_2MnSi , Fe_2VAl [6], [7]. Les exceptions sont les composés dans lesquels un élément peut définitivement être défini comme étant le plus électropositif, par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb . Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature IUPAC.

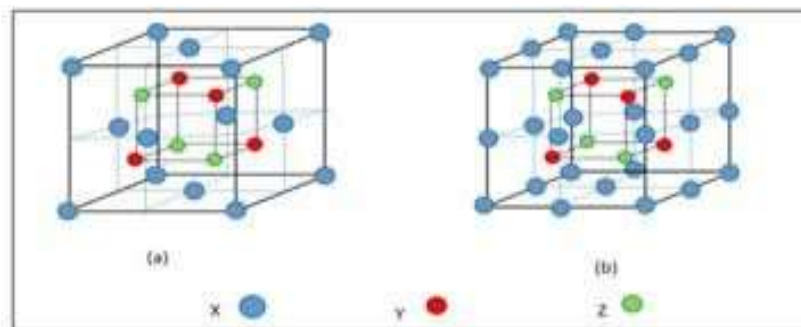


Figure I.2: Structure cristalline demi-Heusler XYZ (a) et d'alliage Heusler X₂YZ (b).

I.3-Structure cristalline:

Il existe deux familles distinctes de composés Heusler : l'une de composition 1:1:1 et l'autre de stœchiométrie 2:1:1.

I.3.1-Demi-Heusler :

Les composés de la première famille répondent à la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non centrosymétrique (groupe spatial n° 216, $F43m$, C1b) qui est une variante ordonnée ternaire de la structure CaF₂ et peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS en remplissant les sites du réseau octaédrique (Fig. 2). Une caractéristique de ce type de structure Half-Heusler sont trois sous-réseaux CFC interpénétrés, chacun étant occupé par les atomes X, Y et Z [8]. Les positions Wyckoff occupées correspondantes sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), En principe, trois arrangements atomiques inéquivalents sont possibles au sein de ce type de structure, comme résumé dans le tableau 1.

De manière générale, la structure Half-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques sont occupés (4b). Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il convient de mentionner que les atomes en position 4a et 4b ont construit un sous-réseau de type NaCl, c'est-à-dire que leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments. Généralement, un ordre atomique selon deux types I et II (voir tableau 1) est fréquemment observé. Dans MgAgAs, Ag et As anioniques forment le sous-réseau covalent ZnS, tandis que Mg et Ag construisent le

réseau de type NaCl [9]. Par conséquent, As est huit fois coordonné par les cations monovalents et divalents. Même si MgAgAs est le prototype attribué à tous les composés Half-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en réalité selon un ordre atomique différent de celui de la plupart des autres composés Half-Heusler [10]. Dans ce cas, une situation particulière se présente : le prototype attribué lui-même est une exception ! MgCuSb est un exemple qui représente correctement l'arrangement atomique dans la plupart des matériaux Half-Heusler [11] ; ici, le Cu et le Sb anionique forment le sous-réseau ZnS, et le Mg électropositif et le Sb électro-négatif occupent le sous-réseau ionique de type NaCl. Ainsi, Cu est coordonné par quatre atomes de Mg et quatre atomes de Sb sous la forme d'un cube idéal.

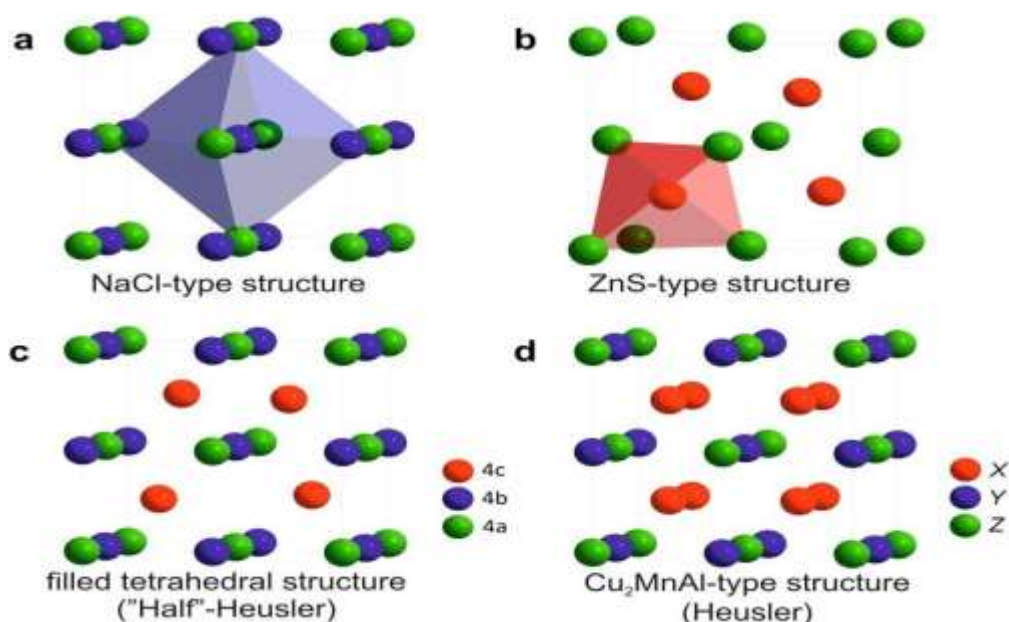


Figure I.3: (a) Structure du sel gemme, (b) structure de la blende de zinc et leurs relations avec la structure Half-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

Tableau 1: Occupations des sites inéquivalentes au sein de la structure de type C1b. Atomes sur Wyckoff les positions 4a et 4c forment un sous-réseau de type ZnS ; les atomes sur 4b occupent les trous octaédriques.

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

I.3.2-Heusler complet (FULL Heusler):

Les composés de Heusler X₂YZ cristallisent dans le groupe spatial cubique *Fm3m*

(groupe spatial n°225) avec Cu₂MnAl (L21) comme prototype [12], [13]. Les atomes X occupent la position Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et Z sont situés en 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Semblable aux matériaux Half-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux CFC interpénétrés, dont deux sont également occupés par X. Un réseau de type sel gemme est formé par l'élément le moins et le plus électropositif (Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments sont coordonnés de manière octaédrique. D'autre part, tous les trous tétraédriques sont remplis par X. Cette structure peut également être comprise comme un sous-réseau de type blende de zinc, construit par un X et Z, le second X occupe les trous tétraédriques restants, tandis que Y est situé dans les trous octaédriques. Ces relations sont illustrées sur la figure 2. Dans la littérature, les composés de Heusler sont souvent décrits par une superstructure de type CsCl. Ceci est raisonnable sous l'hypothèse d'un désordre sur les sites Y et Z et si les bords de la cellule unitaire de la cellule de Heusler sont décalés de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport au *Fm3m* cellule. La combinaison des deux réseaux fcc du site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui donne lieu à une superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métalliques mais n'affecte heureusement pas les propriétés de manière significative. La cellule de Heusler décalée, ainsi que la structure CsCl, sont représentées sur la figure 3. Cette description fournit une compréhension intuitive d'une règle de conception : la combinaison de deux alliages binaires cristallisant dans la structure de type CsCl conduit à la formation de Heusler composés [14].

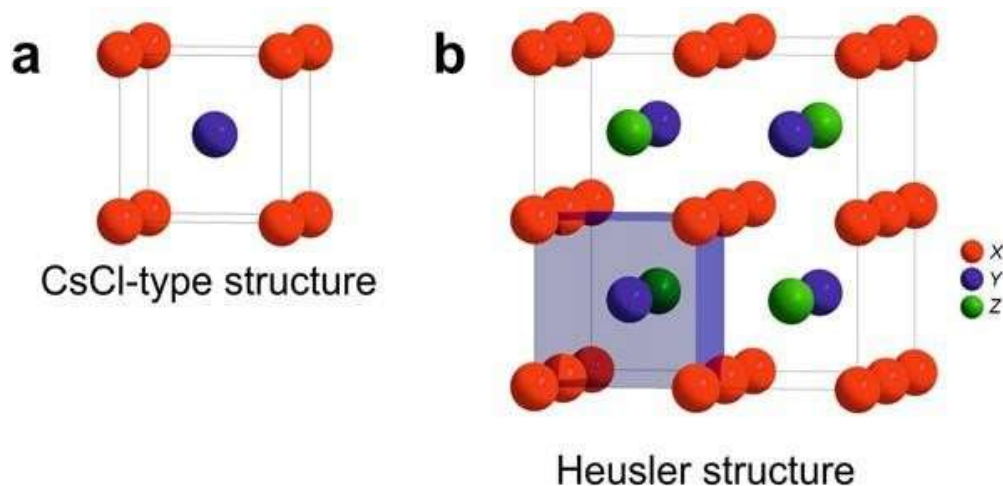


Figure I.4:(a) Structure CsCl et (b) la structure Heusler qui est décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre visible la superstructure CsCl.

I.3.3-les Heusler inverse « Inverse Heusler » :

Ne structure de Heusler inverse est observée, si le numéro atomique de Y est supérieur à celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), cependant, elle peut également apparaître dans des composés avec des métaux de transition de différentes périodes [15]. Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment un réseau de sel gemme pour obtenir une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et Y restants remplissent les trous tétraédriques avec une symétrie quadruple. La structure est toujours décrite par quatre sous-réseaux fcc interpénétrés, cependant les atomes X ne forment pas un simple réseau cubique. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions Wyckoff 4a $(0, 0, 0)$ et 4d $(3/4, 3/4, 3/4)$, tandis que les atomes Y et Z sont situés en 4b $(1/2, 1/2, 1/2)$ et 4c $(1/4, 1/4, 1/4)$, respectivement. Le prototype de cette structure est CuHg_2Ti de groupe spatial $F43m$ (Groupe spatial n°216). Il est également possible de souligner la différence avec les composés Heusler normaux en exprimant la formule sous la forme $(XY)X'Z$. Cette structure de Heusler inverse est fréquemment observée pour les matériaux à base de Mn2 avec $Z(Y) > Z(\text{Mn})$, comme illustré sur la Fig. 5. Un exemple bien étudié est le composé Mn_2CoSn ou $(\text{MnCo})\text{MnSn}$ [16], [17]. Dans le cas des composés Heusler quaternaires, il existe deux éléments différents X et X'. Ils sont situés respectivement aux positions 4a et 4d, Y est placé sur 4b et Z sur 4c. Cette structure possède le prototype LiMgPdSn . Une illustration de la structure de Heusler inverse et de la variante quaternaire est donnée sur la figure 4.

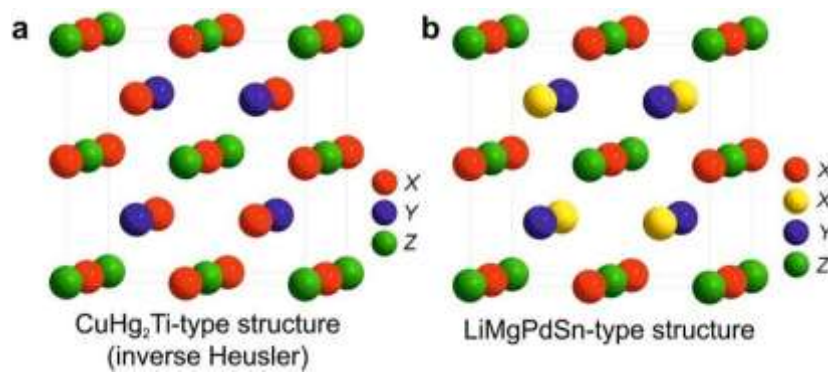


Figure I.5: (a) La structure de Heusler inverse CuHg₂Ti et
(b) la version quaternaire LiMgPdSn

I.3.4- Alliages Heusler quaternaires :

Il existe une autre famille d'alliages Heusler connus sous le nom de composés Heusler quaternaires car il est dérivé de quatre atomes chimiques différents avec deux éléments X, X' différents situés respectivement en positions 4a et 4d, et l'élément Y est placé en positions 4b, pour l'élément Z, il est placé dans les positions 4c. Ces alliages ont la structure dite de type LiMgPbSb avec le groupe d'espace F-43m (No 216) sous la formule chimique XX'YZ, où X, X', et Y sont des métaux de transition et Z est un élément sp. La valence des atomes X' est inférieure à la valence des atomes X, et la valence de Y est strictement inférieure à celle des deux (X et X').

Tableau I.2: Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire Heusler

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

I.4-Spintronique:

La spintronique ou l'électronique de spin est née en 1988, année de la découverte de la Magnéto Résistance Géante par les équipes d'Albert Ferten France et de Peter Grunbergen Allemagne [18]. Cette découverte qui leur a valu le prix Nobel en 2007. Ce domaine de la Physique exploite non seulement la charge mais aussi le degré de liberté de spin de l'électron pour stocker et coder l'information. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 70 [19] [20].

➤ Phénomènes de la Spintronique

I.4.1- Magnéto-résistance géante (MRG)

Il s'agit également d'un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques Fe et de couches non magnétiques Cr (Figure I.7). La magnéto résistance géante est aussi observée dans des composés granulaires, par exemple dans la matrice de cuivre contenant des granules de cobalt. Cependant, les effets ne sont pas aussi importants que ceux présentés par les multicouches et les champs de retournement des aimantations sont également plus élevés.

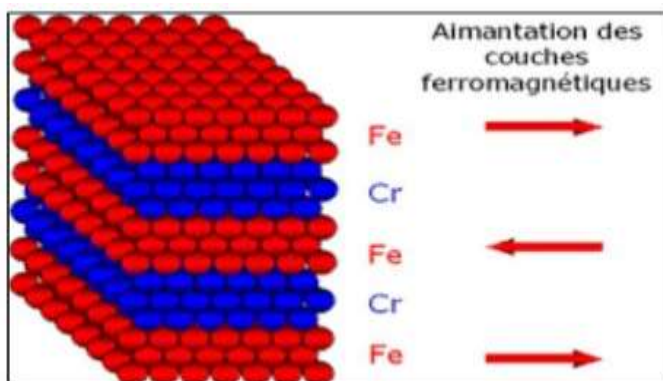


Figure I.6 : Schéma descriptif de la Magnéto-résistance géante

I.4.2-Magnéto-résistance tunnel (MRT)

Cet effet qui est similaire à la magnéto-résistance géante a été observé dans des systèmes constitués de deux électrodes ferromagnétiques (couche libre et couche piégée) séparées par une fine couche isolante (appelée barrière tunnel) dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. La couche isolante ou semi conductrice, très fine, est une barrière qui autorise le transport électronique par effet tunnel, on obtient alors une jonction tunnel magnétique (Figure I.7)

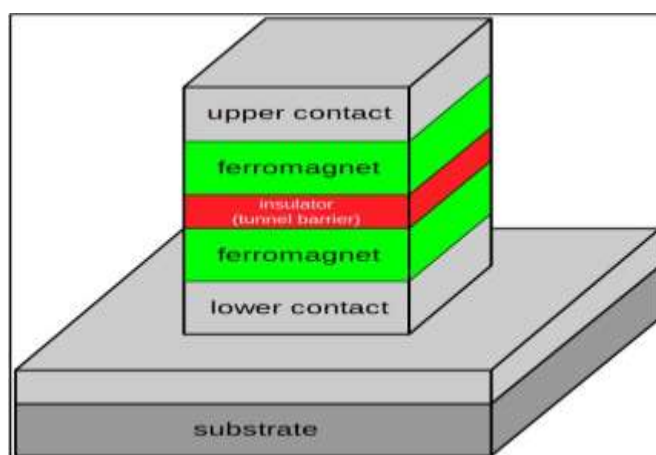


Figure I.7: Schéma descriptif de la Magnéto-résistance tunnel.

I.5-Thermoélectricité:

L'effet thermoélectrique est la conversion directe des différences de température en tension électrique et vice versa via un thermocouple. Les appareils thermoélectriques créent une tension lorsqu'il y a une température différente de chaque côté. A l'inverse, lorsqu'une tension lui est appliquée, la chaleur est transférée d'un côté à l'autre, créant une différence de température. À l'échelle atomique, un gradient de température appliqué provoque la diffusion des porteurs de charge dans le matériau du côté chaud vers le côté froid. Cet effet peut être utilisé pour produire de l'électricité, mesurer la température ou modifier la température des objets. Étant donné que la direction du chauffage et du refroidissement est déterminée par la polarité de la tension appliquée, les dispositifs thermoélectriques peuvent être utilisés comme régulateurs de température. Le terme « effet thermoélectrique » englobe trois effets identifiés séparément : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson.

I.5.1. Applications de la thermoélectricité

Les générateurs thermoélectriques (GTEs) fonctionnant avec l'effet Seebeck ont été utilisés pour la génération d'électricité à partir des sources de chaleurs omniprésentes dans de nombreux secteurs d'activités industrielles tel que :

- La montre Thermique est considérée comme l'une des premières applications utilisant des générateurs thermoélectriques [21] (Figure I.8).



Figure.I.8 : Schéma illustrant une montre Thermique

- Dans le domaine de l'automobile, Les générateurs thermoélectriques peuvent être utilisés pour récupérer les chaleurs rejetées et les transformer en une puissance électrique pour alimenter des dispositifs électriques du véhicule. Cette puissance récupérée pourrait également recharger les batteries à la place de l'alternateur (Figure I.9).



Figure.I.9 : Conception d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule.

- Les générateurs thermoélectriques à radio-isotope RTG (Radio-isotope Thermoelectric Generator) utilisés par de nombreuses sondes spatiales de NASA sont un exemple très connu dans le domaine de la génération thermoélectrique [22]. Ces générateurs peuvent convertir la chaleur produite par des sources radioactives en une puissance électrique (Figure I.10).

- Ils sont également utilisés dans les dispositifs portatifs, par exemple dans le secteur médical pour entretenir le refroidissement des enceintes servant au transport des organes, des glacières commerciales (Figure I.10), etc...

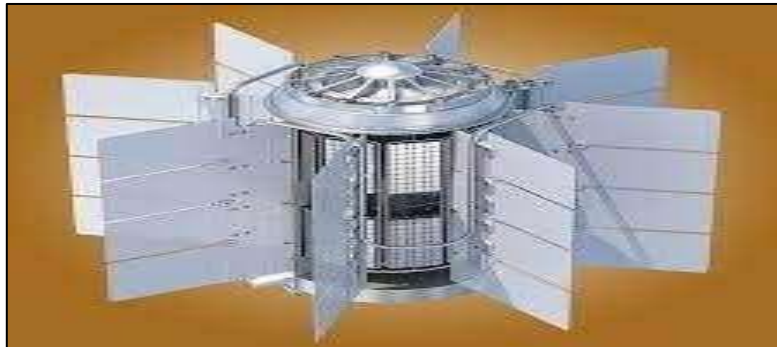


Figure I.10 : Sonde spatiale Pioneer à radio-isotope



Figure I.11 : Refroidissement à base de modules thermoélectriques : glacières.

I.5.2-Effet Seebeck :

En 1821 Thomas Johann Seebeck a constaté que l'aiguille d'une boussole placée à proximité d'un circuit fermé, composé de deux matériaux, est déviée lorsque les deux jonctions sont à des températures différentes [23]. Un courant électrique est généré et dévie donc l'aiguille de la boussole selon la loi d'Ampère (figure I.1-a). En effet, la différence de température produit une tension qui peut entraîner un courant électrique dans un circuit fermé, c'est l'effet Seebeck.

La figure I.1-b représente le montage expérimental qui permet d'observer l'effet Seebeck. Deux matériaux (a et b) sont connectés en série, une jonction est chauffée (TC) et l'autre refroidie (TF). Une différence de potentiel peut être mesurée dans le circuit aux extrémités libres de (b) (ayant la même température). La tension ΔV produite est proportionnelle au gradient de température par le coefficient de Seebeck S (également appelé puissance thermique) [24], est exprimée par :

$$\Delta V = S_{ab} (T_C - T_F) \quad \text{I.1}$$

S_{ab} étant égal à la différence entre les coefficients de Seebeck des deux matériaux S_a et S_b . ΔV est directionnelle et dépend des propriétés intrinsèques des deux matériaux constitutifs et de la direction du gradient de température. S est défini comme positif lorsque le courant thermoélectrique circule d'une extrémité chaude à une extrémité froide dans le conducteur (a) et négatif dans le cas contraire et négatif dans le cas contraire.

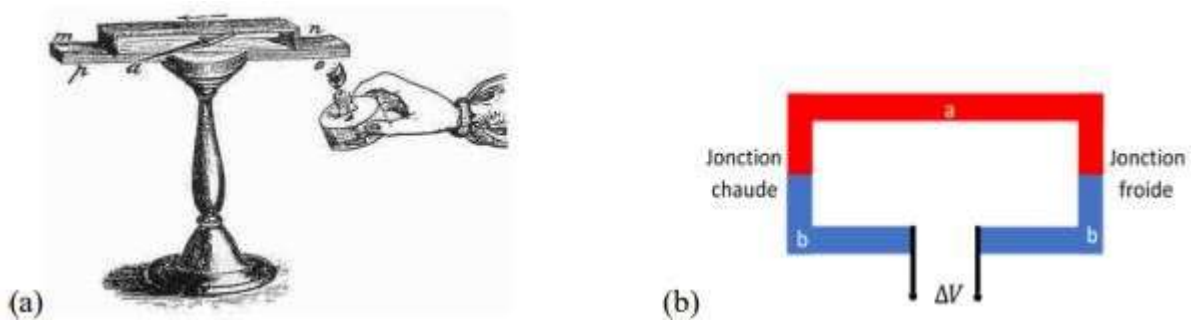


Figure I.12: (a) Instrument utilisé par Seebeck pour observer la déviation de l'aiguille d'une boussole due à un courant thermoélectrique [3]. b) Schéma de principe de l'effet Seebeck.

I.5.3-Effet Peltier

En 1834, Jean Charles Athanase Peltier a découvert que lorsqu'un courant traverse la jonction dans un sens, la jonction est refroidie, absorbant ainsi la chaleur de l'environnement ($Q > 0$) [25]. Lorsque le sens du courant est inversé, la jonction est chauffée, libérant ainsi de la chaleur à l'environnement ($Q < 0$). Peltier a échoué à trouver une explication satisfaisante, et des incertitudes sur l'origine physique de l'effet persistent jusqu'en 1838, où le physicien russe Heinrich Friedrich Emil Lenz prouve que l'effet découvert par Peltier est un phénomène non directement lié à l'effet Joule mais consiste en la libération et l'absorption de chaleur supplémentaire par des jonctions entre des conducteurs distincts lorsqu'un courant les traverse [26]. Ce phénomène est appelé l'effet Peltier, et est quantifié par le coefficient de Peltier donnée par la relation [27] :

$$\Delta Q = \Pi_{ab} I \quad \text{I.2}$$

Où Q est la chaleur dégagée ou absorbée par unité de temps à la jonction, et I est le courant électrique circulant à travers la jonction (figure I.13).

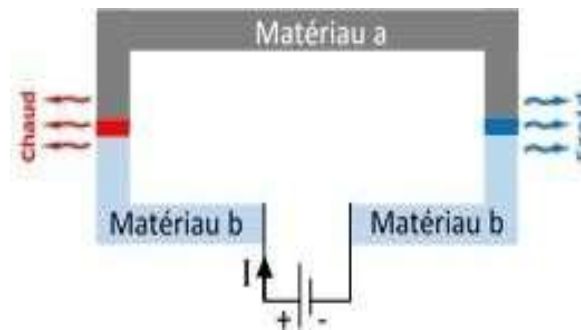


Figure I.13: Schéma de principe de l'effet Peltier.

I.5.4-Effet Thomson

En 1854, William Thomson (plus connu sous le nom de Lord Kelvin) a établi que les deux effets sont connectés par la thermodynamique [28]. Thomson a prédit l'existence d'un troisième effet thermoélectrique, qui se manifeste par la libération ou l'absorption de chaleur lorsqu'un courant circule dans un matériau homogène soumis à un gradient de température [29]. La quantité de chaleur échangée est proportionnelle à la fois au courant électrique et au gradient de température, et que leur direction détermine si la chaleur est absorbée ou libérée. Cet effet porte le nom d'effet

est quantifié par le coefficient de Thomson [30] donné par l'équation :

$$\tau = \frac{\dot{q}}{j \cdot \nabla T} \quad \text{I.3}$$

Où \dot{q} est la chaleur absorbée ou libérée par unité de temps et par unité de volume et j est la densité de courant.

En suivant une méthodologie qui n'est plus acceptée pour décrire la thermodynamique hors équilibre, Thomson a finalement pu dériver les coefficients de Thomson pour les matériaux symétriques par rapport au temps, sous le nom de « relation de Kelvin » .

$$\pi = ST \quad \text{I.4}$$

$$\tau = T \cdot ds/dT \quad \text{I.5}$$

I.6-Conversion thermoélectrique :

La conversion d'énergie thermoélectrique est généralement basée sur les effets Seebeck (la conversion d'un gradient de température en électricité) et Peltier (de l'électricité en température). Ces effets se manifestent dans les thermocouples, chacun étant constitué d'un thermoélément négatif (semi-conducteur de type n) et d'un thermoélément positif (semi-conducteur de type p) représentés par la figure II.3. Les thermocouples composant ce dispositif sont connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle.

Lorsqu'un gradient de température est appliqué, les porteurs de charge mobiles à l'extrémité chaude ont tendance à diffuser vers l'extrémité froide. L'accumulation de porteurs de charge se traduit par une charge nette (négative pour les électrons, positive pour les trous) à l'extrémité froide, produisant un potentiel électrostatique (une tension). On atteint ainsi un équilibre entre le potentiel chimique de diffusion et la répulsion électrostatique due à l'accumulation de charge.

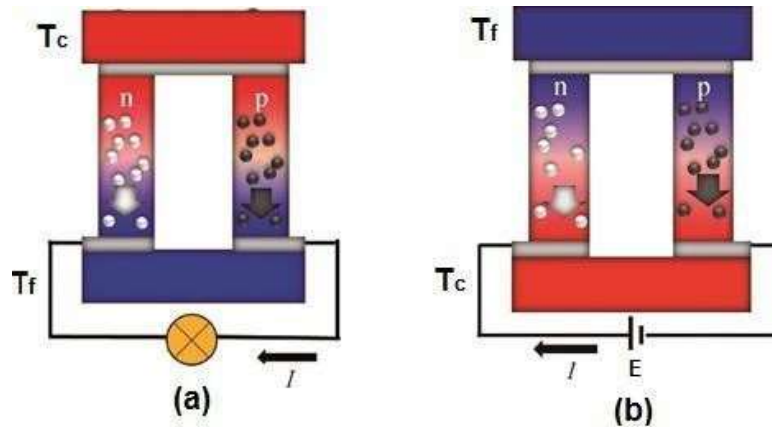


Figure I.14: Thermocouples exploitant l'effet Seebeck (a) pour la génération d'électricité et l'effet Peltier (b) pour la réfrigération [10].

Un seul thermocouple est capable de gérer seulement une petite quantité d'énergie à une très faible tension, qu'il soit utilisé en mode génération (utilisant l'effet Seebeck) ou en mode réfrigération (utilisant l'effet Peltier). Pour cela, les dispositifs thermoélectriques pratiques contiennent généralement de nombreux thermocouples (figure I.15, en bas) constitués d'éléments thermoélectriques de type n (contenant des électrons libres) et de type p (contenant des trous libres) connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle (figure I.14, en haut).

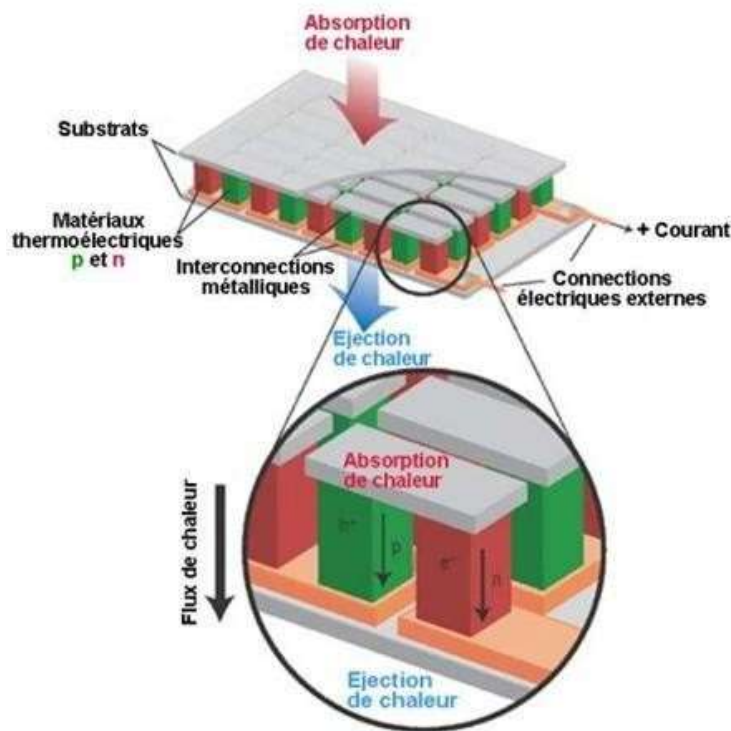


Figure I.15 : Schéma d'un module thermoélectrique [3].

I.6.1- Rendement de conversion :

On attend d'un système de conversion d'énergie qu'il ait une efficacité élevée, l'efficacité étant définie comme la proportion d'énergie convertie par rapport à la quantité d'énergie primaire fournie au système. Dans la génération de l'électricité thermoélectrique cette efficacité est représentée par le rendement qui se définit par le rapport entre la puissance électrique fournie par le module et la quantité de chaleur fournie par la source chaude, alors que pour les dispositifs de refroidissement (TEC) on parle d'un coefficient de performance (C.O.P) qui se définit par le rapport de la chaleur absorbée du côté froid sur la quantité de travail fourni par la source d'énergie.

Dans le cas d'un générateur thermoélectrique à deux éléments, où une charge électrique de résistance R est connectée entre les extrémités froides des thermoéléments. Il est à noter qu'un conducteur supplémentaire peut être introduit dans le circuit sans aucun effet sur le comportement thermoélectrique, à condition que les points d'insertion soient à la même température.

Le rendement de conversion (ou l'efficacité) pour un thermocouple varie avec la résistance de la charge. Ioffe [11] a montré que l'efficacité maximale est donnée par :

$$\eta = \frac{(T_C - T_F)}{T_C} \frac{(1 + ZT)^{1/2} - 1}{\frac{T_F}{T_C} + (1 + ZT)^{1/2}} \quad \text{I.6}$$

Où T est pris égale à $(T_C + T_F)/2$, est la température moyenne de fonctionnement. On note que $(T_C - T_F)/T_C$ est le rendement idéal, une valeur qui ne peut être approchée par le générateur thermoélectrique que si Z devient très grand. La quantité ZT , connue sous le nom de la figure de mérite du thermocouple, est donnée par :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{KR} T \quad \text{I.7}$$

K est la conductance thermique des thermoéléments en parallèle et $S = (S_p - S_n)$, où $S_p > 0$ et $S_n < 0$ sont les coefficients de Seebeck des thermoéléments de type p et de type n , respectivement. ZT n'est pas une quantité fixe pour une paire donnée de matériaux thermoélectriques, mais

dépend des dimensions relatives des deux branches du thermocouple. L'efficacité atteint sa valeur optimale si les longueurs l_n et l_p et les aires de section A_n et A_p des branches satisfont à la relation:

$$\frac{l_n A_p}{l_p A_n} = \left(\frac{\sigma_n k_n}{\sigma_p k_p} \right) \quad \text{I.8}$$

Dans ce cas le paramètre Z du thermocouple se réduit à l'équation suivante :

$$Z = \frac{(S_p - S_n)^2}{\left[\left(\frac{k_p}{\sigma_p} \right)^{1/2} + \left(\frac{k_n}{\sigma_n} \right)^{1/2} \right]^2} \quad \text{I.9}$$

Il est important de noter que la figure de mérite est fonction des propriétés des deux matériaux qui forment le thermocouple. Néanmoins, il est courant de définir la valeur de la figure de mérite pour un seul matériau comme suit :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T \quad \text{I.10}$$

Sur la plupart des températures étudiées, les propriétés thermoélectriques des meilleures matériaux de type p et n sont similaires, de sorte que Z pour un thermocouple est approximativement la moyenne de Z_p et Z_n .

En conséquence, les matériaux pour les applications thermoélectriques sont évalués en termes de leur valeur ZT , qui est à son tour déterminée par les conductivités (thermique et électronique) et le facteur de puissance $PF = S^2 \sigma$.

I.7- Propriétés de transport des matériaux thermoélectriques :

Les effets thermoélectriques introduisent un certain nombre de coefficients caractéristiques du matériau, à savoir le coefficient de Seebeck S , la conductivité électrique σ et la conductivité thermique κ , constituée d'une composante de réseau κ_L et une composante électronique κ_e . Ces coefficients sont mis en relation par le nombre sans dimension ZT , introduit par Altenkirch en 1911, qui mesure la performance TE d'un matériau. Sont souhaitables une conductivité électrique et un coefficient de Seebeck élevés, ainsi qu'une faible conductivité thermique.

Malheureusement, toutes ces propriétés physiques sont interdépendantes et ne peuvent être manipulées séparément. Par conséquent, la maximisation de ZT reste un défi. Pour cela, nous examinons ces coefficients, appelés coefficients de transport de manière détaillée.

I.7.1-Coefficient de Seebeck

Les propriétés électroniques d'un solide peuvent être décrites par la formule de Mott, qui est obtenue à partir de l'équation de Boltzmann en utilisant l'approximation de bande parabolique. Dans ce cas S est proportionnel à la dérivée logarithmique de la conductivité électrique calculée au niveau de Fermi $E=E_F$:

$$S = \frac{\pi^2 K_B^2 T}{T_C} \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \Big|_{E=E_F} \quad \text{I.11}$$

Où e est la charge élémentaire, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température et $\sigma(E)$ est la conductivité électrique fonction de l'énergie E .

D'après Mahan et al. le coefficient de Seebeck est proportionnel à la première dérivée de la densité d'état (DOS) au voisinage du niveau de Fermi :

$$S \propto \frac{1}{DOS(E)} \times \frac{dD(E)}{dE} \Big|_{E=E_F} \quad \text{I.12}$$

Puisque la conductivité électrique $\sigma \propto D(E)|_{E=E_F}$, toute augmentation en σ s'accompagnera d'une diminution de S . L'explication d'un tel phénomène nécessite l'étude de la structure électronique du cristal, en particulier la forme des bandes d'énergie au voisinage du niveau de Fermi. Dans le modèle du gaz d'électrons libres, l'énergie électronique E est proportionnelle au carré du vecteur d'onde k :

$$= \frac{h^2 K^2}{8\pi^2 m^*} \quad \text{I.13}$$

Avec h est la constante de Planck et m^* la masse effective des porteurs de charge. Dans un cristal, les porteurs de charge, électrons et trous, deviennent sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique comme des particules libres dans le vide, mais avec une masse différente, appelée masse effective. La dérivée du premier ordre de E par rapport à k représente la dispersion spectrale de l'électron libre et est inversement proportionnelle à m^* .

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 K}{4\pi^2 m^*} \quad \text{I.14}$$

L'électron dans un état \vec{k} est représenté par un paquet d'ondes centré sur la pulsation ω_k . Sa Vitesse est égale à la vitesse du groupe du paquet d'ondes, soit $v = \frac{p}{m^*}$

Où p est la quantité de mouvement de l'électron dans le cristal (impulsion) qui peut être obtenue Grâce à l'équation de De Broglie $p = \frac{\hbar k}{2\pi}$ Nous en déduisons alors la nouvelle expression de la vitesse du groupe.

$$v = \frac{\hbar k}{2\pi m^*} \quad \text{I.15}$$

En insérant l'expression de v dans l'équation (II.14), nous obtenons la vitesse de groupe, qui exprime la mobilité du porteur, en fonction de la dérivée du premier ordre de E par rapport à k , soit :

$$v = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{dE}{dk} \right) \quad \text{I.16}$$

Une large dispersion spectrale d'électrons libres entraînera une grande mobilité des porteurs et donc une conductivité électrique élevée, alors qu'une faible dispersion induit une mobilité plus faible et donc une conductivité électrique plus petite. La coexistence des deux types de bandes d'énergie autour du niveau de Fermi permettra d'avoir un optimum de la conductivité électrique et du coefficient de Seebeck.

I.7.2- Conductivité électrique :

Considérons un matériau solide contenant n électrons par unité de volume. La résistivité électrique ρ est définie comme étant la constante de proportionnalité entre le champ électrique E en un point du solide et la densité de courant j qu'elle induit, à savoir $E = \rho j$.

Où la densité de courant peut être exprimée sous la forme :

$$j = -|e|nv \quad \text{I.17}$$

où : e est la charge de l'électron, n la concentration des porteurs de charge et v est la vitesse moyenne des électrons.

En fait, à n'importe quel point du solide, les électrons sont toujours en mouvement dans des directions variées avec des énergies différentes. Ainsi, en l'absence d'un champ électrique, toutes

les directions possibles sont également probables et moyennant v à zéro. La présence d'un champ électrique introduit cependant une direction préférentielle du mouvement, de sorte que la vitesse moyenne devient :

$$v = -\frac{|e|\tau}{m^*} E \quad \text{I.18}$$

Où m^* est la masse effective de l'électron et τ est le temps de relaxation, qui mesure le temps moyen écoulé entre deux collisions successives d'un électron au cours de son mouvement dans le solide. On remplace la formule de la vitesse dans l'équation I.19, la densité de courant électrique s'écrit comme :

$$j = \frac{e^2 n \tau}{m} E = -\frac{e^2 n \tau}{m} \nabla V \quad \text{I.19}$$

Afin de mettre en évidence l'analogie entre courants thermique et électrique, la loi d'Ohm peut être exprimée en termes de densité de courant électrique j et du gradient de potentiel ∇V sous la forme :

$$j = -\sigma \nabla V \quad \text{I.20}$$

A partir des deux équations précédentes (I.19 et I.20) on obtient :

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m^*} \quad \text{I.21}$$

Où σ (mesurée en $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$) est la conductivité électrique, elle est aussi l'inverse de la résistivité électrique du matériau ($\sigma = \frac{1}{\rho}$). Elle est toujours positive, et est liée à la charge, à la masse effective des porteurs, à leur concentration en volume dans le matériau et à un paramètre mesurant le rôle des événements de diffusion dans leur dynamique globale.

Bibliographie:

- [1] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, "Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 19, p. 193001, May (2010).
- [2] F. Heusler, "Über magnetische Manganlegierungen," *Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges.*, vol. 5, p. 219, (1903).
- [3] Schuster HU, Hinterkeuser HW, Schäfer W, Will G. *Z Naturforsch B* 1976;31:1540e1.
- [4] Hohl H, Ramirez AP, Goldmann C, Ernst G, Wolfing B, Bucher E. *J Phys Condens Matter* 1999;11:1697e709.
- [5] Sebastian PJ, Eckert H, Rayaprol S, Hoffmann RD, Pöttgen R. *Solid State Sci* 2006;8:560e6.
- [6] Ritchie L, Xiao G, Ji Y, Chen TY, Chien CL, Zhang M, et al. *Phys Rev B* 2003;68:104330.
- [7] Nishino Y, Kato M, Asano S, Soda K, Hayasaki M, Mizutani U. *Phys Rev Lett* 1997;79:1909e12.
- [8] Morcrette M, Larchera D, Tarascona JM, Edstrom K, Vaughey JT, Thackeray MM. *Electrochim Acta* 2007;52:5339e45.
- [9] Webster PJ, Ziebeck KRA. *Landolt-Börnstein e group III condensed matter*, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75e184.
- [10] Nowotny H, Sibert W. *Z. Metallkunde* 1941;33:391e4.
- [11] Villars P, Calvert LD. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. American Society of Metals; 1991.
- [12] Nuss J, Jansen M. *Z Anorg Allg Chem* 2002;628:1152e7.
- [13] Heusler O. *Ann Phys* 1934;19:155e201.
- [14] Bradley AJ, Rodgers JW. *Proc Roy Soc A* 1934;144:340e59.
- [15] Butler WH, Mewes CKA, Liu C, Xu, T. *arXiv:1103.3855v1*.
- [16] Puselj M, Ban Z. *Croat Chem Acta* 1969;41:79e83.
- [17] Surikov VV, Zhordochkin VN, Astakhova TY. *Hyperfine Interact* 1990;59:469e72.
- [18] Lakshmi N, Pandey A, Venugopalan K. *Bull Mater Sci* 2002;25:309e13.
- [19] M.N.Baibich, et al. *Physical review letters* 61.21: 2472-2475 (1988).
- [20] M. Julliere. *Physics Letters A*, 54: pp. 225–226 (1975).
- [21] M. Johnson and R.H.Silsbee. *Physical Review Letters*, (54): 1790–1793(1985).
- [22] M.Kishi, H.Nemoto, T.Hamao, M.Yamamoto, S.Sudou, M.Mandai, & S.Yamamoto, "Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source", In: Eighteenth International Conference on Thermoelectrics, Proceedings, ICT'99, IEEE, p. 301-307, 1999.

- [23] M. Ibáñez, Z. Luo, A. Genc, L. Piveteau, S. Ortega, D. Cadavid, O. Dobrozhan, Y. Liu, M. Nachtegaal, M. Zebarjadi, High-performance thermoelectric nanocomposites from nanocrystal building blocks, *Nat. Commun.* 7 1–7, 2016.
- [24] T. J. Seebeck, Magnetische polarisation der metalle und erze durck temperatur-differenz, *Abh. K, Akad. Wiss. Berlin.* 265, 1823, 1895.
- [25] P. J. Snyder, History of Thermoelectrics, Northwest. Univ. (n.d).
<http://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/thermoelectrics/history.html> (accessed April 9, 2021).
- [26] J. C. A. Peltier, Nouvelles expériences sur la caloricit  des courans électriques, 1834.
- [27] E. Lenz, Einige versuche im gebiete des galvanismus, *Ann. Phys.* 120, 342–349, 1838.
- [28] D. Beretta, N. Neophytou, J.M. Hodges, M.G. Kanatzidis, D. Narducci, M. MartinGonzalez, M. Beekman, B. Balke, G. Cerretti, W. Tremel, A. Zevalkink, A. I. Hofmann, C. M ller, B. D rling, M. Campoy-Quiles, M. Caironi, Thermoelectrics: From history, a window to the future, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 138, 210–255, 2019.
- [29] W.Thomson, No Title, *Math. Phys. Pap.* 1, 175–183, 1851.
- [30] W.Thomson, No Title, *Proc. R. ,Edinburgh.* 1851.

Chapitre II :

Méthodes du calcul

II.1- Introduction :

Dans un solide, les électrons et les noyaux sont considérés comme des particules élémentaires dont le comportement est décrit par les lois de la mécanique quantique. Les méthodes de calcul quantique des structures électroniques reposent principalement sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système donné, afin de déterminer les énergies propres et les fonctions d'onde du système. Plusieurs méthodes ont été développées pour résoudre cette célèbre équation, chacune nécessitant de nombreuses approximations [1]. Parmi ces approximations, on trouve celle de Born-Oppenheimer et celle de Hartree-Fock, qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger, mais ne sont pas efficaces pour un grand nombre de particules. C'est pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour Density Functional Theory) est désormais un outil théorique largement utilisé pour décrire et analyser les propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, en particulier ceux contenant un grand nombre d'électrons [2, 3].

II.2-L'équation de Schrödinger

Du point de vue du calcul, l'étude des propriétés électroniques des matériaux nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de N électrons dans l'état stationnaire, cette équation est donnée par la formule suivante :

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

Où H est l'hamiltonien du système et E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre. Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (\text{II.2})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 : \text{Énergie cinétique de } N \text{ électrons de masse } m \quad (\text{II.3})$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_I \nabla_I^2 : \text{Énergie cinétique des noyaux.} \quad (\text{II.4})$$

$$V_{ee} = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.} \quad (\text{II.5})$$

$$V_{NN} = \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.} \quad (\text{II.6})$$

$$V_{Ne} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron.} \quad (\text{II.7})$$

Sous cette forme l'équation est trop complexe pour pouvoir résoudre le problème à N corps exactement, et afin de trouver des solutions acceptables, on a besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [1].

II.3- L'approximation de Born-Oppenheimer

Puisque la masse du noyau est très lourde devant celles des électrons, l'approximation de Born-Oppenheimer [2] propose de considérer la position des noyaux atomiques comme fixe, ce qui résulte la négligence du mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons autrement dit, On néglige leurs énergies cinétiques et ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. Dans cette approximation l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante, l'hamiltonien devient alors :

$$HT = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (\text{II.8})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre [1].

II.4-Approximation de Hartree-Fock :

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de Schrödinger est proposée par Hartree. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\Psi_3(r_3) \dots \dots \Psi_n r_n \quad (\text{II.9})$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importants :

- ✓ La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la

forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbitales² mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde [3] :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_n(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_n) & \dots & \varphi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.10})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est la constante de normalisation.

Il est évident à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides [3].

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

Résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique ρ et l'énergie totale du système exactement.

La méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [4,5] à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R^3 .

La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de présence un électron dans un volume unitaire en r . Cette quantité est définie de la façon suivante [6] :

$$\langle r^{\vec{1}} \rangle = N \int_{\text{tout espace}} \int_{\text{tout espace}} \Psi^*(r^{\vec{1}} \dots r^{\vec{N}}) \Psi(r^{\vec{1}} \dots r^{\vec{N}}) dr^{\vec{1}} \dots dr^{\vec{N}} \quad (\text{II -11})$$

Et :

$$N = \int (r^{\vec{1}}) dr^{\vec{1}} \quad (\text{II -12})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontré par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998).

II.6- Théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en

interaction évoluant dans potentielle externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [7].

➤ **Théorème 1** Il existe une relation biunivoque entre le potentiel extérieur (V_e) et la densité (ρ) de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons (atome, molécule, solide) [8].

➤ **Théorème 2** La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn F_{HK} est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons (F) est universelle. $E_{V_{ext}}$ atteint sa valeur minimale (qui est l'énergie totale à l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à (V_{ext}) donné [8].

II.7-Approche de Kohn et Sham :

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 Kohn et Sham mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée générale est de remplacer le système de particules réelles par un système à particules équivalent indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée [9].

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.13})$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique.

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E(n) = T_{KS} + E_H(n) + E_{xc}(n) + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (\text{II.14})$$

Avec T_{KS} l'énergie cinétique.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \left(\int |\nabla^2 \psi_i|^2 \right) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int |\nabla \psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.15})$$

E_H L'énergie d'Hartree :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.16})$$

Et E_{xc} l'énergie d'échange-corrélation.

Les fonctions d'onde Ψ sont alors obtenues par la solution d'une équation de type *Schrödinger* avec un potentiel effectif :

$$H_{KS} \Psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.15})$$

Avec :

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{II.16})$$

Et :

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n} = \int \frac{(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II.17})$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\rho(r)} \quad (\text{II.18})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}[r] = \{V_{ee}[r] - E_H[n(r)]\} + \{T[n(r)] - T_s[n(r)]\} \quad (\text{II.19})$$

$E_{xc}[r]$ Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron.

La bonne description de la densité électronique du système de particules devient alors totalement dépendante de la qualité de la fonctionnelle et de sa partie échange-corrélation. D'une part cette fonctionnelle va permettre de prendre en compte l'énergie d'échange d'Hartree-Fock et d'autre part elle va prendre en compte l'énergie de corrélation entre les électrons [3].

II.8- Fonction d'échange-corrélation :

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité [10], Ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}([n], r) d^3r \quad (\text{II.20})$$

$\varepsilon_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle dépend de (r) dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

II.8.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation : LDA) [12] repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale $\rho(r)$, c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant homogène [13]. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II-21})$$

Où $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (Local Density Spin Approximation : LSDA), où l'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr \quad (\text{II.22})$$

ϵ_x^{hom} est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

La LDA suppose que la fonctionnelle ϵ_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (\text{II.23})$$

ϵ_x est l'énergie d'échange et ϵ_c est l'énergie de corrélation ϵ_{xc} . La fonctionnelle peut être constante mais, généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Adler, Perdew et Zunger, Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist, Perdew et Wang [11,15].

II.8.2- Approximation du Gradient généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla_n|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[(r)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons [14].

Dans ce cas, la contribution $E_{xc}[(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement

non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{XC}^G[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^h[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.24})$$

$\varepsilon_{XC}[(\mathbf{r}), |\nabla(\mathbf{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

Il existe plusieurs versions de la GGA par-exemple :

- PW-GGA introduite par Perdew et Wang en 1992,
- PBE-GGA introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996,
- Meta-GGA introduite par Tao et al en 2003,

WC-GGA introduite par Wu-Cohen en 2006, etc.....

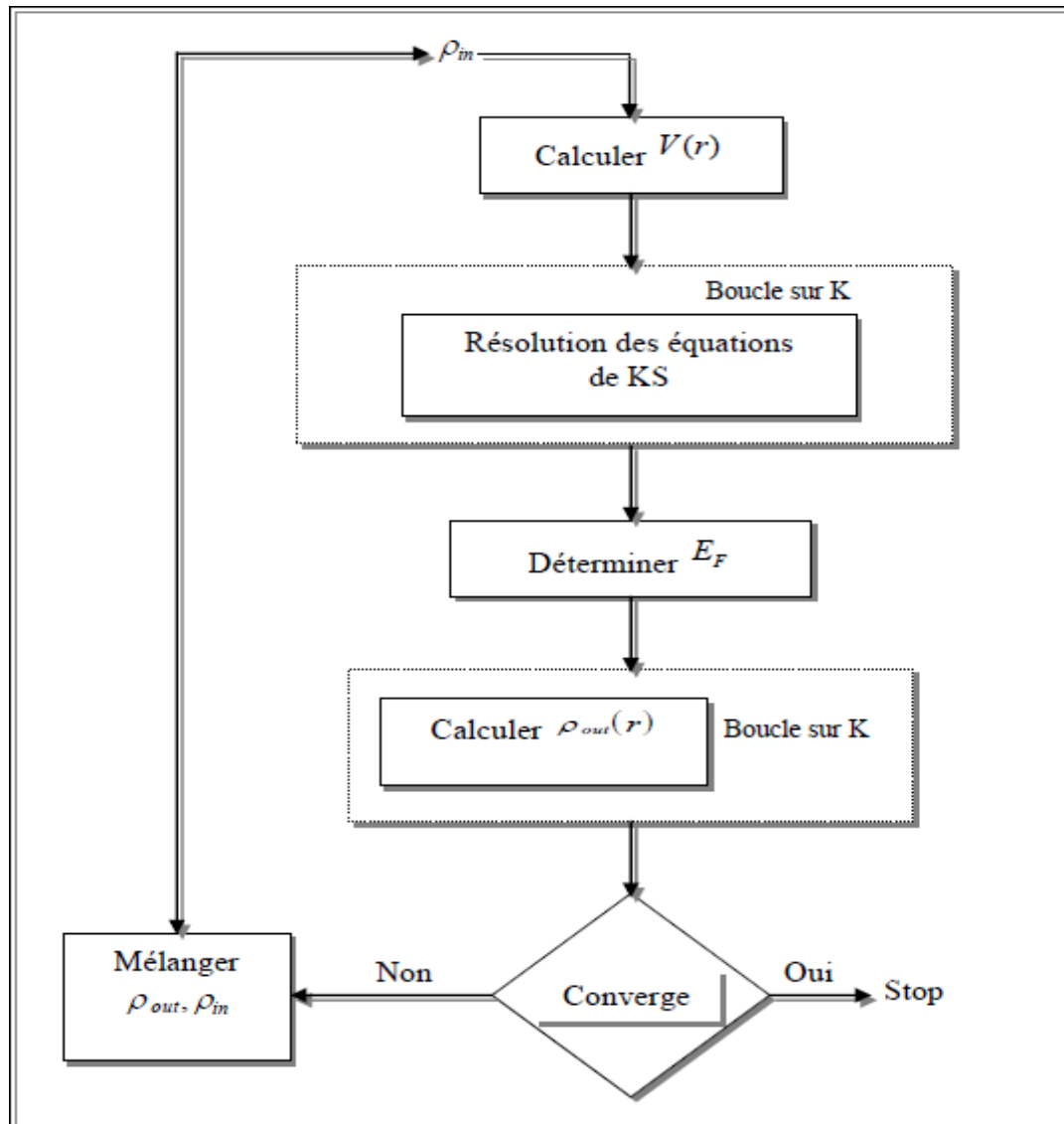


Figure II.1: diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.9-Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater (1937-1964) donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (APW) et ces motivations dans la méthode (LAPW) [3].

II.9.1- La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour

décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

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

➤ La deuxième région est la région interstitielle, où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes [3].

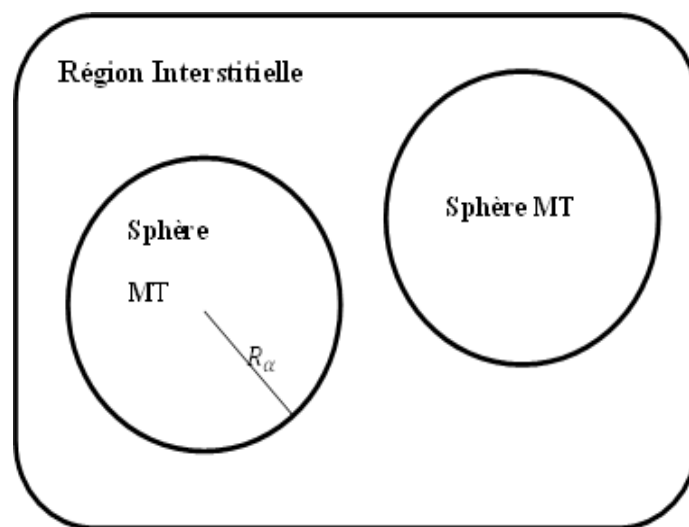


Figure II.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

II.9.2- Principe de la méthode LAPW :

La méthode LAPW est destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Dans la méthode LAPW les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l(r \rightarrow)_m(r \rightarrow)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U^*(r)Y_{lm}(r)$.

Les fonctions U sont définies exactement comme dans la méthode (APW) avec E_l fixe (équation(II.25)).

La dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + (r) - E \right\} r U_l^*(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.25})$$

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_L(r) + B_{lm} U^*(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions. On remarque que dans la méthode (LAPW), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPWs) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APWs) dans la méthode (APW).

Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l'(E_l, r) + \theta((E - E_l)^2) \quad (\text{II.27})$$

II.9.3-La Méthode LAPW+LO:

Singh [16] a proposé ces orbitales, notées « LO », sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

Les coefficients sont C_{lm} de la même nature que les coefficients A_{lm} , et B_{lm} . Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E) + B_{lm} U_l'(r, E) + C_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(r)] & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

II.9.4-La méthode L/APW+lo:

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [17] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

Cette méthode est appelée « APW+lo ».

Une base « APW+lo » est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

(i) des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, E_l

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_L(r) + B_{lm} U_L^*(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

(ii) des orbitales locales :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_L(r, E_l) + \sum_{lm} B_{lm} U_L^*(r, E_l) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée.

II.9.5-Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential » [3].

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

II.10- Le code Wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programme élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [18]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [19], les minéraux [20], les surfaces des métaux de transition [21], les oxydes non ferromagnétiques [22], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [23]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [24], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [25]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (II.4). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

WIEN2k software package

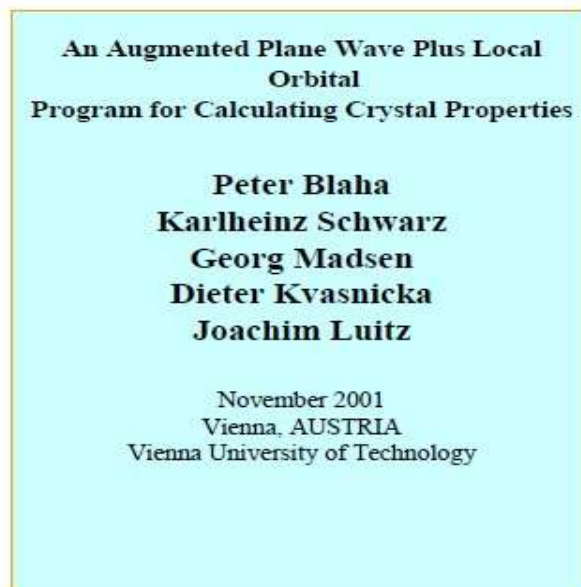
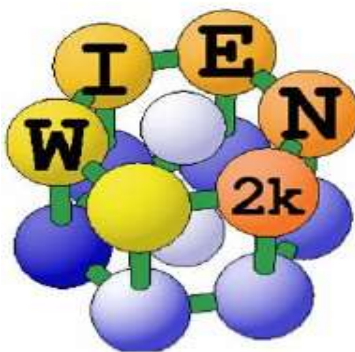


Figure II.3: Le code Wien2k.

II.10.1. L'initialisation :

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.10.2-Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant) :

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: il calcule les états et les densités de coeur.

- **MIXER** calcule la nouvelle densité électronique en additionnant les densités de cœur et de valence. Celle-ci ne sert pas directement de densité d'entrée pour le cycle suivant, elle est mélangée avec les densités des cycles précédents selon un schéma plus ou moins complexe.

La méthode la plus simple, due à Pratt [26], consiste en l'utilisation d'une combinaison linéaire de la nouvelle densité avec la densité précédente :

$$\rho_{new}(r) = (1 - \alpha)\rho_{old}(r) + (\rho_c(r) + \rho_v(r)) \quad (\text{II.33})$$

α étant le paramètre de mélange.

Comme nous l'avons déjà précisé, l'autocohérence est atteinte lorsque la nouvelle densité, issue du cycle, est semblable à la densité d'entrée.

II.10.3 Calcul des propriétés :

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

- **OPTIMISE** détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
- **TETRA** calcule la densité d'état totale et partielle.
- **SPAGHETTI** calcule la structure de bande en utilisant les valeurs propres générées par **LAPW1**. **OPTIC** calcule les propriétés optiques.
- **XSPEC** calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons **X**.

En résumé, un certain nombre de paramètres fondamentaux conditionnent le type et la précision du calcul autocohérent, que nous détaillerons dans le chapitre III pour chacun des calculs effectués :

- les rayons de sphères *muffin-tin* qui déterminent la taille relative des régions dans lesquelles les décompositions en ondes planes ou en ondes sphériques sont utilisées.

Un certain nombre de conditions doivent être respectées lors de la détermination de ces rayons :

- les sphères *muffin-tin* ne doivent pas se recouvrir. Ceci est facilement vérifiable grâce au programme NN ;
- les rayons des sphères correspondant aux différents atomes ne doivent pas être trop différents entre eux afin d'éviter l'apparition de 'bandes fantômes [27] ; les rayons doivent être définis de telle sorte que les fonctions d'onde de cœur soient strictement localisées dans les sphères.

- le paramètre $\max RK$ est le produit du rayon de la plus petite sphère *muffin-tin* par la norme du plus grand vecteur d'onde intervenant dans la décomposition en ondes planes des fonctions d'onde ($2\max K$ est l'équivalent du cutt-off utilisé dans les calculs en ondes planes et pseudo-potentiel). Cette quantité va naturellement déterminer la taille de la base utilisée et donc la taille des matrices à diagonaliser, qui est égale à la somme du nombre d'ondes planes et du nombre d'orbitales locales.
- la paramètre $\max l$ qui correspond au moment angulaire maximum intervenant dans la décomposition des fonctions d'ondes dans la sphère de muffin-tin sur la base des harmoniques sphériques.
- le type de fonctionnelle d'échange-corrélation.
- le nombre de points k . Le nombre minimum de points k dans la première zone de Brillouin, requis pour assurer la convergence de la densité d'états totale, a été retenu.

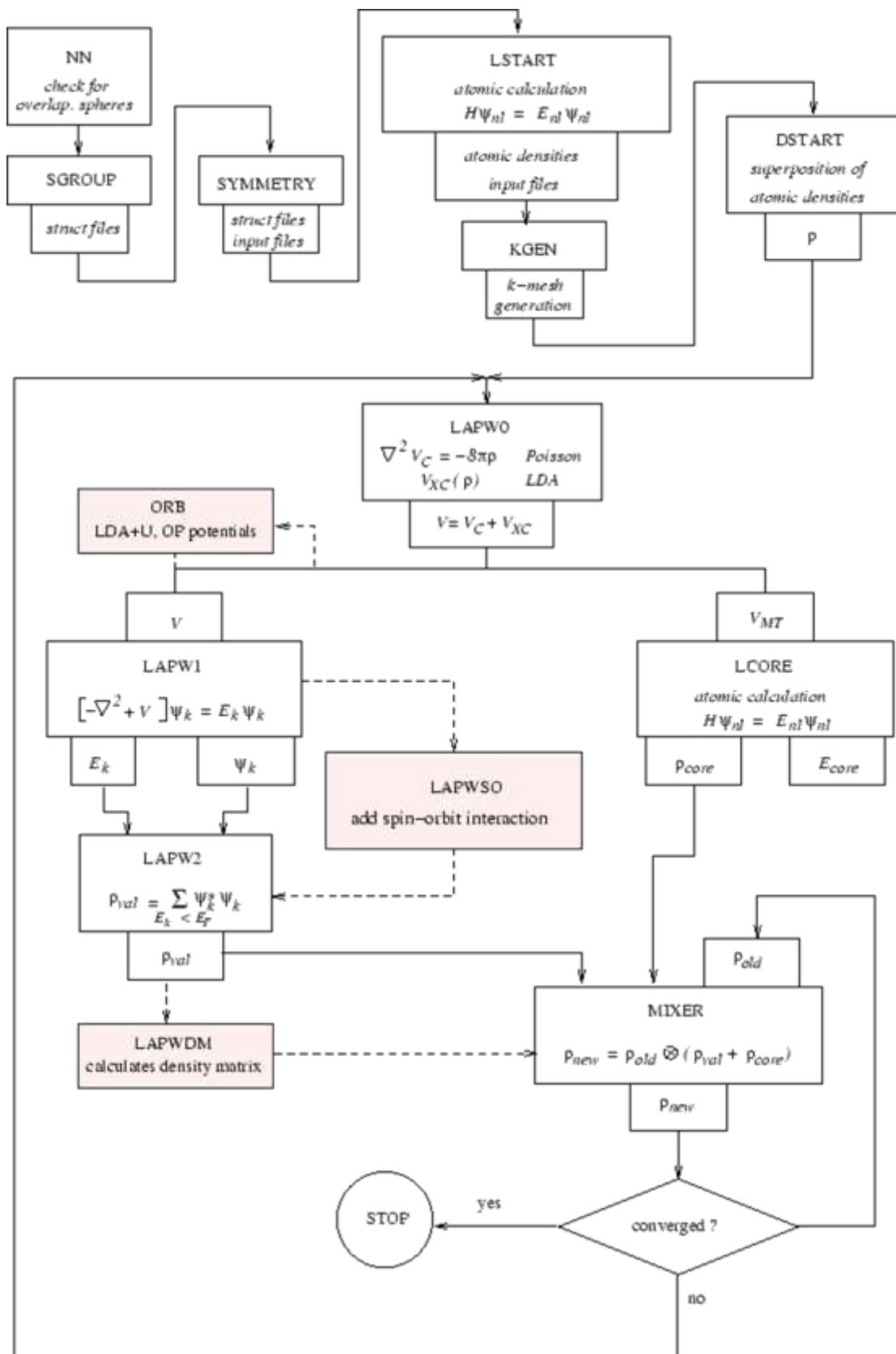


Figure II.4 Organisation des modules du logiciel Wien2k.

II.11-Conclusion

Ce chapitre est fragmenté en deux parties :

- Dans la première partie, nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté sur tous les points essentiels et relatifs à notre travail.
- Dans la deuxième partie, nous avons abordé les méthodes ab initio, telles que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). Nous avons expliqué ses définitions et ses principes fondamentaux. Enfin, nous avons brièvement présenté le code de calcul WIEN2k et le fonctionnement de ses sous-programmes, qui constituent un outil essentiel pour l'application de la méthode FP-LAPW.

Bibliographie

- [1] S.Noui, les alliages d'heusler demi-métallique : études théorique des propriétés magnétiques et électroniques, thèse doctorat, université Batna 1, (2019).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
- [3] A.Boumaza.Etude abi initio des pc structurales, électroniques et thermique des ternaires et quaternaires .these de doctora En physique. Université Badji –Mokhtar.2014
- [4] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Phil. Soc., 23, 542, (1927).
- [5] E. Fermi, Un metodo satatistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome, Rend. Accad. Naz. Lincei, 6, (1927) 602.
- [6] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford Science Publication), (1989).
- [7] D.Yagoubi. Etude des propriétés structurels élastiques, électroniques et magnétiques du composé full heusler .mémoire de master en physique. Université Dr.Tahar Moulay de Saida.2017
- [8] Z.Ayat.calcul des propriétés électroniques de quelques dihdrures de terres rares déterminées par le code de simulation WIEN2K. Université de Kasdi Merbah ourgla.
- [9] M.Benaouali. contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétique des terres rares lourdes a base d'azote. Mémoire de master en physique. Université Hassiba benbouali de Chelef .2016
- [10] A.Berghout. Etude abi initio de composés et d'alliage ternaires a base de béryllium .thèse de docorat en physique. Université sité paul verlaine-Mtz.2007
- [11] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [13] MARTENS, T., D'HAEN, J., MUNTERS, T., BEELEN, Z., GORIS, L., MANCA, J.,D'OLIESLAEGER, M., VANDERZANDE, D., DE SCHEPPER, L.et ANDRIESSEN, R.(2003).
- [14] J.A.White and D.M.Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations .Pys .Rev. B. 50(70):4957,Aug1994.

Chapitre III :

Resultats et discussion

III.1- Introduction :

Dans le cadre de la DFT, les méthodes ab initio autorisent la prédiction des propriétés physiques des matériaux solides. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour interpréter des mesures expérimentales.

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectriques du composé NiZrC.

Avant d'exposer nos résultats, nous allons, tout d'abord faire des études sur les paramètres qui conditionnent de manière cruciale toutes les simulations ab initio dans un formalisme DFT+FPLAPW.

III.2-Détail de Calcul

Les calculs des propriétés structurales, électroniques élastique et thermoélectriques sont effectués à l'aide du code WIEN2K [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [2]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzhop [3]. Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont étendue en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères *Muffin-tin* avec un cutoff (rayon de coupure), tandis que l'autre région est composée de la région interstitielle entre les sphères. Les calculs sont effectués en développant les fonctions d'onde jusqu'à $l_{max} = 10$ à l'intérieur des sphères *Muffin-tin* ; cependant, dans la région interstitielle, la densité de charge de Fourier a été développée jusqu'à $G_{max} = 12$ et dans la série de Fourier. Les ondes planes sont limitées à $RMT \cdot K_{max} = 8$.

Une énergie de coupure de -6 Ryd a été employée pour séparer les états de cœur et de valence et des k points $12 \times 12 \times 12$ ont été utilisés pour l'intégration numérique de la zone de Brillouin. Dans ce travail, nous avons obtenu les rayons *Muffin-tin* (*RMT*) égaux à 2.5, 2.2, 2.0 u.a (unités atomiques) pour Ni, Cu, Zr, C, et B, respectivement. De plus, ce matériau Half-Heusler cristallise dans la structure cubique avec le groupe spatial $F4\bar{3}m$ (No. 216).

Cependant, l'étude ultérieure a démontré que la structure change en fonction de la configuration de la position atomique, ce qui entraîne trois structures différentes détaillées dans le tableau suivant.

Tableau III.1: configurations possibles du composé Ni ZrC

Compounds	Ni	Zr	C
α phase	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4a (0, 0, 0)	4c (1/4, 1/4, 1/4)
β phase	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4a (0, 0, 0)
γ phase	4a (0, 0, 0)	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4b (1/2, 1/2, 1/2)

III.3-Propriétés structurales

Les propriétés structurales constituent la première et la plus essentielle étape de tout calcul. Cette détermination nous fournit des informations supplémentaires sur les propriétés du matériau observé. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le matériau demi Heusler en utilisant l'approximation GGA-PBE, ce qui caractérise que notre matériau NiZrC détaillé sur la (fig.1) révèle que les trois phases α , β et γ (voir Tableau III. 1) de l'énergie totale en fonction du volume des deux matériaux marque la stabilité dans les phases α voir la (figure1). Nous utilisons donc cette configuration pour le reste de nos calculs du composé étudié.

Cependant, il convient de noter qu'aucune donnée expérimentale n'est disponible pour comparer avec le résultat obtenu ; par conséquent, il s'agit d'une étude prédictive détaillée. La démarche utilisée pour déterminer les paramètres structuraux au voisinage de l'équilibre, (paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité, ou Bulk modulus B et sa première dérivée par rapport à la pression B'), consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à l'aide d'une équation d'état semi-empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [4] donnée par l'expression suivante :

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

$$\text{Avec : } V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-\frac{1}{B'}}$$

Où :

E_0 : l'énergie totale par unité de cellule.

B : le module de compressibilité.

V_0 : le volume à l'équilibre statique.

B' : la première dérivée de (B) par rapport à la pression.

Tableau III. 2 : Le paramètre de réseau a (Å), le module de compressibilité B (Gpa), sa première dérivée de pression B' , le volume V_0 (Å³) et l'énergie de formation ΔH (eV).

composé	a (Å)	B (GPa)	B'	V_0 (Å ³)	ΔH (eV)
NiZrC	5.3326	199.72	4.08	255.84	-0.17

Les paramètres de composé sont résumés dans le tableau 1. L'estimation de l'énergie de formation (ΔH) de ce composé est essentielle pour étudier leur stabilité thermodynamique. Nous avons donc calculé cette dernière pour cet alliage en utilisant la formule suivante :

$$\Delta H^{XZrZ} = E_{tot}^{XZrZ} - (E_X^{bulk} + E_{Zr}^{bulk} + E_Z^{bulk}) \quad (\text{III.2})$$

Avec : E_{tot}^{XZrZ} est l'énergie totale d'équilibre du XZrZ (X=Ni, Z=C), E_X^{bu} , E_{Zr}^{bulk} et E_Z^{bulk}

C'est les énergies totales de chaque atome.

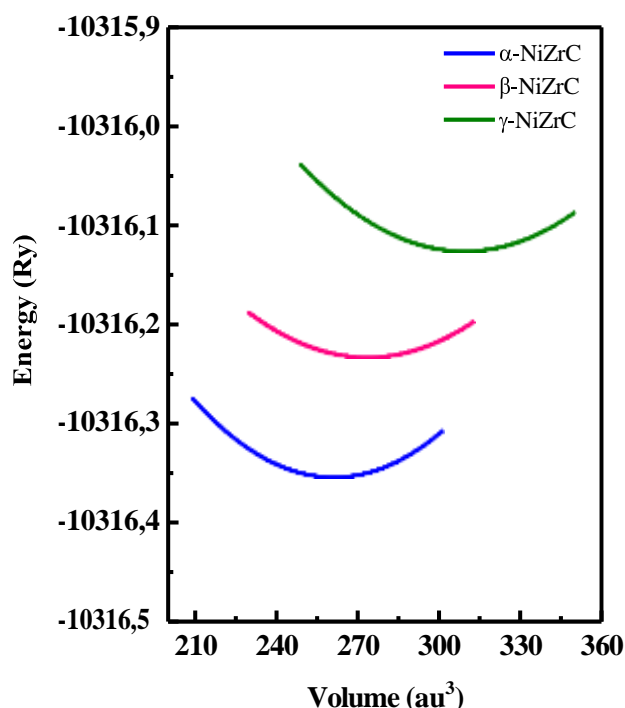


Figure III.1 : Variation de l'énergie totale du composé NiZrC en fonction du volume.

III.4-Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettant d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés (structure de bande; densité d'état et densité de charge) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction ainsi que la valeur du gap.

Ces propriétés peuvent nous ouvrir de nouvelles issues pour des applications technologiques très avancées qui peuvent être très utiles pour l'industrie.

III.4.1- Structure de bandes

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. Généralement, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

À partir de ces constantes élastiques indépendantes, nous pouvons rapidement calculer d'autres paramètres des propriétés mécaniques tels que le module de cisaillement isotrope G , le module de Young E , le module de compressibilité B , ainsi que le facteur d'anisotropie de Zener A , le rapport B/G , et le coefficient de Poisson, selon les équations suivantes.

$$B_V = (C_{11} + 2C_{12})/3$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]}$$

$$G_R = \frac{3C_{44}(C_{11} - C_{12})}{5}$$

$$B_H = \frac{(B_R + B_V)}{2}$$

$$G_H = \frac{(G_R + G_V)}{2}$$

Tableau III.3 : Calcul des constantes élastiques C_{ij} (GPa), modules de compressibilité B (GPa), module de Young E (GPa), le module de cisaillement G (GPa), coefficient de Poisson ν du composé half Heusler.

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{12}	C_{44}	B_H	G_H	ν
NiZrC	199.87	161.49	161.49	51.15	174.29	34.53	0.44

Selon ce tableau, les critères de stabilité mécanique sont satisfaits, et ces matériaux résistent à la déformation élastique. Nous remarquons que pour les deux composés, C_{11} est supérieur à C_{12} et C_{44} , ce qui indique une haute résistance à la déformation appliquée dans la direction [100]. La valeur critique du rapport de Born-Pugh (1,75) est un indicateur de la ductilité et de la fragilité des matériaux. Au-delà de cette valeur critique, le matériau est ductile, et en dessous, il est fragile. Le ratio pour le composé est de 5,04 pour NiZrC, dépassant la valeur limite de 1,75, en plus de la valeur positive de la pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$), confirmant la ductilité de ce composé.

III.5-Propriétés thermoélectriques

Cette étude examine les propriétés thermoélectriques des composés NiZrC Half-Heusler (HH) à l'aide du package BoltZtrap [6]. La compréhension de l'efficacité thermoélectrique de NiZrC est réalisée par l'évaluation des paramètres de transport tels que la conductivité électrique, le coefficient Seebeck, la conductivité thermique et le facteur de mérite (ZT) en fonction de la température (T en K) jusqu'à 1200 K. Les coefficients mentionnés ci-dessus sont visibles dans la Fig. 5. Pour une bonne performance thermoélectrique, il est nécessaire d'avoir un coefficient Seebeck élevé, une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique électronique [7].

Seebeck coefficient (a), la conductivité électrique (b), conductivité thermique (c) et le facteur de mérite ZT (d) en fonction de la température du composé NiZrC sont illustrés sur la (figure. **III.3**).

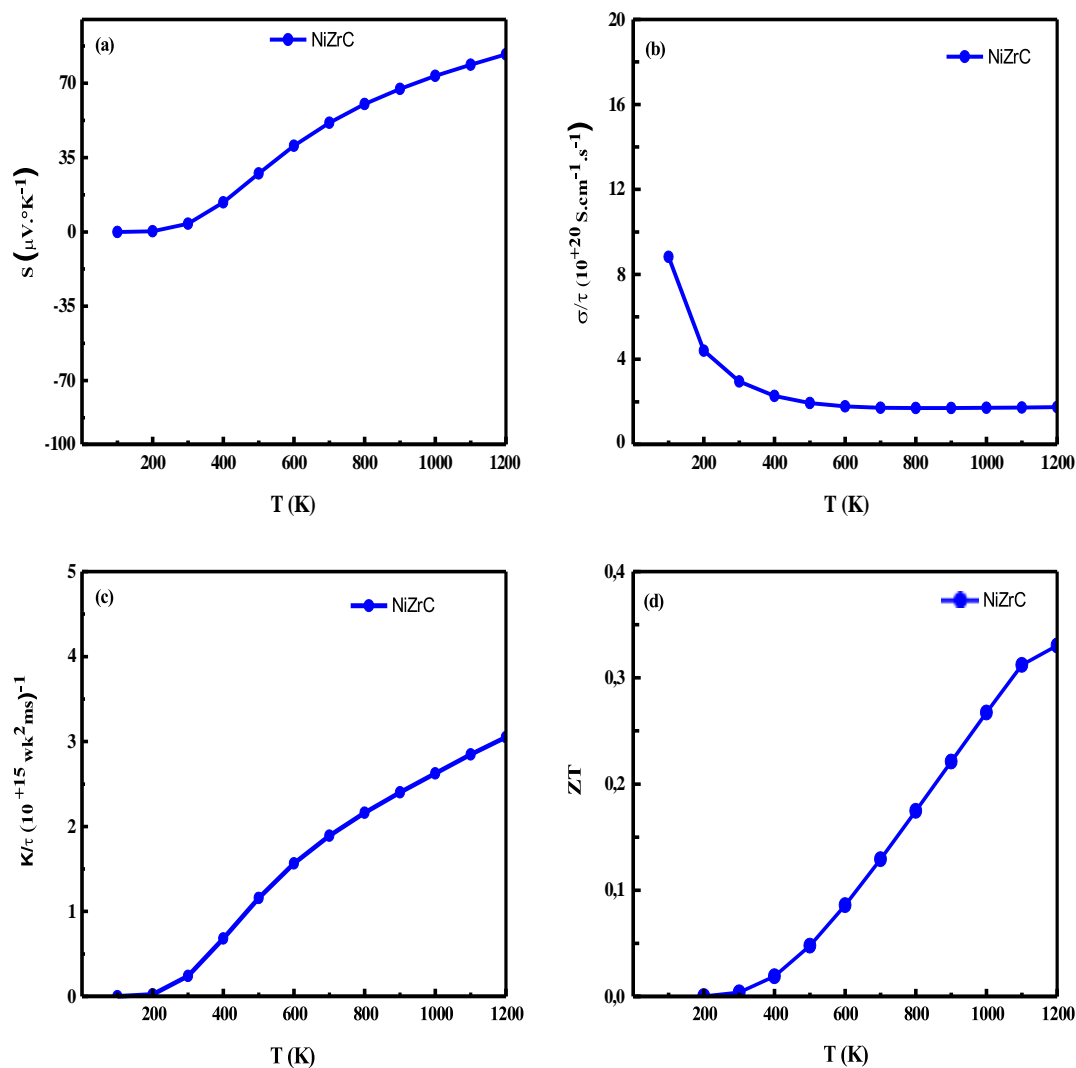


Figure.III.3. Seebeck coefficient (a), conductivité électrique (b), conductivité thermique (c) et le facteur de mérite ZT (d) en fonction de la température du composé NiZrC half-Heusler.

III.5.1-Coefficient de Seebeck

Le coefficient de Seebeck (S) quantifie la capacité d'un matériau à générer une force électromotrice en réponse à un gradient de température appliqué. En d'autres termes, il mesure l'efficacité des thermocouples ou le déplacement des électrons libres de la région la plus chaude vers la région la plus froide. Pour notre matériau, l'effet Seebeck a été étudié en fonction de la température dans un intervalle de [50 ; 800 K]. Pour une bonne conductivité électrique, le coefficient de Seebeck (S) doit être élevé.

La Figure.III.3 (a) du composé NiZrC illustre dans le coefficient Seebeck S ($\mu\text{V}/\text{K}$) en fonction de la température.

III.5.2- Conductivité électrique

Conductivité électrique (σ/τ) est une mesure de la capacité d'un matériau à conduire l'électricité c'est-à-dire la facilité avec laquelle les électrons peuvent se déplacer à travers un matériau en réponse à une différence de potentiel électrique. Pour un bon dispositif thermoélectrique, les matériaux doivent avoir une conductivité électrique élevée [8].

La Figure.III.3(b) montre la conductivité électrique (σ/τ) du HH NiZrC en fonction de la température. Cette représentation révèle que l'augmentation de la température entraîne une diminution de la conductivité électrique (σ/τ). Par ailleurs, les valeurs de la conductivité électrique (σ/τ) du NiZrC à température ambiante est de $3,26 \times 10^{20} \text{ S cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

III.5.3- Conductivité thermique (K/τ)

La conductivité thermique est une propriété physique qui mesure la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. L'idéal est que la conductivité thermique soit faible, scientifiquement parlant on souhaiterait que la chaleur soit transportée par des porteur de charge électrique (électrons ou trous) plutôt que par des vibrations thermiques (phonons).

Dans le cas contraire, c'est-à-dire une conductivité thermique élevée ceci facilitera la dissipation de la chaleur à travers le matériau, ce qui réduit l'efficacité de la conversion thermoélectrique. Où la conductivité thermique (K) est définie comme :

$$K = K_e + K_l \text{ où}$$

K_e et K_l , Sont respectivement les vibrations électriques et du réseau de la conductivité thermique totale K [9].

Le code BoltzTraP utilisé néglige la partie vibrations du réseau K_l devant la partie électronique K_e . Selon la loi de Wiedemann - Franz, la conductivité thermique électronique K_e est définie comme suit : $K_e = L \sigma T$, (L est le nombre de Lorentz). Selon la loi de Wiedemann - Franz, la conductivité thermique électronique (K_e) est définie comme suit : $K_e = L \sigma T$, (L est le nombre de Lorentz).

La Figure.III.3 (c) montre également deux observations : la conductivité thermique électronique (κ/τ) augmente avec l'augmentation de la température, et les valeurs de la conductivité thermique électronique (κ/τ) des NiZrC HHs à température ambiante sont respectivement de $0,23 \times 10^{15} \text{ W K}^{-2} \text{ m s}^{-1}$. Ce comportement est dû au caractère semi-conducteur du composé.

III.5.4-Facteur de mérite (ZT)

Le facteur de mérite (ZT) définit si le matériau a de bonnes propriétés thermoélectriques ou non. L'efficacité de la conversion d'énergie thermoélectrique TE dépend des coefficients de transport des matériaux constitutifs à travers la valeur de mérite $ZT = S^2 \sigma T / K$, où S, σ , K et T sont le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et la température absolue, respectivement [10]. Plus le facteur de mérite est élevé plus le matériau est bon [11]. Cela signifie qu'un matériau défini par un ZT supérieur ou égal à l'unité (1) représente le meilleur élément pour les dispositifs thermoélectriques [12,13].

Le facteur de mérite (ZT) est déterminé en fonction de la température (T) jusqu'à 1200 K, comme représenté dans la Figure.III.3 (d). Les valeurs de ZT atteignent leur maximum de 0,33 à 1200 K pour le NiZrC, tandis que les valeurs de ZT sont de 0,00 jusqu'à 200 K. De plus il est notable que la valeur de ZT augmente de 0 à 1200 K, Sur la base de ces résultats, il est conclu que les matériaux NiZrC pourraient être prometteurs pour les dispositifs thermoélectriques.

Bibliographie

- [1] S.E. Kulkova, S.V. Ereemeev, S.S. Kulkov, *Solid State Commun.* 130 (2004) 793.
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [4] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1994) 244.
- [5] M. Born, K. Huang, *Am. J. Phys.* 23 (1955) 474.
- [6] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67.
- [7] A.H. Reshak, *RSC Adv.* 6 (2016), 98197.
- [8] B. Behrametal. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 41, 297–303 (2016)
- [9] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* 7, (2008) 105.
- [10] H.J. Goldsmid, in: D.M. Rowe (Ed.), *Conversion Efficiency and Figure-of Merit*, CRC Handbook of Thermoelectric, Boca Raton, (1995).
- [11] Roux-Briffaud Jonas MP1 A2, *La Thermoelectricity* (2008).
- [12] Rabina. O, Y.M. Lin, and M.S. Dresselhaus, Anomalously high thermoelectric figure of merit in Bi_{1-x}Sb_x nanowires by carrier pocket alignment. *Applied Physics Letters*, 79(1), (2001) 81-83.
- [13] Takeuchi, T., Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials. *Materials transactions*, 50(10), (2009) 2359-2365

Conclusion générale

Conclusion

Les propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques étudiées d'un nouvel alliage Half-Heusler NiZrC montrent que le matériau étudié présente un comportement semi-conducteur, avec un gap direct de 0,185 eV. La valeur négative de l'énergie de formation, ainsi que les calculs des constantes élastiques, confirment la stabilité chimique du matériau. Les propriétés thermoélectriques étudiées à l'aide du code BoltzTraP, implémenté dans le programme Wien2k, fournissent une bonne indication de la performance de ce matériau. Dans les dispositifs thermoélectriques grâce à leur faible conductivité thermique, leur coefficient Seebeck élevé et leur haute conductivité électrique.

Les résultats obtenus nous ont amené à conclure les données suivantes :

- ✓ Les propriétés structurales : tels que le paramètre de réseau $a(\text{Å})$, le module de compressibilité $B(\text{Gpa})$, sa première dérivée de pression B' , confirme qu'aucune donnée expérimentale n'est disponible pour comparer avec le résultat obtenu. Cela signifie que nous avons travaillé sur un nouveau matériau.
- ✓ La propriété électronique : telle que la structure de bande qui montre la présence d'un gap direct de 0.185eV montre un caractère semi-conducteur en ce qui concerne la densité d'état DOS on indique la contribution d'état de chaque orbitale ceci résulte que notre composé est un semi-conducteur.
- ✓ Les propriétés élastiques : ont été largement étudiées et discutées au cours du dernier chapitre, d'où nous avons calculé les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), les modules de compressibilités (B), les facteurs d'anisotropie élastique (A), le module de cisaillement (G), et le rapport B/G . Le coefficient A est supérieure de l'unité ce qui nous permet de dire que notre composé est un matériau anisotrope. Le rapport B/G est supérieur valeur critique 1.75 pour le NiZrC c.-à-d. que notre composé est ductile.
- ✓ Propriétés thermoélectriques : Les résultats obtenus tel que le coefficient de Seebeck, le facteur de mérite ZT , la conductivité électrique et thermique indique que les Half-Heusler NiZrC peut être considéré comme une source d'énergie pour produire de l'électricité et pourraient être applicables dans le domaine des thermoélectriques.