



## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière : GÉNIE DES PROCÉDÉS**

**Option : GÉNIE DES PROCÉDÉS DES MATÉRIAUX**

### THÈME

*Analyse du transport thermoélectrique dans un alliage  
de type XYZ*

Présenté par:

1. BelhadriChahinez
2. Chaouch ZoulikhaNour El Houda

Soutenu le 06/06/ 2024 devant le jury composé de:

**Présidente : BenatmaneSaadiyaGrade MCA U - Mostaganem**

**Examinatrice : Mehtougui Nabila Grade MCA U - Mostaganem**

**Encadrante : Bendahma Fatima Grade Professeur U - Mostaganem**

**Année Universitaire : 2023 / 2024**



## **Remerciements**

---

*Notre travail a été réalisé au laboratoire « Technologie et propriétés des solides » (LTPS), 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 Madame **Bendahma Fatima**, Professeur à l'université de Mostaganem. Nous sommes particulièrement honorés par la présence de madame **BenatmaneSaadiya**, 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 madame **Mehtougui Nabila**, Maître de conférences à l'université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour avoir bien voulu faire partis du jury et d'avoir accepté d'examiner ce travail.*



## *Dédicaces*

---

*Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui  
me sont chers.*

- *A mon très cher Père.*
- *A l'âme pure de ma mère qui a un grand mérite de  
m'avoir ici et qui j'aurais souhaité qu'elle soit avec moi  
ce jour.*
- *A mes deux frères Djamel El dine et Mohamed El  
Amine ainsi ma seule sœur Nour El Houda Amel.*
- *A mon binôme zoulikhanour el houda et cher ami, à  
qui je souhaite bonne chance pour son propre  
projet « ChaZou collection ».*

*A toute ma famille maternelle et paternelle.*

---

*Chahinez*



### *Je dédie ce succès*

- *"À mon très cher père, Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, je tiens à honorer l'homme que tu es. Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation. Je t'aime papa et j'implore le tout-puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse. "*
- *"À ma chère mère, qui a toujours cru en moi et m'a encouragé à poursuivre mes rêves, même lorsque les obstacles semblaient insurmontables. Sans toi, je n'aurais pas acquis la force et la résilience nécessaires pour aboutir à ce stade. Ta lumière et ton amour continueront d'éclairer mon chemin. "*
- *"À mes frères Yahia, Mahmoud et ma chère sœur Nada pour leur encouragement continu, leur aide, en témoignage de mon profond amour"*
- *"À ma chère amie Chahinez, ton soutien sans faille et ton esprit libre ont toujours éclairé mon chemin. En écrivant ces lignes, je te remercie de l'énergie positive que tu apportes dans mon existence. Ta présence dans mon cœur est un trésor précieux. Merci, chère Chahinez, pour ton amitié inépuisable."*
- *"À moi-même, Pour ma réussite dans mes études et la réalisation de mon rêve de démarrer mon propre projet « ChaZou collection », et il y'a encore des objectifs à atteindre, si Dieu le veut.*
- *A toute ma famille maternelle et paternelle.*

## **Résumé**

Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques du composé demi Heusler CsCaPb ont été étudiées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k. L'approximation de gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) a été utilisée pour modéliser le potentiel de corrélation d'échange. Les résultats obtenus montrent que le composé CsCaPb présente un comportement ferromagnétique demi-métallique dans le canal majoritaire avec une polarisation absolue de 100% autour du niveau de Fermi. Les propriétés thermoélectriques sont déterminées par le codBoltz-Trap. Vu son facteur de mérite élevé, le CsCaPb présente une efficacité dans le domaine thermoélectrique.

**Mots clés:** DFT, GGA, Demi-Heusler, propriétés électroniques, propriétés thermoélectriques.

## **Abstract**

The structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of the half Heusler compound CsCaPb were studied using density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k code. The Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (GGA-PBE) was used to model the exchange correlation potential. The results obtained show that the CsCaPb compound exhibits half-metallic ferromagnetic behavior in the majority channel with an absolute polarization of 100% around the Fermi level. The Boltz-Trap cod determine the thermoelectric properties. Given its high figure of merit, CsCaPb is efficient in the thermoelectric field.

**Keywords:**DFT, GGA, Demi-Heusler, electronicproperties, thermoelectricproperties.

## ملخص

تمت دراسة الخواص الهيكلية و الإلكترونية و المغناطيسية و الحرارية لمركب نصف Heusler CsCaPb باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في كود WIEN2k. تم استخدام تقريبا لتدرج المعمم Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) لنمذجة إمكانات ارتباط التبادل. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن مركب CsCaPb يظهر سلوكًا مغناطيسيًا حديدياً نصف معدني في قناة الأغلبية مع استقطاب بمطلق بنسبة 100% حول مستوى فيرمي. يتم تحديد الخصائص الحرارية بواسطة كود Boltz-Trap. ونظرًا لجدارتها العالية، فإن CsCaPb فعال في المجال الكهروحراري.

**الكلمات المفتاحية:** DFT، GGA، نصف Heusler، الخواص الإلكترونية، الخواص الحرارية

## *Sommaire*

Remerciements .....	i
Dédicaces .....	ii
Résumé.....	iii
Sommaire.....	iv
Introduction générale.....	1
Bibliographie .....	3

### *Chapitre I*

#### *Thermoélectricité, Spintronique et matériaux Heusler*

I.1 Introduction.....	5
I.2 Thermoélectricité .....	5
I.2.1 Facteur de mérite .....	7
I.2.2 Applications de la thermoélectricité .....	7
I.3 Spintronique.....	8
I.3.1 Applications de la spintronique .....	8
I.3.1.1 Magnéto-résistance géante (MRG) .....	8
I.3.1.2 Magnéto-résistance tunnel (MRT).....	9
I.4 Alliages Heusler.....	10
I.4.1 Formule chimique des alliages Heusler .....	10
Bibliographie .....	12

### *Chapitre II*

#### *Méthodes de calcul*

II.1 Introduction .....	14
II.2 Equation de Schrödinger.....	14

<b>II.2.1</b>	<b>Approximation de Born-Oppenheimer .....</b>	<b>14</b>
<b>II.2.2</b>	<b>Approximation de Hartree et de Hartree-Fock .....</b>	<b>15</b>
<b>II.2.3</b>	<b>Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....</b>	<b>16</b>
<b>II.2.3.1</b>	<b>Modèle de Thomas-Fermi .....</b>	<b>16</b>
<b>II.2.3.2</b>	<b>Equations de Kohn-Sham .....</b>	<b>16</b>
<b>II.2.4</b>	<b>Energie d'échange et corrélation .....</b>	<b>16</b>
<b>II.2.4.1</b>	<b>Approximation du gradient généralisé (GGA) .....</b>	<b>17</b>
<b>II.3</b>	<b>Code Wien2k .....</b>	<b>18</b>
<b>II.4</b>	<b>Méthodologie de calcul .....</b>	<b>18</b>
	<b>Bibliographie .....</b>	<b>19</b>

## Chapitre III

### Résultats et discussions

<b>III.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>22</b>
<b>III.2</b>	<b>Propriétés structurales .....</b>	<b>22</b>
<b>III.3</b>	<b>Propriétés électroniques .....</b>	<b>23</b>
<b>III.3.1</b>	<b>Structure de bandes .....</b>	<b>23</b>
<b>III.4</b>	<b>Propriétés élastiques .....</b>	<b>24</b>
<b>III.5</b>	<b>Propriétés thermoélectriques .....</b>	<b>25</b>
<b>III.5.1</b>	<b>Coefficient de Seebeck (S) .....</b>	<b>26</b>
<b>III.5.2</b>	<b>Conductivité électrique (<math>\sigma/\tau</math>) .....</b>	<b>26</b>
<b>III.5.3</b>	<b>Conductivité thermique (<math>K/\tau</math>) .....</b>	<b>27</b>
<b>III.5.4</b>	<b>Facteur de mérite (ZT) .....</b>	<b>28</b>
	<b>Bibliographie .....</b>	<b>29</b>
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>30</b>

## Liste des figures

<b>Figure N°</b>	<b>Titre de la figure</b>	<b>Page</b>
I.1	Schéma illustrant une montre Thermique	<b>06</b>
I.2	Schéma illustrant des panneaux solaires	<b>06</b>
I.3	Voiture électrique	<b>07</b>
I.4	Sonde spatiale Pioneer à radio-isotope	<b>07</b>
I.5	Refroidissement à base de modules thermoélectriques : Machine à glace.	<b>08</b>
I.6	Schéma descriptif de la Magnétorésistance géante.	<b>09</b>
I.7	Schéma descriptif de la Magnétorésistance tunnel	<b>09</b>
I.8	Répartition des éléments composants les alliages Heusler	<b>10</b>
I.9	Structure cristalline de demi-Heusler XYZ (a) et d'alliage Heusler X <sub>2</sub> YZ (b)	<b>11</b>
III. 1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CsCaPb	<b>22</b>
III. 2	Structures de bande de CsCaPb (a) Spin majoritaire et (b) Spin minoritaire.	<b>24</b>
III. 3	Evolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température de CsCaPb	<b>26</b>
III. 4	Variation de la conductivité électrique de CsCaPb en fonction de la température	<b>27</b>
III. 5	Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température de CsCaPb	<b>28</b>
III. 6	Evolution du facteur de mérite en fonction de la température de CsCaPb	<b>28</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau N°</b>	<b>Titre du tableau</b>	<b>Page</b>
Tableau III.1	Trois configurations possibles pour le composé CsCaPb.	<b>23</b>
Tableau III.2	Le paramètre de réseau $a$ ( $\text{Å}$ ), le module de compressibilité $B$ (GPa), sa première dérivée de pression $B'$ , l'énergie de cohésion $E_C$ (eV), et le l'énergie de formation $E_f$ (eV)et l'énergie totale minimale $E_0$ (Ry)	<b>23</b>
Tableau III.3	Les constantes élastiques calculées $C_{ij}$ (GPa), module de compressibilité $B$ (GPa), module de cisaillement $G$ (GPa), coefficient de Poisson $\nu$ , facteur d'anisotropie $A$ et module de Young $E$ (GPa) du composé CsCaPb.	<b>25</b>

## **Introduction Générale**

La thermoélectricité, ou conversion d'énergie à partir de la chaleur, fait partie des nouvelles sources d'énergies renouvelables. La conversion d'énergie thermique en énergie électrique est l'un des piliers des temps modernes. Des millions de tonnes d'énergie fossile sont chaque jour sacrifiées à la fée électricité pour notre confort. Pourtant, une large part de cette énergie se perd dans l'atmosphère sous forme de chaleur dans les centrales électriques, ne pouvant pas être efficacement exploitée. Les progrès des transports ont augmenté considérablement [1].

De nombreux travaux de recherche ont étudié et proposé la récupération d'énergie comme une alternative aux modes de production d'énergie standard [2]. Par ailleurs, ces recherches répondent également à l'importance croissante accordée aux préoccupations environnementales [3]. Ces technologies de récupération d'énergie ambiante par des matériaux thermoélectriques sont apparues comme une solution prometteuse pour satisfaire les exigences d'alimentation d'une grande variété de dispositifs à base des matériaux solides.

Le progrès rapide du monde est liée à l'utilisation correcte des matériaux dans les différentes filières de vie, donc il est nécessaire de crée un champ spécialisé à l'étude par la caractérisation et la modélisation de ses matériaux, c'est la science des matériaux. Elle repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.). La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques confèrent aux scientifiques et aux industriels la possibilité d'élaborer de nouveaux matériaux aux propriétés et aux performances voulues pour différentes applications.

Au cours de ces dernières années, des nouveaux domaines d'applications émergés, comprenant des technologies environnementales comme la thermoélectrique [4, 5] et la technologie des cellules solaires [6], même la découverte récente des isolants topologiques qui présente un nouveau quantum d'état de la matière ; tous ces intéressantes propriété souvrent une grande porte aux technologies du futur avec des possibilités inimaginables pour l'utilisation les composés Heusler [7, 8].

Dans ce contexte, notre travail présente une étude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectrique du composé demi-Heusler CsCaPb.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante :

- Le premier chapitre, illustre l'explication détaillée de la thermoélectricité et ces effets thermoélectriques, nous rappelons par la suite certaines notions liées au magnétisme. Nous présentons des généralités sur les alliages Heusler et leurs propriétés et certaines applications liées aux composés Heusler ferromagnétiques dans la technologie.
- Le deuxième chapitre cible le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la DFT sont exposés. On a abordé le principe de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), avec une brève description du code Wien2k.
- Le dernier chapitre présente les résultats obtenus de l'étude des différentes propriétés du demi-Heusler CsCaPb.

Enfin, ce travail s'achève par une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus avec les interprétations associées.

## **Bibliographie**

- [1] Y.Xing, et al. Energy&Environmental Science 12.11, 3390-3399 (2019).
- [2] J.Yu, et al. Journal of PhysicsD:AppliedPhysics 51.11, 113001(2018).
- [3] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser and T.Gruhn, Phys. Rev, B81, pp. 075208(1–6)(2010).
- [4] Y.Xing, et al. Energy & Environmental Science 12.11, 3390-3399 (2019).
- [5] J.Yu, et al. Journal of Physics D: Applied Physics 51.11, 113001(2018).
- [6] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser and T.Gruhn, Phys. Rev, B81, pp. 075208(1– 6) (2010).
- [7] H.Zhao, et al. Advanced Energy Materials 7.18, 1700446 (2017).
- [8] M.Zeeshan, et al. Physical Review Materials 1.7, 075407 (2017).

***Chapitre I  
Thermoélectricité, Spintronique  
et matériaux Heusler***

---

### I.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'introduire le contexte dans lequel le mémoire s'inscrit. Tout d'abord, une généralité sur la thermoélectricité est détaillée. Ensuite, des définitions ainsi des applications qui utilisent des phénomènes du domaine spintronique sont donnés. Finalement, les principales caractéristiques des alliages Heusler sont présentées.

### I.2 Thermoélectricité

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Un matériau thermoélectrique permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (application de réfrigération); Ainsi l'énergie thermique peut être transformée en énergie électrique et réciproquement.

#### I.2.1 Facteur de mérite

Les qualités d'un matériau thermoélectrique se mesurent par un nombre sans dimension, appelé facteur de mérite  $ZT$  donné par la relation [1]:

$$ZT = TS^2 \frac{\sigma}{K} \quad (\text{I.1})$$

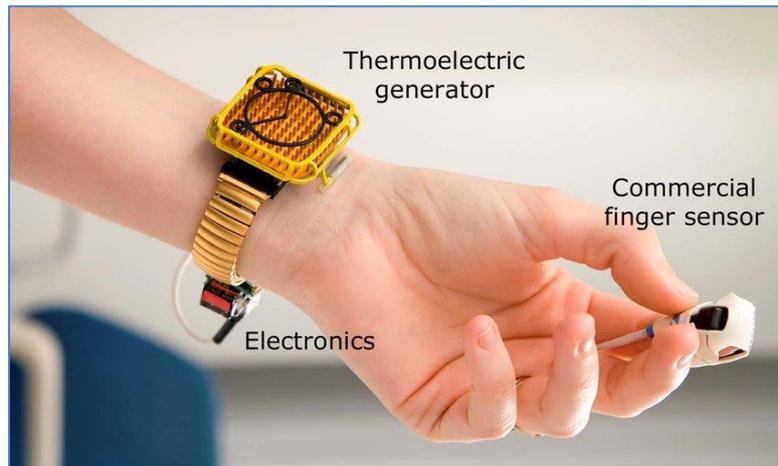
Avec  $T$  la température absolue (en Kelvin),  $S$  le pouvoir thermoélectrique (ou coefficient de Seebeck),  $\sigma$  la conductivité électrique et  $K$  la conductivité thermique.

D'un point de vue qualitatif, on comprend aisément qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder un bon coefficient Peltier ou Seebeck pour générer les effets attendus. Sa résistivité électrique  $\rho$  doit être faible pour minimiser les pertes de chaleur par effet joule, et il doit présenter une faible conductivité thermique  $k$  pour maintenir une différence de température appréciable aux bornes du matériau.

#### I.2.2 Applications de la thermoélectricité

Les générateurs thermoélectriques (GTEs) fonctionnant avec l'effet Seebeck 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 [2](Figure I.3).



**Figure.I.1** : Schéma illustrant une montre Thermique.

- ❖ Les panneaux solaires(Figure I.4).



**Figure.I.2** :Schéma illustrant des panneaux solaires.

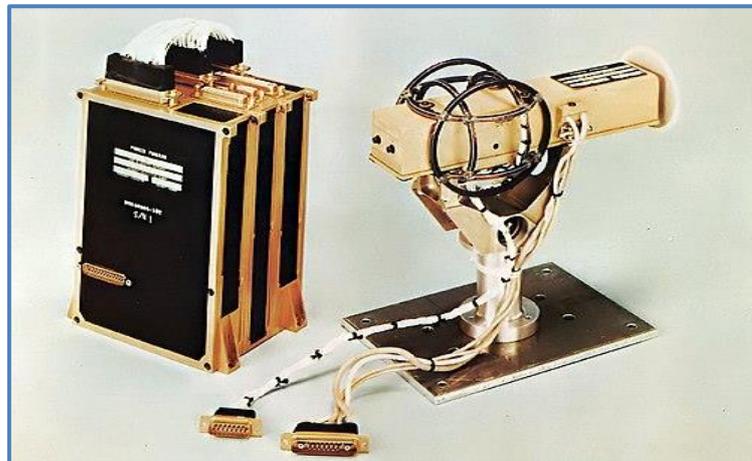
- ❖ Dans le domaine de l'automobile, Les générateurs thermoélectriques peuvent être utilisés pour récupérer les chaleurs rejetées et les transformer en une puissance électrique pour alimenter des dispositifs électriques du véhicule. Cette puissance récupérée pourrait également recharger les batteries à la place de l'alternateur(Figure I.5).



**Figure.I.3 :** Voiture électrique.

- ❖ 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 [3]. Ces générateurs peuvent convertir la chaleur produite par des sources radioactives en une puissance électrique (Figure I.6).

❖



**Figure I.4 :** Sonde spatiale Pioneer à radio-isotope

- ❖ 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 machines à glace (Figure I.7), etc...



**Figure I.5 :** Refroidissement à base de modules thermoélectriques : Machine à glace.

### **I.3 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 Fert en France et de Peter Grunberg en Allemagne [4]. 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[5, 6].

#### **I.3.1 Applications de la spintronique**

##### **I.3.1.1 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.8).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.

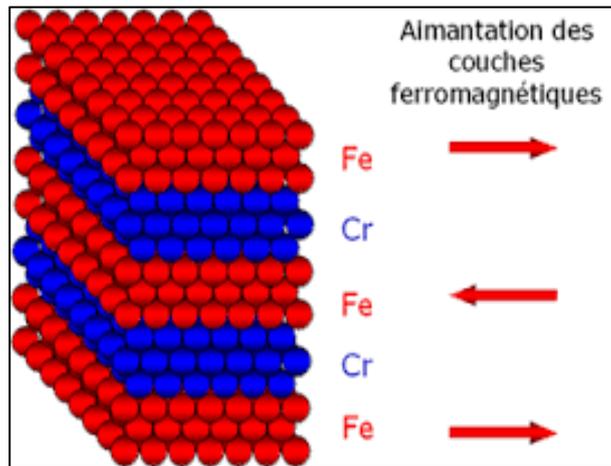


Figure I.6 : Schéma descriptif de la Magnétorésistance géante.

### I.3.1.2 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.8).

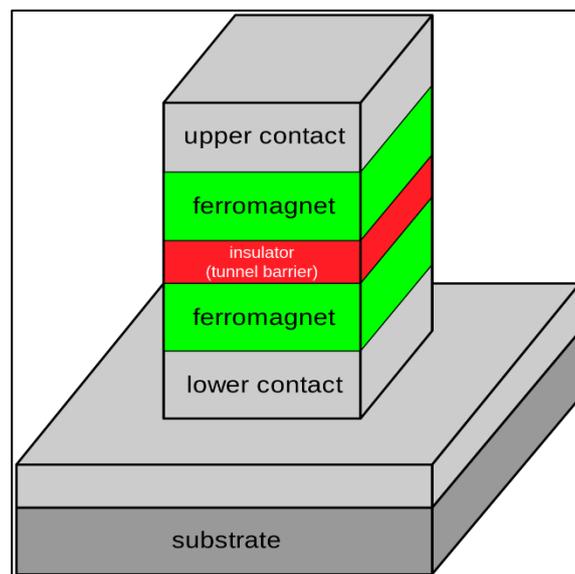


Figure I.7 : Schéma descriptif de la Magnétorésistance tunnel.

## I.4 Alliages Heusler

Les alliages Heuslers, appartenant à l'une des classes de matériaux intéressants sont intensivement utilisés dans les domaines thermoélectriques et de la spintronique. Leur histoire revient à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler a découvert que l'alliage  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien qu'aucun de ses éléments constitutifs n'ait été magnétique [7].

### I.4.1 Formule chimique des alliages Heusler

Les Heusler et demi Heusler ont les formules chimiques  $\text{X}_2\text{YZ}$  et  $\text{XYZ}$  respectivement, où X et Y sont des métaux de transition ou des terres rares, Y peut être aussi un métal alcalino-terreux mais Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique (un élément sp), comme il est représenté sur le tableau périodique des éléments par des couleurs dans la figure I.10. Selon les couleurs, plusieurs alliages Heusler et demi Heusler peuvent être formés.

Le tableau périodique ci-dessous est coloré pour indiquer les éléments utilisables dans les alliages Heusler. Les éléments sont classés en deux catégories principales :

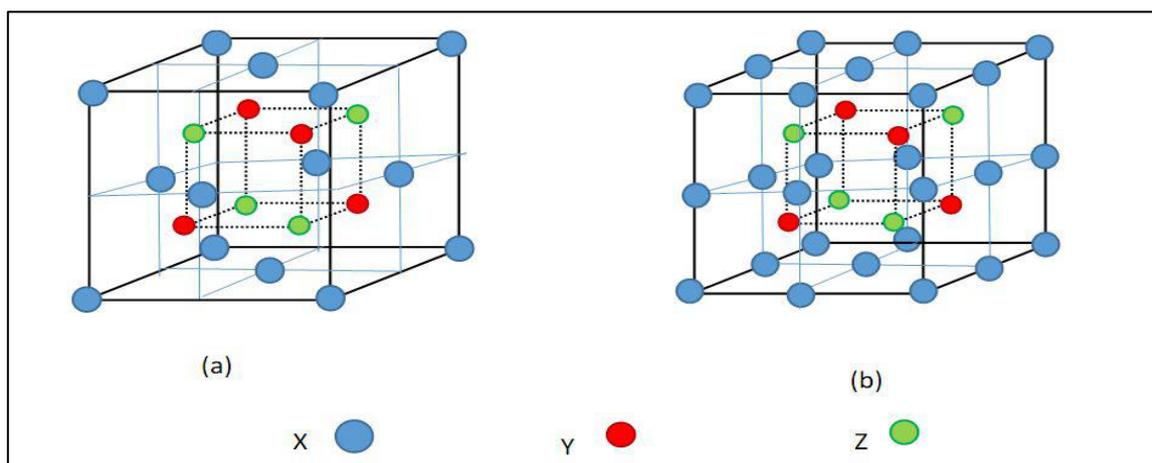
- Full-Heusler ( $\text{X}_2\text{YZ}$ )** : Éléments colorés en rouge et bleu.
- Half-Heusler ( $\text{XYZ}$ )** : Éléments colorés en vert.

Les éléments non colorés (blanc) ne sont pas utilisables dans ces alliages. Les numéros 1 à 8 indiquent les groupes du tableau périodique.

1	2	<b><math>\text{X}_2\text{YZ}</math> Full-Heusler</b>										3	4	5	6	7	8		
H	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	<b><math>\text{XYZ}</math> Half-Heusler</b>										Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra																		
		3											3						
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Figure I.8: Répartition des éléments composant les alliages Heusler

Selon les sites atomiques occupés par les atomes X, Y et Z dans la maille élémentaire, l'alliage peut adopter différentes structures avec un désordre atomique (Figure I. 11).



**Figure I.9:** Structure cristalline de demi-Heusler XYZ (a) et d'alliage Heusler X<sub>2</sub>YZ (b)

## **Bibliographie**

- [1] V.Richoux « Elaboration électrochimique en mode pulse de Tellure de Bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et de l'alliage ternaire  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  », Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, 2008.
- [2] 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.
- [3] G.Bennett, "Space nuclear power: opening the final frontier. In the 4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit" (IECEC), p. 4191, 2006.
- [4] M.N.Baibich, et al. Physical review letters 61.21: 2472-2475 (1988).
- [5] M. Julliere. Physics Letters A, 54: pp. 225–226 (1975).
- [6] M. Johnson and R.H.Silsbee. Physical Review Letters, (54): 1790–1793 (1985).
- [7] F.Heusler. Verh. d. DPG, 5: 219 (1903).

***Chapitre II***  
***Méthodes de calcul***

---

## II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer les méthodes utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger avec ces différents niveaux d'approximations qui permettent de traiter des systèmes de taille important (système complexe).

Le calcul de ces propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. Plusieurs approximations ont été proposées pour résoudre ce problème ; l'une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les approches et les approximations utilisées et tout l'environnement du code Wien2K que nous utiliserons dans cette étude [1].

## II.2 Equation de Schrödinger

Pour un système de N électrons dans l'état stationnaire [2], l'équation de Schrödinger est donnée par la formule suivante:

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

E: est l'énergie totale de système.

$\Psi$ : est la fonction d'onde indépendante de temps.

H : est l'Hamiltonien

L'étude des propriétés électroniques des matériaux nécessite la résolution de cette équation.

La résolution de l'équation de Schrödinger est extrêmement difficile car elle contient N+M corps avec 3 positions dans l'espace de chaque corps. Donc il s'agit de suivre certaines approximations pour obtenir la solution. La première approximation est l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

### II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3], suppose que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [4].

Selon cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ( $N_T=0$ ) et l'énergie d'interaction noyaux-noyaux devient constant, alors on peut simplifier l'Hamiltonien du système qui s'écrit comme suit :

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

$T_e$ : Énergie cinétique de N électrons de masse m

$T_N$ : Énergie cinétique des noyaux.

$V_{ee}$ : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$V_{NN}$ : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$V_{Ne}$ : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron.

La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer.

$$H_T = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{II.3})$$

### II.2.2 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock

On considère les électrons comme indépendants dans l'approximation de Hartree [5, 6], dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, désignant par l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [7]:

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots \dots \Psi_n(r_n) \quad (\text{II.4})$$

L'approximation de Hartree-Fock permet de réduire le problème de N corps à un problème d'un seul corps, ou chaque électron soumis à un potentiel effectif généré par les autres électrons. Notamment pour les systèmes de plusieurs électrons le calcul doit être difficile, pour cela on recourt à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

### **II.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

L'idée principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$ . Pour un système de N électrons,  $\rho(r)$  correspond à la densité électronique au point de l'espace  $r$  [8]. La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par Hohenberg et Kohn et ensuite étendus par Kohn et Sham [9, 10].

#### **II.2.3.1 Modèle de Thomas-Fermi**

L'avantage de ce modèle est que la densité ne dépend pas des trois coordonnées spatiales des électrons de système étudié [11, 12]. Ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Slater, Hohenberg et Kohn ont proposé une théorie exacte et plus élaborée, c'est la DFT qui est la méthode déterminant la densité de l'état fondamental. La DFT peut traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

#### **II.2.3.2 Equations de Kohn-Sham**

Kohn et Sham [13] ont démontré que la densité électronique exacte était donnée par une solution auto-cohérente d'un ensemble d'équations mono-électroniques, de type Schrödinger, appelées équations de Kohn-Sham:

$$\rho(r) = \sum_i |\Psi(r)|^2 \quad (\text{II. 5})$$

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

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(n) = T_{KS} + E_H(n) + E_{xc}(n) + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (\text{II. 6})$$

Avec  $T_{KS}$  l'énergie cinétique.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| \frac{\nabla^2}{2} \right| \Psi_i \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 7})$$

$E_H$  l'énergie d'Hartree :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II. 8})$$

### II.2.4 Energie d'échange et corrélation

La partie inconnue dans la fonctionnelle densité  $E(\rho)$  à été réduite à la fonctionnelle universelle  $F_{HK}(\rho)$  et finalement à une énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}(\rho)$ . L'énergie d'échange et corrélation regroupe donc deux termes : cinétiques et électrostatiques non classiques. Les interactions inter électroniques d'ordre purement quantiques gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans  $E_{xc}$ .

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

$$H_{KS}\Psi_i(r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II. 9})$$

Avec :

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{II. 10})$$

Et :

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n} = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II. 11})$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\rho(r)} \quad (\text{II. 12})$$

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

$$E_{xc}[n(r)] = \{V_{ee}[n(r)] - E_H[n(r)]\} + \{T[n(r)] - T_s[n(r)]\} \quad (\text{II. 13})$$

$E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  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.

### II.2.4.1 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans le cadre de la GGA [14], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^h[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.14})$$

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

Où  $\varepsilon_{XC}^h$  est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendante de la densité électronique et de son gradient. L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité.

## II.3 Code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha*, *Schwarz* et leurs collaborateurs [15]. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [16], des minéraux, des surfaces des métaux de transition ou encore des oxydes non ferromagnétiques [17]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [18]. La structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell (figure II.4).

## II.4 Méthodologie de calcul

Dans notre travail, les calculs sont effectués en utilisant le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2K[19]. Le potentiel de corrélation d'échange a été traité en utilisant l'approximation de gradient généralisée (GGA) dans le paramétrage de Perdew- Burke-Ernzerhof (PBE) [20]. Les rayons muffin tin (RMT) ont été choisis pour assurer la proximité des sphères et minimiser l'espace interstitiel.  $RMT \times K_{max} = 8$  (où  $K_{max}$  est l'amplitude du plus grand vecteur  $K$  dans l'onde plane et RMT est le rayon moyen des sphères de muffin tin), tandis que la densité de charge a été étendue à Fourier jusqu'à  $G_{max} = 12 \text{ au}^{-1}$ , où  $G_{max}$  est le plus grand vecteur dans l'expansion de Fourier. Nous avons effectué l'intégration sur les points  $k$  spéciaux de la zone de Brillouin de  $(14 \times 14 \times 14)$  avec 2000  $k$ -points, où la convergence auto-cohérente de l'énergie totale était de  $10^{-6} \text{ Ry}$ .

## Bibliographie

- [1] O.Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO), Thèse de doctorat, université Mohamed Bodiaf, Oran, 2010.
- [2] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de ABOU BAKR BELKAID, Telemcen, 2013.
- [3] H.A. Goodwin, Top. Curr. Chem. **234** (2004).
- [4] Y. Garcia, P. Gütllich, Top. Curr. Chem. **234** (2004) 49.
- [5] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, **89** (1928).
- [6] J.E. Enderby, A.C. Barnes, Rep. Prog. Phys. **53** (1990) 85.
- [7] B. E. Mellander, Phys. Rev. B **26**, (1982) 5886.
- [8] K.Hamar. Etude «ab initio» des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des couches d'alliages FePt L10, mémoire de master académique, Université de MOULOUD MAMMERI, TizziOuezzo.
- [9] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. **1**, **36**, B 864 (1964).
- [10] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. **140**, A1113 (1965).
- [11] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [12] E. Fermi, Z. Phys. Rev. **53**, (1951).

- [13] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
- [14] Perdew, J.P. and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 1981. **23**(10): p. 5048-5079.
- [15] Winkler, B., P. Blaha, and K. Schwarz, Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. *American Mineralogist*, 1996. 81: p. 545-549.
- [16] Kohler, B., et al. Frustrated H-Induced Instability of Mo(110). *Physical Review Letters*, 1995. 74(8): p. 1387-1390.
- [17] Wang, X.G., et al. The Hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry. *Physical Review Letters*, 1998. 81(5): p. 1038-104.
- [18] Blaha, P., et al. *Wien2k User's guide in An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, T.U. Wien, Editor. 2001: Vienna.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, *Wien2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*, Vienna University of Technology, (2018).
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.

***Chapitre III***  
***Résultats et discussions***

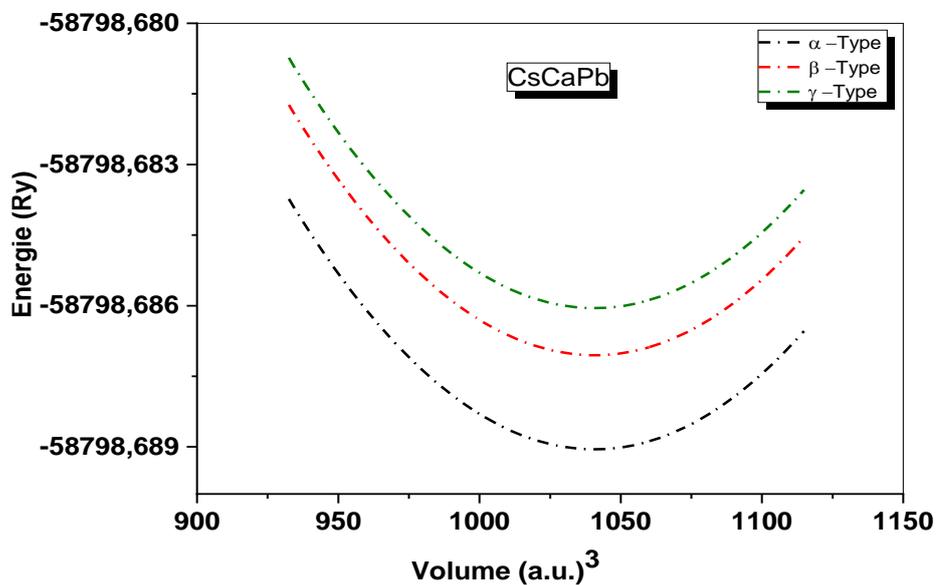
---

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous effectuons une étude détaillée des propriétés structurales, Heusler Electronique, élastique et Thermoélectrique des Composés CsCaPb. Cette étude théorique a été réalisée en utilisant l'approximation du gradient Potentiel Tran-Becke-Johnson généralisé (GGA-PBE) [1, 2] calcul amélioré des propriétés électroniques.

### III.2 Propriétés structurales

La découverte des propriétés structurales occupe la première place dans tout enquête ; les connaître nous renseigne mieux sur les propriétés du matériau a exploré - avant même de se plonger dans d'autres aspects physiques comme l'électronique ou le magnétique. La constitution d'un demi-matériel Heusler voit trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), avec la structure cristalline de CsCaPb. L'énergie totale du composé CsCaPb est illustrée sur la figure III.1 en fonction du volume et calculée à l'aide de la méthode GGA. Les résultats indiquent que l'état ferromagnétique ( $\alpha$  - Type) est plus favorable car il a une énergie plus faible que ( $\beta$  - Type) ou ( $\gamma$  - Type) qui se rapportent à la structure cubique.



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

Pour obtenir les propriétés structurales pour trois types de structure :  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  (voir Tableau III.1).

**Tableau III.1 :** Trois configurations possibles pour le composé CsCaPb.

Type/Atom	Cs	Ca	Pb
<b><math>\alpha</math>-Type</b>	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.75, 0.75, 0.75)	(0, 0, 0)
<b><math>\beta</math>-Type</b>	(0, 0, 0)	(0.75, 0.75, 0.75)	(0.25, 0.25, 0.25)
<b><math>\gamma</math>-Type</b>	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.75, 0.75, 0.75)	(0, 0, 0)

Les paramètres structuraux obtenus à l'équilibre statique (0K et 0GPa) sont présentés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2 :** Le paramètre de réseau  $a$  ( $\text{Å}$ ), le module de compressibilité  $B$  (GPa), sa première dérivée de pression  $B'$ , l'énergie de cohésion  $E_c$  (eV), et le l'énergie de formation  $E_f$  (eV) et l'énergie totale minimale  $E_0$  (Ry)

Composé	$a$ ( $\text{Å}$ )	$B$ (GPa)	$B'$	$E_c$ (eV)	$E_f$ (eV)	$E_0$ (Ry)
<b>CsCaPb</b>	8.52	13.94	3.75	-4.97	-4.18	-58798.6891

Il est important de calculer les énergies de formation ( $E_f$ ) et les énergies de cohésion ( $E_c$ ) de notre matériau afin de vérifier sa stabilité et la possibilité de le synthèse en utilisant les relations suivantes [3]:

$$E_f^{\text{CsCaSn}} = E_{tot}^{\text{CsCaSn}} - (E_{bulk}^{\text{Cs}} + E_{bulk}^{\text{Ca}} + E_{bulk}^{\text{Sn}}) \quad (\text{III.1})$$

Où  $E_{tot}^{\text{CsCaSn}}$  est l'énergie totale d'équilibre ;  $E_{bulk}^{\text{Cs}}$ ;  $E_{bulk}^{\text{Ca}}$  et  $E_{bulk}^{\text{Sn}}$  sont les énergies totales des composants atomiques dans la structure en vrac.

$$E_c^{\text{CsCaSn}} = (E_{atom}^{\text{Cs}} + E_{atom}^{\text{Ca}} + E_{atom}^{\text{Sn}}) - E_{tot}^{\text{CsCaSn}} \quad (\text{III.2})$$

Où  $E_{tot}^{\text{CsCaSn}}$  est l'énergie totale du matériau ;  $E_{atom}^{\text{Cs}}$ ;  $E_{atom}^{\text{Ca}}$  et  $E_{atom}^{\text{Sn}}$  sont les énergies totales des atomes libres.

### III.3 Propriétés électroniques

#### III.3.1 Structure de bandes

La structure électronique des bandes du composé CsCaPb est calculée selon les directions de symétrie dans la première zone de Brillouin (ZB), comme le montre la figure III.2. Nous notons que le canal à spin minoritaire est métallique, tandis que dans le spin majoritaire a un gap indirect près du niveau de Fermi d'environ 0.17 eV. Cela confirme que notre matériau est un ferromagnétique demi-métallique (FDM).

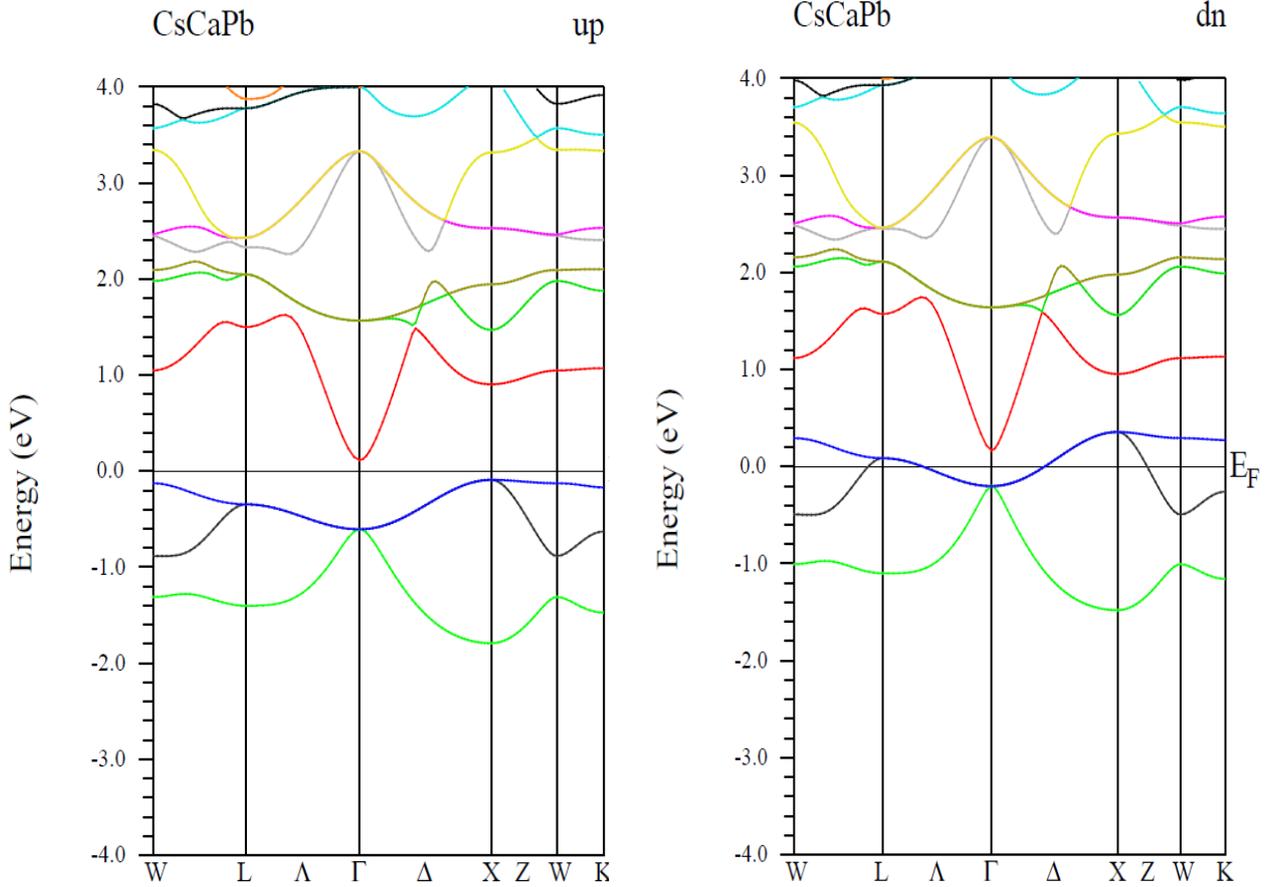


Figure III. 2: Structures de bande de CsCaPb (a) Spin majoritaire et (b) Spin minoritaire.

### III.4 Propriétés élastiques

Pour confirmer la stabilité de notre composé, les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) sont calculées à l'aide de la méthode contrainte-déformation selon l'approche (GGA-PBE). Pour un cristal cubique, il n'y a que trois constantes élastiques indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , où les conditions de stabilité mécanique doivent être ( $C_{11} - C_{12} > 0$ ;  $C_{11} + 2 C_{12} > 0$ ;  $C_{44} > 0$  et  $C_{12} < B < C_{11}$ ) [3]

Selon les valeurs obtenues dans le Tableau III.2, les critères ci-dessus sont satisfaits, confirmant la stabilité mécanique du matériau CsCaPb en phase cubique. D'autres paramètres macroscopiques tels que le module de cisaillement ( $G$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), le facteur d'anisotropie ( $A$ ) et le module de Young ( $E$ ) peuvent être calculés en utilisant l'approximation de Voigt – Reuss – Hill [4,5] selon aux expressions suivantes:

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5; G_R = 5C_{44}(C_{11} - C_{12})/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (\text{III. 3})$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (\text{III. 4})$$

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (III.5)$$

$$\nu = (3B - 2G)/[2(3B + G)]; A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}); E = 9BG/(3B + G) \quad (III.6)$$

**Tableau III.3 :** Les constantes élastiques calculées  $C_{ij}$ (GPa), module de compressibilité  $B$  (GPa), module de cisaillement  $G$  (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$ , facteur d'anisotropie  $A$  et module de Young  $E$  (GPa) du composé CsCaPb.

Composé	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$G$	$C^P$	$E$	$B/G$	$A$	$\nu$
CsCaPb	24.15	8.95	2.56	14.01	4.03	6.39	11.03	3.48	0.34	0.36

Le rapport de Pugh ( $B/G$ ) supérieur à 1,75 correspond à des matériaux ductiles, tandis que des valeurs inférieures sont associées à des matériaux fragiles. Le tableau III.3 montre qu'un rapport  $B/G$  de 3.48 correspond à un alliage CsCaPb ductile. De plus, le coefficient de Poisson peut également être utilisé pour définir la ductilité ou la fragilité d'un matériau. Par conséquent, ce dernier est considéré comme ductile si le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est supérieur à 1/3. Dans cette étude,  $\nu$  égal à 0,36 confirme les résultats ci-dessus. La valeur calculée du facteur d'anisotropie  $A$  est d'environ 0,27. Il s'écarte significativement de l'unité (tableau III.3), ce qui explique l'anisotropie de CsCaPb. De plus, une valeur élevée du module d'Young ( $E$ ) indique que le matériau est rigide. Le module de Young calculé était de 11,03GPa, indiquant qu'il s'agit d'un matériau flexible.

### III.5 Propriétés thermoélectriques

L'intérêt mondial pour les matériaux thermoélectriques augmente parce qu'ils peuvent convertir l'énergie thermique en énergie électrique ou fournir l'énergie électrique est directement utilisée pour la réfrigération [6,7]. Découverte de l'efficacité des matériaux Grâce à son énorme demande en matière de production d'énergie, de matériaux diélectriques et thermoélectriques leurs capacités de réfrigération. Les propriétés de transport des deux composés ont été calculées Code BoltzTrap[8] utilisant une approximation du temps de relaxation constant porteur de charge. Cette partie du travail est consacrée à l'étude des propriétés thermoélectriques des composés CsCaPb dans la plage de température de 0 à 800 K.

### III.5.1 Coefficient de Seebeck (S)

Les spins up et dn, respectivement. Le signe positif du coefficient de Seebeck suggère une conduction La description des propriétés thermoélectriques nécessite le calcul du coefficient Seebeck (S) reste un test sensible de la structure électronique des matériaux proches du niveau de Fermi. La figure III.3. Donne l'évolution de ce coefficient en fonction de la température. Le demi-Heusler CsCaPb présente un coefficient positif pour les spins up et dn. A 0GPa et 300K, les coefficients de Seebeck sont 2.18  $\mu\text{V}$  et 1.87 $\mu\text{V}$  pour du matériau faite par des porteurs de charge positifs (les trous), d'où ce matériau est de type p.

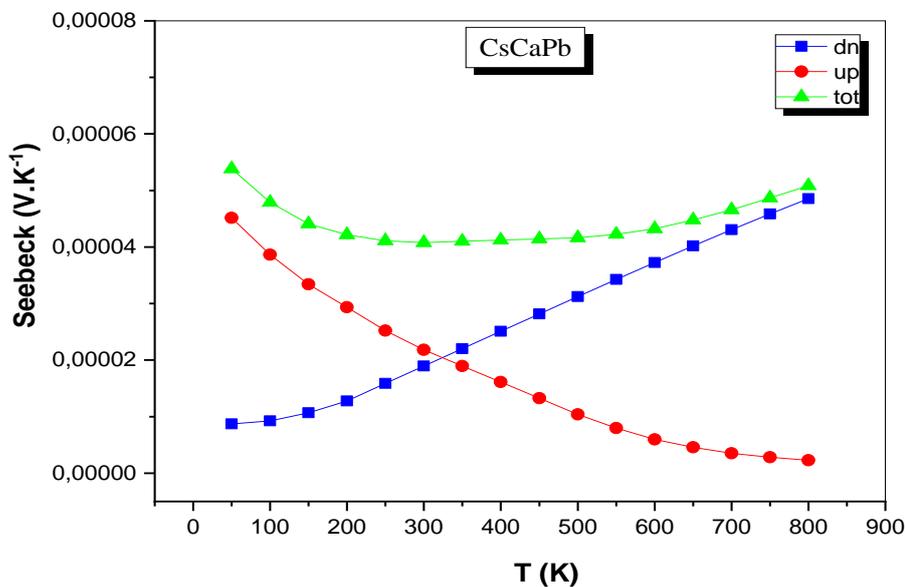


Figure III. 3 : Evolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température de CsCaPb

### III.5.2 Conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ )

La conductivité  $\sigma/\tau$  ( $\tau$  : temps de relaxation=  $10^{-15}$  s) est une propriété fondamentale des matériaux. Pour un bon appareil thermoélectrique, les matériaux doivent avoir une conductivité élevée [9]. La variation de la conductivité électrique pour CsCaPb en fonction de la température est présentée dans la figure III.4. Nous remarquons une stabilisation très importante de la conductivité électrique. Cette stabilisation est due au comportement semi-conducteur déjà constaté dans le tracé de sa structure de bande électronique. Au voisinage de la température ambiante (300 K) la valeur de la conductivité électrique est de  $2.24 \times 10^{20} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ . Donc on peut dire que le CsCaPb est un bon conducteur de l'électricité.

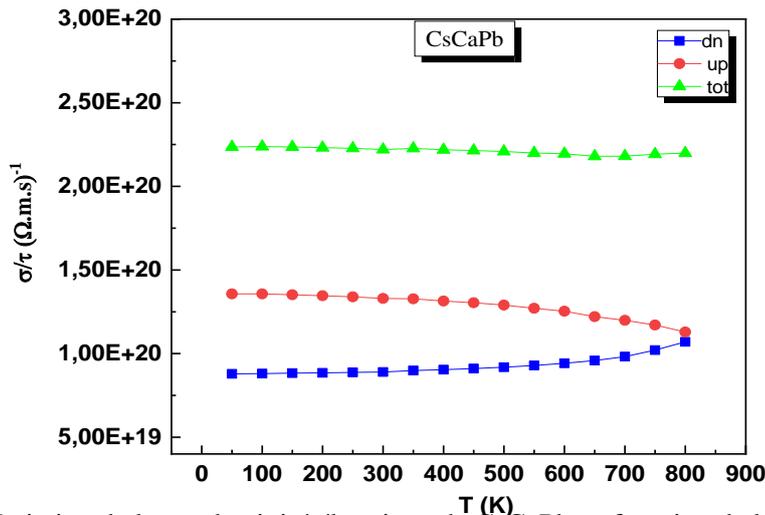


Figure III. 4 : Variation de la conductivité électrique de CsCaPb en fonction de la température.

### III.5.3 Conductivité thermique ( $K/\tau$ )

La conductivité thermique est principalement composée de deux types de conductivité électrique : La conductivité électronique ( $K_e$ ) et la conductivité thermique du réseau ( $K_l$ ) sont telles que :

$$K = K_e + K_l \quad (III.7)$$

La conductivité thermique d'un matériau est une mesure de sa capacité à transférer de l'énergie sous forme de chaleur. Dans cette étude, seule la contribution électronique ( $K_e$ ) a été évaluée La conductivité thermique a été réalisée avec le code BoltzTraPoù ( $K_l$ ) est négligeable [10,11]. La variation de la conductivité thermique avec la température est donnée par (figure III.5). On remarque une augmentation de la conductivité thermique avec l'augmentation de la température selon un profil quasi-linéaire. Les valeurs de la conductivité thermique à 300 K correspondent aux  $9.84 \times 10^{14}$  et  $5.08 \times 10^{14} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivement, pour les deux spins up et dn.

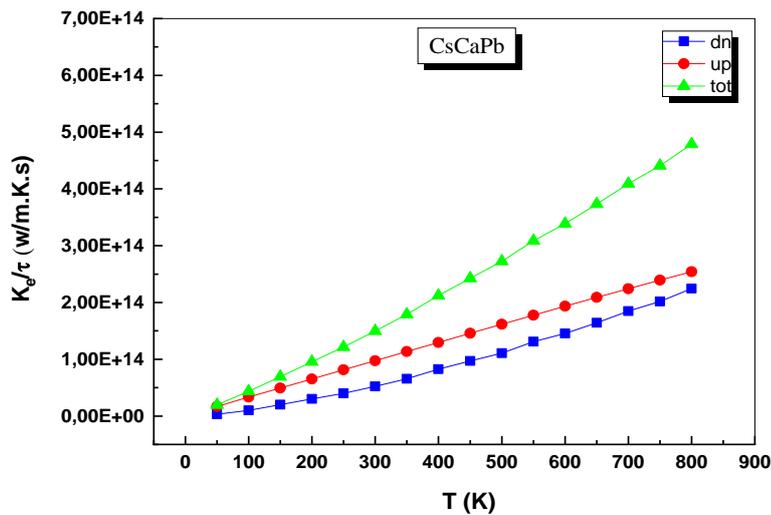


Figure III. 5 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température de CsCaPb.

### III.5.4 Facteur de mérite (ZT)

Pour quantifier l'efficacité thermoélectrique du composé étudié dans ce travail, nous nous sommes calculés l'évolution du facteur de mérite sur la plage de température commençant à 50 Jusqu'à 800 K. Pour deux états de rotation majoritaire (up) et minoritaire (dn), Le facteur de mérite ZT est présenté dans la figure III.6. Pour les états de spin minoritaires, la valeur ZT du CsCaPb diminue avec la température. La valeur ZT à 300 K est de 0.26. Pour l'état majoritaire, la valeur de ZT augmente à mesure que la température augmente. Les valeurs ZT sont proches de l'unité sur une large plage de température va de 0.90 (50K) à 0.94 (800K), ce qui confirme que le matériau est Bon candidat et valable pour les applications thermoélectriques.

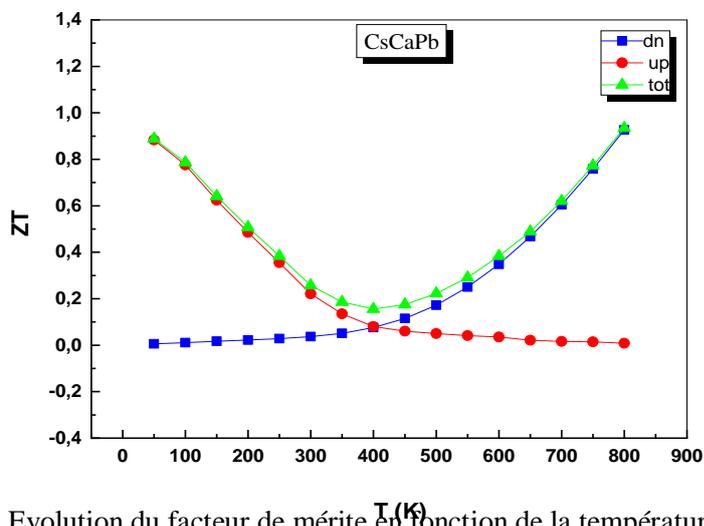


Figure III. 6 : Evolution du facteur de mérite en fonction de la température de CsCaPb.

## **Bibliographie**

- [1] Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)
- [2] Koller D., Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. B 83, 195134 (2011)
- [3] R. Hill, Proc. W. Voigt, LEHRBUCH der KRISTALLPHYSIK, Germany, LEIPZIG : B.G. TEUBNER, 1928.
- [4] Phys. Soc. A. 65, 349 (1952).
- [5] A. REUSS, Z. ANGEW, Math. Mech. 9, 49 (1929).
- [6] X.J.Tan, W.Liu, H.J.Liu, J.Shi, X.F.Tang, C.Uher: Phys. Rev. B. 85, 205 (2012).
- [7] Y.Pei, H.Wang, G.J.Snyder: Adv. Mater. 24, 6125 (2012).
- [8] G.K.Madsen, D.J.Singh, Boltztrap: Comput. Phys. Commun.175(1), 67–71 (2006)
- [9] R.B. Behrametal. Materials Science in SemiconductorProcessing. 41, 297–303(2016).
- [10] M. Hammou, F. Bendahma, M. Mana, S. Terkhi, N. Benderdouche, Z. Aziz and B.Bouhafs, SPIN. 4, 2050029 (2020).
- [11] F. Bendahma, M. Mana, M. Hammou, S. Terkhi, N. Benderdouche, and S. Bentata, RevistaMexicana de Física. 68 (2022) 1.

## **Conclusion générale**

Dans le présent mémoire, nous avons effectué une série de calcul de premier principe basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation GGA. Pour ce fait, nous sommes intéressés à étudier les alliages Heusler grâce à leurs intérêts technologiques et industriels.

Dans ce travail, nous étudions les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectriques des alliages HeuslerCsCaPb. Les résultats obtenus sont résumés comme suit :

- ❖ Nous avons commencé à calculer les propriétés structurales dans les trois configurations possibles à savoir le type ( $\alpha$ ), le type ( $\beta$ ) et le type ( $\gamma$ ) prises dans la phase ferromagnétique. L'étude de la structure des bandes électroniques montre que le composéCsCaPb à un caractère demi-métallique ferromagnétique (DFM).
- ❖ Les constantes élastiques  $C_{ij}$  obéissent aux conditions de stabilité cubique et indiquent que CsCaPb est ductile et anisotrope.
- ❖ Les propriétés thermoélectriques sont calculées dans l'intervalle de 50 à 800 K.
  - Les valeurs positives du coefficient de Seebeck confirmant la nature type p de ce matériau.
  - La conductivité électrique stabilise avec la température, ce dernier est dû au comportement semi-conducteur déjà constaté dans le tracé de sa structure de bande électronique.
  - La conductivité thermique augmente avec la température par la vibration des phonons.
  - Les valeurs maximales de ZT font du composé CsCaPb confirmer que ce matériau est un bon candidat thermoélectrique dans les hautes et les basses températures.
- ❖ Enfin, nous précisons que nos prédictions démontrent que CsCaPb sera un bon candidat pour des applications potentielles en spintronique, et conduira à des avancées fondamentales dans la conception de futurs matériaux d'énergie renouvelable pour des applications thermoélectriques tel que : la magnéto-électronique, les générateurs, les transformateurs et les mémoires magnétiques (disques durs, etc.), ainsi le domaine thermoélectrique.