



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS-MOSTAGANEM  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE

Domaine des Sciences de la Matière

Département de PHYSIQUE

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**

Pour obtenir le Diplôme de Master en Physique

Option : Modélisation et caractérisation des matériaux

Présenté par

**ISSAAD Fatima**

Intitulé :

**Etude comparative du calcul des gaps d'énergies par les approximations  
LDA, GGA et mBJ : Applications aux matériaux II-VI et III-V**

Soutenu le : 23/05/2017

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> Y. BENCHERIF	M.C.B	Université de Mostaganem	Présidente
M <sup>lle</sup> Z. MEGHOUFEL	M.C.B	Université de Mostaganem	Examinatrice
Mr A. BOUKRA	M.C.A	Université de Mostaganem	Encadreur

Année universitaire 2016-2017

## SOMMAIRE

<b>Introduction Général</b> .....	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

### **Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

I.1. Introduction .....	3
I.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer .....	5
I.1.2. Approximation de Hartree et Hartree-Fock .....	5
I.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	6
I.2.1. Théorème et Equation de Hohenberg-Kohn .....	6
I.2.2. Théorème de Kohn et Sham .....	7
I.2.3. fonctionnelle d'échange-corrélation .....	9
I.2.3.1. Approximation de la densité locale (LDA) .....	9
I.2.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	10
I.2.4. La procédure de calcul dans la DFT .....	10
I.3. La fonctionnelle de Tran et Blaha .....	12
I.4. Le code Wien 2k .....	13

### **Chapitre II : Les matériaux III-V et II-VI**

II.1. Introduction .....	16
II.2. Les Matériaux binaire .....	19
II.2.1. Les Matériaux III-V .....	19
II.2.2. Les Matériaux II-VI .....	19
II.3. Structure cristalline .....	20
II.3.1. Structure zinc blende .....	20
II.3.2. Structure wurtzite .....	20
II.3.3. La zone de Brillouin .....	21

### **Chapitre III : Résultat et Discussion**

III.1. Détail de calcul .....	23
III.2. Matériaux III-V .....	24
III.2.1. Propriétés structurales .....	24
III.2.2. Propriétés électroniques .....	28
III.2.2.1. Structure de bandes .....	28
III.2.2.2. Densité d'état .....	32

III.3. Matériaux II-VI .....	35
III.3.1. Propriétés structurales .....	35
III.3.2. Propriétés électroniques .....	40
III.3.2.1. Structure de bandes .....	40
III.3.2.2. Densité d'état .....	46
<b>Conclusion Général</b> .....	<b>48</b>
Référence bibliographiques .....	49

## Introduction générale

La recherche de nouvelles sources d'énergies non polluantes est devenue un enjeu majeur pour nos sociétés [1]. L'application de l'effet Seebeck pour la production d'électricité à partir de la chaleur apparaît à ce jour comme une voie très prometteuse. Ainsi, la thermoélectricité, ou conversion d'énergie à partir de la chaleur, fait partie de ces nouvelles sources d'énergies renouvelables [2]. C'est au cours des années 1960 qu'ont été développés les programmes de recherche les plus importants dans le domaine de la conversion énergétique à partir des matériaux semi-conducteurs. Les propriétés désirées pour les matériaux sont déterminées par le biais du facteur de mérite  $Z$  qui dépend des propriétés de transport du matériau, tels que la résistivité électrique, le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique. Par ailleurs, des matériaux thermoélectriques peuvent être utilisés pour évacuer la chaleur par effet Peltier, notamment pour refroidir des composants de la microélectronique.

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.

La conversion thermoélectrique est non-polluante contrairement aux batteries parce que les générateurs thermoélectriques ont une durée de vie presque illimitée. Bien que les performances des dispositifs thermoélectriques soient généralement faibles, ils sont irremplaçables pour certaines applications comme la production d'énergie électrique pour les sondes spatiales (utilisation de modules thermoélectriques). Dans la perspective d'applications à plus grande échelle, ils sont intéressants pour la climatisation ou la réfrigération. [3]

Bien que découverte il y a plus d'un siècle, la conversion thermoélectrique n'a pas trouvé d'applications industrielles généralisées du fait de son faible rendement (inférieur à 10 %). Ainsi les matériaux utilisables à température ambiante sont le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et le  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , appelés les Skutterudites ou le système  $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Te}$  aux températures intermédiaires, pour les hautes températures on trouve les composés du système  $\text{Si-Ge}$  nommés les Clathrates.

Ce mémoire est focalisé sur l'étude des propriétés physiques de matériaux half-Heusler qui sont très répandues et qui se trouvent sous une grande variété de compositions. L'objectif de cette étude est la contribution à la détermination des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques (pouvoir thermoélectrique, facteur de puissance ainsi que la figure de mérite) des alliages Heusler  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{NiSn}$  en utilisant des calculs ab-initio. Notre étude est basée sur les résultats du calcul, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k.

Le plan de ce mémoire est organisé comme suit :

Après une introduction générale, le premier chapitre traite la description des effets thermoélectriques dans leurs ensembles, avec une introduction aux alliages Heusler. Le deuxième chapitre est consacré aux résultats obtenus pour les alliages  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{NiSn}$  et à leurs interprétations. Pour valoriser les résultats obtenus, les résultats ont été confrontés à des travaux antérieurs. On termine cette étude par une conclusion générale en montrant les travaux en perspective pour la suite de ce thème.

**Chapitre 1**  
**Effets thermoélectriques**  
**et alliages Heusler.**

## I. La thermoélectricité :

### I.1.Introduction :

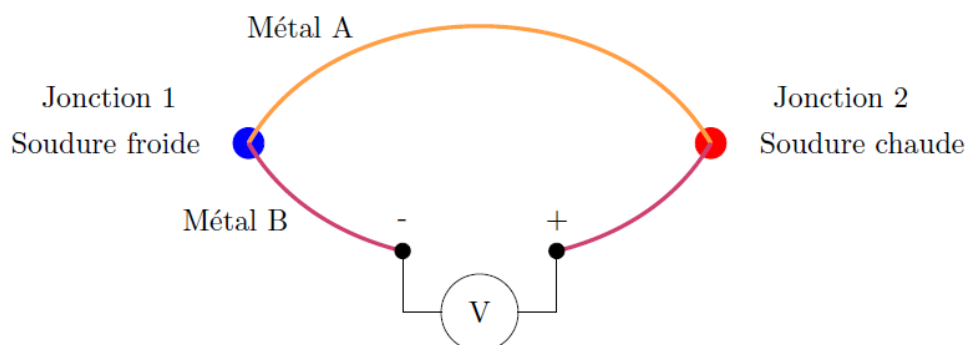
La thermoélectricité est une propriété intrinsèque aux matériaux qui leur confère la possibilité de convertir de l'énergie thermique en énergie électrique. Leurs rendements de conversion de la chaleur en électricité étant encore relativement faible, plusieurs méthodes sont mises œuvre dans le but de les améliorer. Il existe de nombreux matériaux thermoélectriques dont les propriétés trouvent des applications dans la plupart des domaines de la physique de la matière condensée. Les alliages half-Heusler les plus étudiés pour la thermoélectricité sont des intermétalliques semi-conducteurs. [1]

### I.2.Propriétés thermoélectriques :

Les effets thermoélectriques sont observés lorsqu'il y a simultanément dans un conducteur, écoulement de chaleur et de charge électriques. On dénombre trois effets : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson qui régissent la conversion d'énergie thermique en énergie électrique, ou vice versa. [2]

#### I.2.1 L'effet Seebeck ou pouvoir thermoélectrique S :

L'effet Seebeck, fut découvert par Thomas Johann Seebeck en 1821. Si un matériau est soumis à un gradient de température, on observe donc une différence de potentiel électrique aux bornes de ce matériau (figure I.1).



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

La mesure d'une différence de température  $\Delta T$  entre les jonctions de deux matériaux A et B implique la différence de potentiel électrique  $\Delta V$ , tel que :

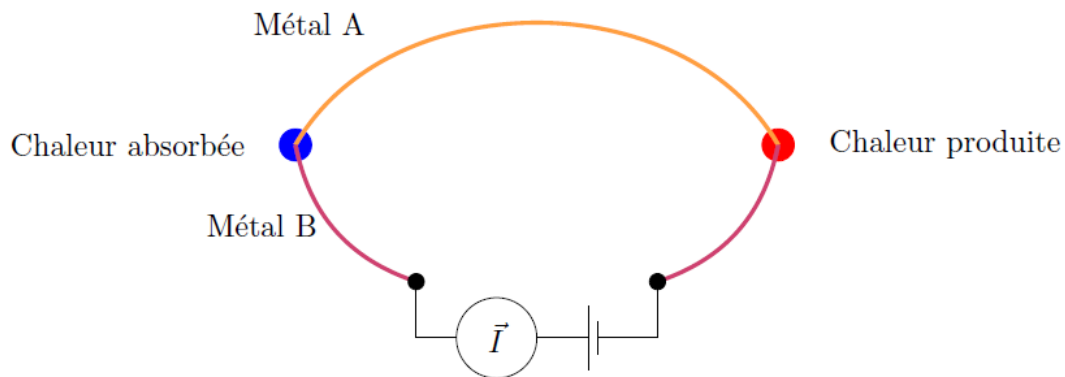
$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{en V/K}) \quad (\text{I.1})$$

Les coefficients de Seebeck des deux matériaux sont reliés au coefficient de Seebeck du couple par :

$$S_{AB} = S_A - S_B$$

### I.2.2. L'effet Peltier :

L'effet Peltier fut découvert en 1834, par le physicien Français Jean Peltier. Dans ce cas, un courant  $I$  est imposé à un circuit composé de deux matériaux entraînant une libération de chaleur  $Q$  (figure I.2).



**Figure I.2 :** Schéma illustrant l'effet Peltier.

Le flux de chaleur est associé à la circulation du courant électrique par la relation :

$$Q = \Pi_{AB} \times I \quad (\text{I.2})$$

Tel que  $\Pi_{AB}$  représente le coefficient de Peltier du matériau.

De plus les coefficients de Seebeck et Peltier sont reliés par la relation suivante :

$$\Pi_{AB} = S_{AB} \times T \quad (\text{I.3})$$



### I.2.3. L'effet Thomson :

Au contraire des coefficients de Seebeck et de Peltier, le coefficient de Thomson peut être directement défini pour un seul matériau. La présence simultanée d'un gradient de température et d'un courant induit une génération ou une absorption de chaleur dans chaque segment du matériau pris individuellement (figure I.3) [3].

Le gradient de flux thermique au sein du matériau est :

$$\frac{dQ}{dT} = I \frac{dT}{dx} \tau \quad (\text{I.4})$$

Où  $\tau$  est le coefficient de Thomson.

Il existe des relations entre les coefficients de Seebeck, de Peltier et de Thomson : [3]

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (\text{I.5})$$

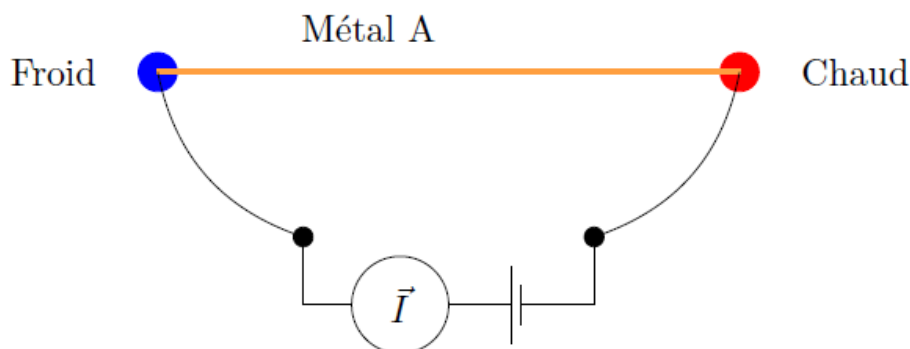
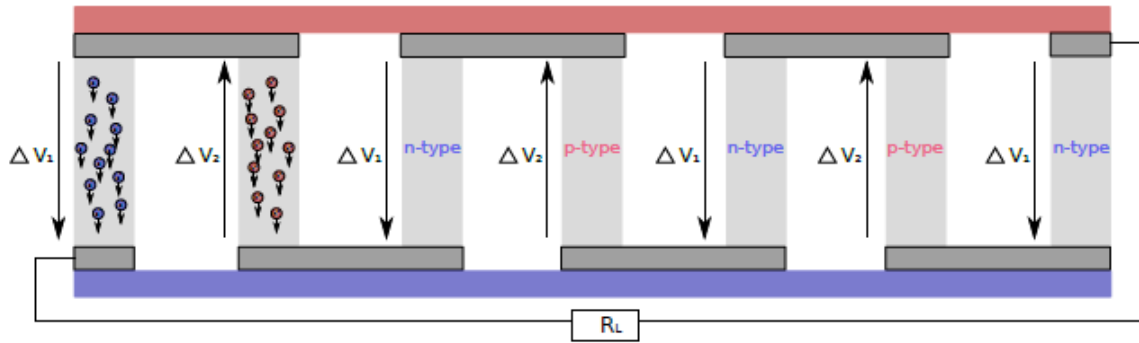


Figure I.3 : Schéma illustrant l'effet Thomson.

### I.2.4. Module thermoélectrique :

Deux matériaux sont nécessaires pour fabriquer un module thermoélectrique. Sa performance est d'autant plus importante que la valeur de la différence des coefficients de Seebeck de chaque matériau est grande. On utilise le plus généralement des couples de semi conducteurs. L'un des matériaux est un semi conducteur de type p (présentant un coefficient de Seebeck  $S > 0$ ) l'autre de type n (présentant un coefficient de Seebeck  $S < 0$ ) (figure I.4) [3].



**Figure I.4 :** Schéma d'un module thermoélectrique combinant des semi-conducteurs de type p et de type n. [1]

### I.2.5. Facteur de mérite :

Le rendement est défini comme le rapport de l'énergie électrique récupérée sur l'énergie thermique qui traverse le module.

Le rendement maximal est donné par [4] :

$$m_{max} = \sqrt{1 + \frac{1}{2} ZT} \quad (I.6)$$

Avec, Z le facteur de mérite.

### I.2.6. La figure de mérite :

Les qualités d'un matériau thermoélectrique se mesurent par un nombre sans dimension, appelé facteur de mérite ZT donné par la relation : [3]

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (I.7)$$

- T la température absolue (K).
- S le pouvoir thermoélectrique ou coefficient Seebeck ( $V \cdot K^{-1}$ ).
- $\sigma$  la conductivité électrique ( $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ).
- $\kappa$  la conductivité thermique ( $W/m \cdot K$ ).

Afin d'obtenir un facteur de mérite élevé, il faut simultanément un pouvoir thermoélectrique important pour convertir efficacement un gradient de température en différence de potentiel (ou un flux de chaleur en électricité), une faible résistivité électrique pour limiter l'effet Joule et une faible conductivité thermique pour imposer un gradient le plus grand possible.

Dans un solide, il y a deux contributions à la conductivité thermique, une du réseau par le biais des phonons  $\kappa_L$  et une autre directement par les électrons  $\kappa_e$  :

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_e \quad (\text{I.8})$$

La contribution des électrons à la conductivité thermique,  $\kappa_e$ , peut être liée à la conductivité électrique  $\sigma$  par : [3]

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (\text{I.9})$$

Où  $L$  est le facteur de Lorenz, qui vaut :  $2.4 \cdot 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$ . L'optimisation de  $ZT$  dépend à la fois du  $\kappa_e$  et de  $\sigma$ .

En effet, plus la conductivité électrique  $\sigma$  d'un matériau est bonne, plus la contribution électrique  $\kappa_e$  à la conductivité thermique  $\kappa$  est élevée.

Le lien entre la concentration de porteur  $n$  et le coefficient Seebeck  $S$  peut être compris grâce à des modèles de transport électronique. Le coefficient Seebeck peut s'écrire : [1]

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (\text{I.10})$$

Où  $m^*$  est la masse effective des porteurs de charge,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $h$  la constante de Planck,  $e$  la charge élémentaire et  $T$  la température.

La conductivité électrique peut s'écrire en fonction de la concentration en porteur de charge :

$$\sigma = ne\mu \quad (\text{I.11})$$

Un autre problème est lié à l'optimisation de  $ZT$ , la conductivité augmente avec le nombre de porteur de charge  $n$ , cela diminue le coefficient de Seebeck.

Il est lié à la masse effective des porteurs de charge. Une plus grande masse effective donne lieu à un meilleur coefficient de Seebeck. Cela implique que les porteurs de charge sont lourds, donc des mobilités plus petites. Or, la conductivité électrique est directement proportionnelle à la mobilité.

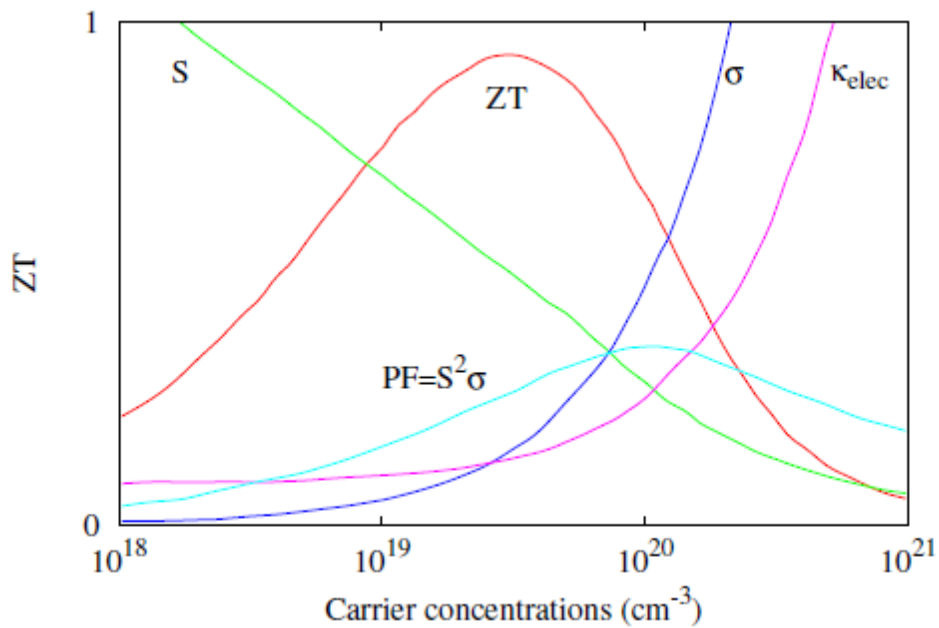
### I.2.7. Les différentes classes des matériaux utilisés en thermoélectricité :

Il existe trois types de matériaux, les métaux (sans gap), les semi-conducteurs (gaps petits) ainsi que les isolants (grands gaps). Le tableau I.1 donne quelques ordres de grandeur des propriétés thermoélectrique.

Propriétés	Métaux	Semi-conducteurs	Isolants
$S$ ( $\mu.V.K^{-1}$ )	$\sim 5$	$\sim 200$	$\sim 10^3$
$\sigma$ ( $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ )	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{-12}$
$Z$ ( $K^{-1}$ )	$\sim 3.10^{-6}$	$\sim 2.10^{-3}$	$\sim 5.10^{-17}$

**Tableau I.1 :** Propriété thermoélectrique des métaux, semi-conducteurs et isolants. [1]

L'évaluation d'un matériau thermoélectrique passe donc par la recherche d'un matériau possédant un pouvoir thermoélectrique élevé, une faible résistivité électrique et une faible conductivité thermique. Ces trois grandeurs sont liées et dépendent de la concentration des porteurs de charges. La variation de ces paramètres à température ambiante peut être représentée schématiquement par la figure I.5. La concentration optimale en porteurs de charge se situe entre  $10^{18} cm^{-3}$  à  $10^{21} cm^{-3}$ . L'ensemble de ces considérations fait que les matériaux les plus intéressants sont les semi-conducteurs.



**Figure I.5 :** Evolution de la figure de mérite ZT et des différentes propriétés électriques et thermiques en fonction de la concentration en porteurs de charges. [3]

### I.3. Matériaux prometteurs :

Actuellement, trois classes de matériaux sont spécifiquement étudiées suivant ces recommandations (structure complexe et atomes faiblement liés). Ce sont :

Les composés de type Half-Heusler, de formule générale XYZ avec X et Y des métaux de transitions et Z un métal, par exemple ZrNiSn (zirconium, nickel, étain). Ces composés présentent des facteurs de puissance  $S^2\sigma$  particulièrement élevée, à la fois en type-p et en type-n. L'une de leurs caractéristiques les plus intéressantes est la possibilité de dopage sur chacun des trois sites, ce qui tend en outre à modifier les vibrations de réseau.

Cependant leurs conductivités thermiques sont trop élevées, et les meilleurs ZT obtenus à l'heure actuelle sont de l'ordre de 0.7 à 700K-800K. [5]

La seconde famille de composés, qui présente un très grand nombre de variétés structurales, est celle des clathrates, Ces composés ont une structure assez ouverte constituée, pour les composés les plus étudiés à l'heure actuelle, d'un réseau de Si (silicium), GaGe (gallium

gérmanium) ou GaSn (galliumétain) formant de grandes cages dans lesquelles peuvent être insérés des atomes lourds (surtout des terres rares ou des alcalino-terreux) [6]. Leur conductivité thermique est comparable à celle du verre (l'atome inséré dans la cage diffuse fortement les phonons) tandis que les propriétés électroniques, qui sont essentiellement fonction du réseau, sont bonnes. Les meilleurs facteurs de mérite obtenus approchent l'unité autour de 800K. [7]

La troisième famille particulièrement étudiée est celle des skutterudites. Ces composés ont une structure cubique constituée d'un réseau de type  $MX_3$  (avec M un métal de transition et X= Arsenic, Phosphore ou Antimoine), avec au centre de ce réseau une grande cage dans laquelle peuvent être insérés des atomes lourds (surtout des terres rares) [8]. Ces composés possèdent des coefficients de Seebeck particulièrement élevés ainsi qu'une bonne conductivité électrique, mais leurs conductivités thermiques demeurent trop élevées. Les meilleurs facteurs de mérite obtenus sont voisins de 1, 4 autour de 800K. [9, 10]

#### **I.4. Les alliages Heuslers :**

##### **I.4.1. Introduction :**

Les alliages Heusler nommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le  $Cu_2MnAl$  est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne le sont pas. Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin. Parmi ces alliages on compte à peu près 3000 composés identifiés. Grâce à leurs larges propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement demi-métallique, semi-conducteur et supraconducteur. Ils se divisent en deux grandes familles : les alliages half-Heusler avec une formule chimique XYZ et les alliages full-Heusler avec une composition  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans la figure I.6.

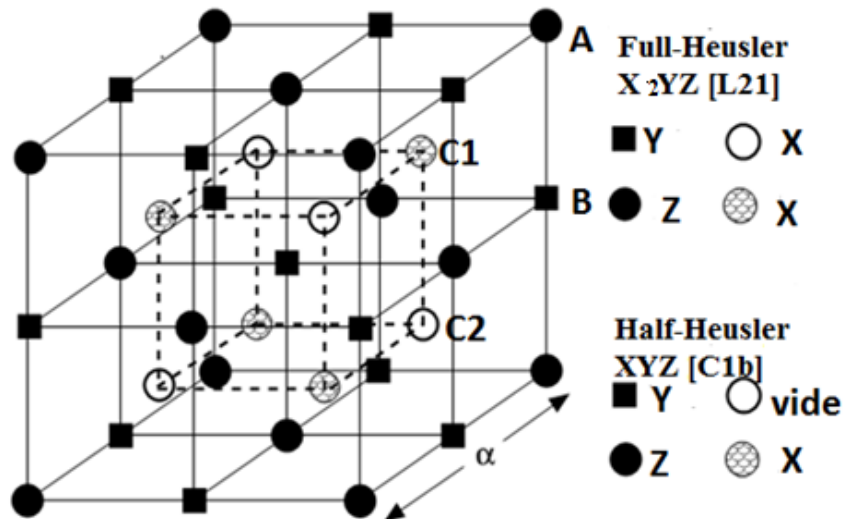
**X<sub>2</sub>YZ Heusler compounds**

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.6** : Répartition des éléments composants l'alliage Heusler dans le tableau périodique [11].

#### I.4.2. Structure cristalline:

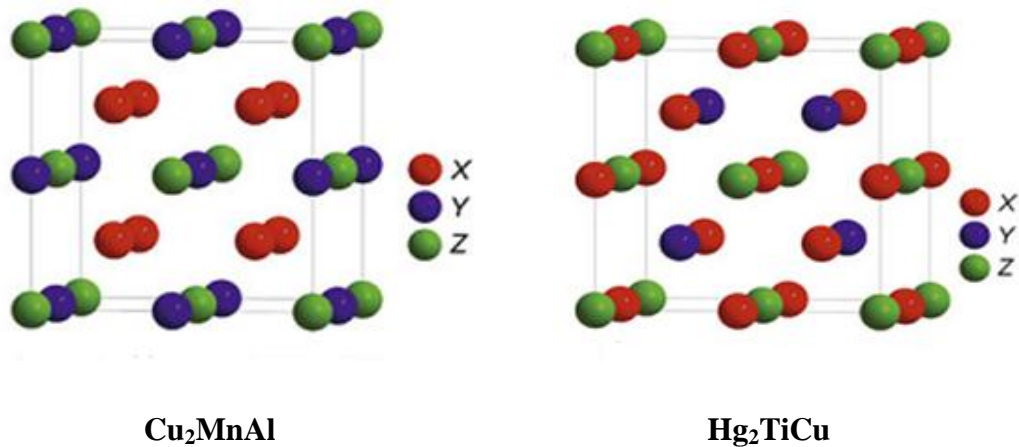
En Général, les alliages Heusler cristallisent dans une maille cubique, où ces trois différents éléments chimiques X, Y et Z s'arrangent sur un réseau cubique comportant 4 sites cristallographiques différents. L'atome X se trouve sur les sites C avec deux position différents C1 et C2 qui s'alternent périodiquement (le site C2 est vacant pour les half-Heusler), l'atome Y sur les sites B et l'atome Z sur les sites A de la structure L2<sub>1</sub>. Cette structure est formée par l'interpénétration de quatre réseaux cristallins cubiques à faces centrées. Deux sous-mailles sont occupées par X et les deux autres sont occupées par les éléments Y et Z, chez les half-Heusler on parle de structure cristallographique C1<sub>b</sub>. (Voir figure I.7).



**Figure I.7:** Structure cristalline d'un alliage Heusler et Half-Heusler. [12]

### I.4.3. Alliages full-Heusler :

Les alliages full-Heusler cristallisent selon une structure de type  $Cu_2MnAl$ , d'un groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , dans laquelle les deux atomes X occupent les positions  $(1/4, 1/4, 1/4)$  et  $(3/4, 3/4, 3/4)$  et les positions  $(1/2, 1/2, 1/2)$  et  $(0, 0, 0)$  sont occupées par les atomes Y et Z respectivement. En plus de cette structure, une structure inverse est observée si le numéro atomique de l'atome Y est supérieur à celui de X. cette structure est de type  $Hg_2TiCu$  de groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ , tels que les deux atomes X sont en positions  $(1/2, 1/2, 1/2)$  et  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , l'atome Y en  $(3/4, 3/4, 3/4)$  et atome Z en  $(0, 0, 0)$  (voir figure I.8).



**Figure I.8:** Structure des alliages Full- heusler, à gauche, structure régulière, à droite structure inverse [11].



#### **I.4.4. Alliages Half-Heusler :**

Les alliages de cette famille ont la formule générale XYZ de même composition, ou X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semi conducteur. Ils cristallisent souvent dans une structure cubique ( $C1_b$ ) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau. Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z. Les positions occupées sont respectivement  $(0,0,0)$ ,  $(1/4,1/4,1/4)$  et  $(3/4,3/4,3/4)$ , voir figure I.7.

Ils sont des candidats potentiels pour la thermoélectricité du fait de leur faible résistivité électrique et de leur fort pouvoir thermoélectrique, mais leur conductivité thermique est élevée.

# **Chapitre 2**

## **Résultats et discussions.**

## II.1. Introduction :

La thermoélectricité concerne la conversion directe de la chaleur en électricité, grâce à l'utilisation de matériaux appropriés.

Il existe trois effets thermoélectriques qui résultent du couplage entre les phénomènes de conduction électrique et thermique : les effets Seebeck, Peltier et Thomson.

L'avantage de passer à la thermoélectricité est le besoin des nouvelles sources d'énergie, puisque elle est simple pour la mettre en œuvre. Les matériaux les plus adaptés à la thermoélectricité sont de forme XYZ appelés alliages half-Heusler.

Dans ce chapitre, on présentera les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des alliages half-Heusler de type (Zr, Hf) NiSn. En se basant sur les résultats du calcul ab-initio, on discutera du gap qui est nécessaire pour la compréhension des propriétés électroniques, ainsi que des propriétés thermoélectriques. [13]

## II.2. Détails de calcul :

Pour calculer les paramètres d'équilibre, nous avons utilisé la méthode ab-initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur une base d'ondes (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves ou FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k où le terme d'échange et corrélation est de type GGA. Pour résoudre l'équation d'état dans les différentes phases structurales des matériaux étudiés, nous avons utilisé des rayons  $R_{MT}$  constants et propres à chaque type d'atome. La valeur du rayon a été fixée à 2.0, 2.1, 2.3, et 2.5 u.a pour Ni, Zr, Sn et Hf respectivement.

L'énergie de coupure (cut-off) a été prise égale à -6 Ry avec une précision sur l'énergie de  $10^{-4}$  Ry.

L'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle est choisie de sorte que  $R_{MT}K_{MAX} = 7$ . L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué avec un nombre total de 1500 points k.

Le calcul des propriétés thermoélectriques nécessite un nombre de points  $k$  élevé, dans notre cas il a été pris égale à  $31 \times 31 \times 31$  qui est équivalent à 816 points  $k$  dans la zone de Brillouin.

### **II.3. Introduction aux codes de calcul utilisés :**

Le code utilisé pour les calculs est le logiciel Wien2k. Ce code émane des travaux de l'Institut viennois de chimie des matériaux, travaux coordonnés depuis près de 25 ans par Karlheinz Schwarz et Peter Blaha. [14]

Ce code utilise un potentiel complet linéarisé et des ondes planes augmentées (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves ou (FP-LAPW) comme ensemble de base pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Cette méthode est dite tout-électron, car tous les électrons sont considérés dans les calculs, ainsi il n'y a pas d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Dans cette technique, la maille élémentaire est divisée en deux régions, une région au voisinage du noyau atomique ou sphères atomiques dites sphères Muffin Tin ( $R_{MT}$ ) qui sont centrées autour des noyaux dans les quelles le potentiel et les fonctions d'ondes sont décrites par des fonctions atomiques sphériques. La deuxième région est la région interstitielle entre les atomes, elle est décrite par des ondes planes.

Le calcul est basé sur l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence et le produit sans dimension  $R_{MT}K_{max}$ , qui représente l'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle, où  $K_{max}$  représente la valeur maximale du vecteur d'onde de la base utilisée dans la description de l'ensemble du système des électrons présents dans l'espace entre les sphères atomiques.

Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le terme d'échange-corrélation figure dans le code Wien sous la version LDA de Perdew et Wang [15] et GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof [16].

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées par le biais du code Wien2k, parmi les quelles on peut citer :

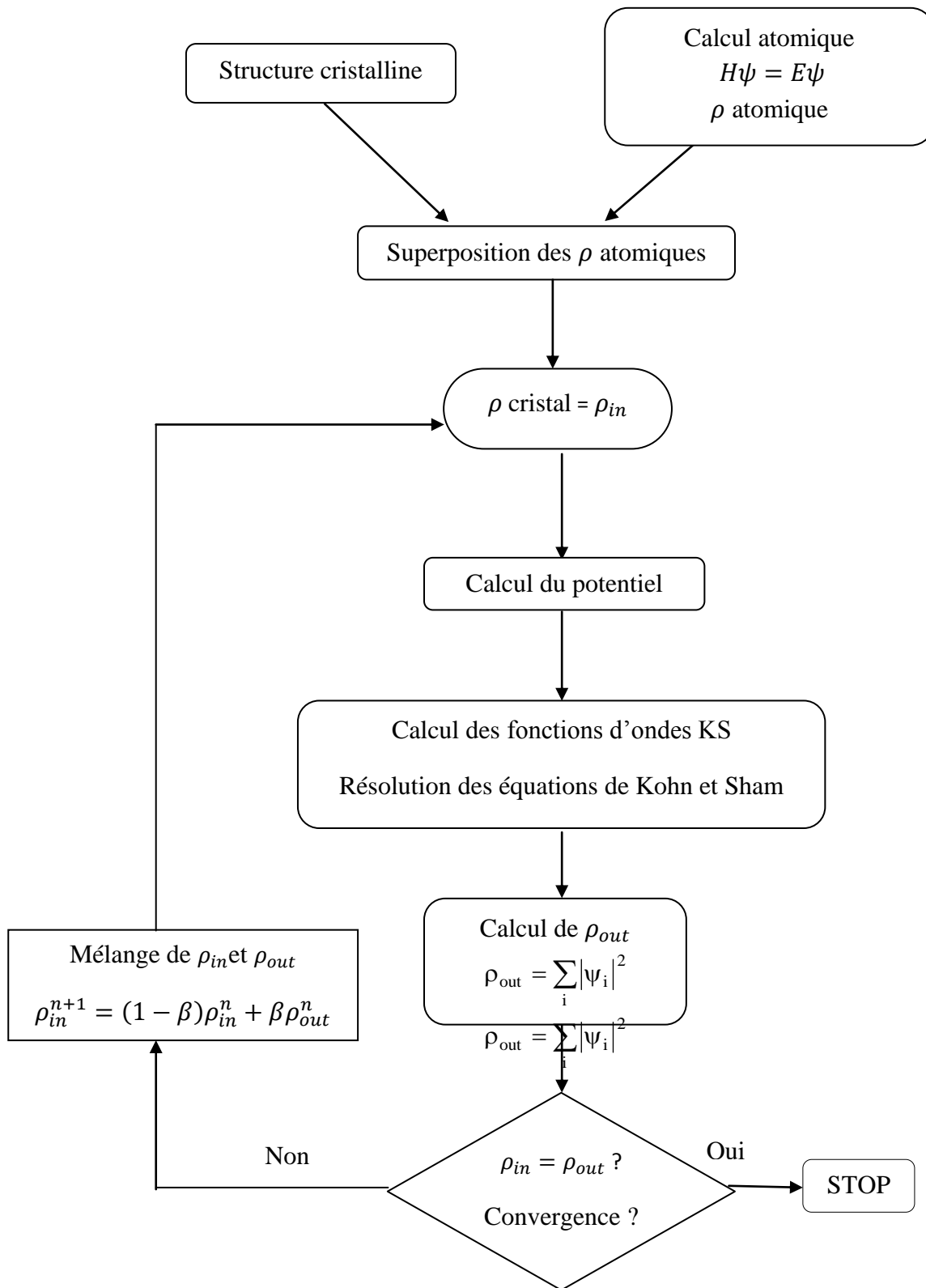
- Les bandes d'énergie, la densité d'états
- Densités d'électrons, densités de spin, et facteurs de structure des rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure, dynamique moléculaire.
- Calcul des Phonons
- Gradients de champ électrique, les déplacements isométriques.
- Polarisation des spins (structures Ferro ou antiferromagnétiques), le couplage spin-orbite,
- Les spectres d'émission et d'absorption des rayons X.
- Les propriétés optiques.
- Surfaces de Fermi

Le calcul des propriétés thermoélectriques a été obtenu à l'aide des équations de transport de Boltzmann implémentées dans le code BoltzTraP développé par Madsen et Singh [17]

### **II.3.1. Procédure d'auto cohérence du calcul du potentiel :**

Le calcul d'un potentiel autocohérent, ou d'une densité électronique autocohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon autocohérente.

La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure II.1. Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée.



**Figure II.1** : Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

#### II.4. Propriétés structurales des alliages (Zr, Hf) NiSn :

Dans un calcul ab-initio, la détermination des propriétés structurales est une étape très importante pour avoir plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier du point de vue microscopique et ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques (électronique ou magnétique). La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau.

En premier lieu, notre étude a pour but de déterminer la structure la plus stable des alliages XNiSn (X=Zr, Hf), et de calculer à l'équilibre les propriétés structurales (pas de réseau, module de compressibilité ainsi que sa dérivée). La figure II.2 représente l'optimisation du volume calculé pour les alliages ZrNiSn et HfNiSn dans la structure half-Heusler.

Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à l'aide de l'équation de Murnaghan [18] :

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

$V_0$  : le volume d'équilibre à l'état fondamental

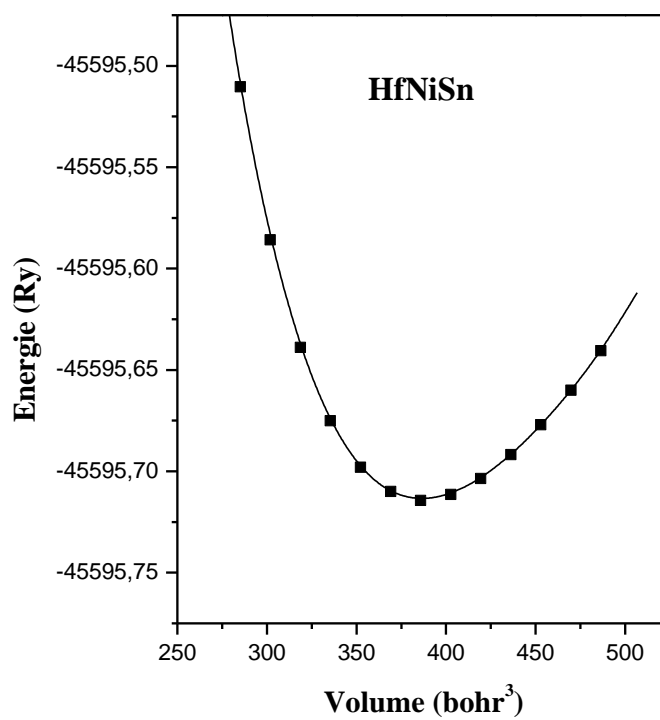
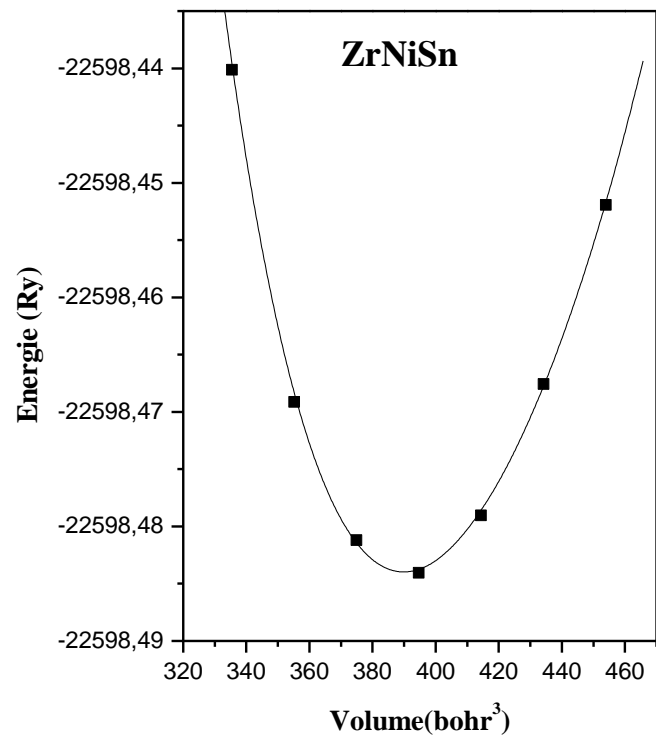
$B_0$  : module de compressibilité et  $B'_0$  sa dérivée première.

Avec :

$$V(P) = V_0 \left[ 1 + P \left( \frac{B'_0}{B_0} \right) \right]^{-\frac{1}{B'_0}}$$

Le module rigidité  $B_0$  est déterminé par :

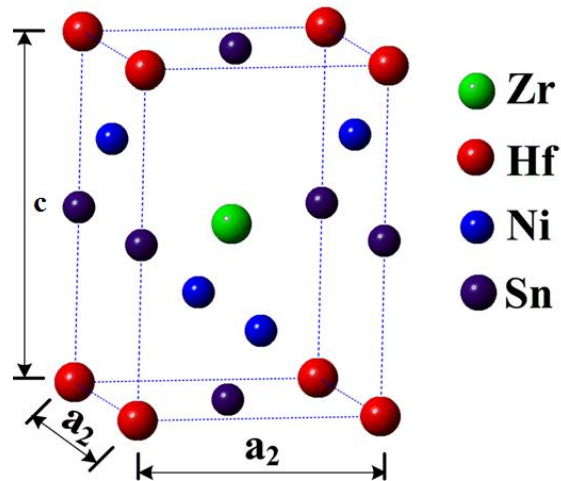
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$



**Figure II.2 :** Optimisation du volume des alliages ZrNiSn et HfNiSn.

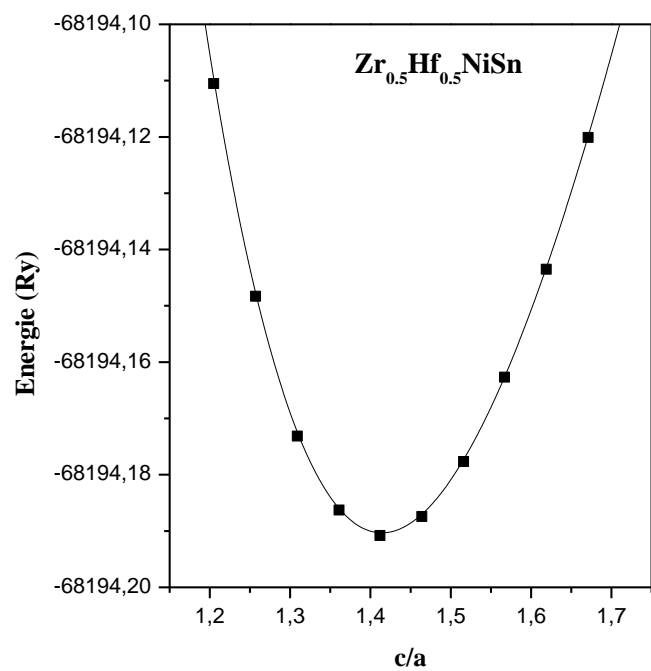


Pour simuler l'alliage  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$ , deux des quatre atomes Zr dans la cellule unitaire  $ZrNiSn$  sont substitués par des atomes Hf. La cellule primitive de  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$  contient six atomes et possède une structure tétragonale avec un groupe d'espace  $P\bar{4}m2$  représenté par la figure II.3.

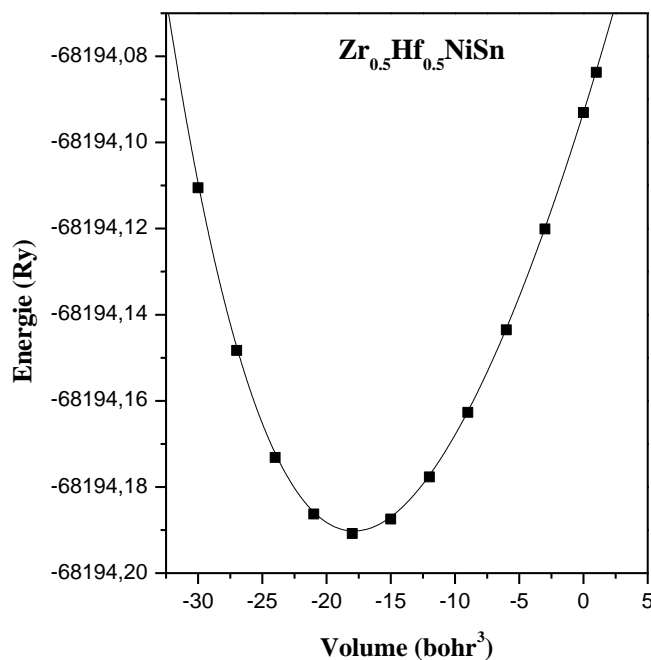


**Figure II.3 :** La cellule primitive de  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$ . [19]

L'optimisation des paramètres de maille nécessite en premier lieu le calcul du rapport  $c/a$  représenté par la figure II.4. L'optimisation du volume est représenté par la figure II.5.



**Figure II.4 :** Optimisation du rapport  $c/a$  de l'alliage  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$ .



**Figure II.5 :** Optimisation du volume de l'alliage  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$ .

Les résultats du calcul des paramètres structuraux de ces matériaux sont regroupés dans le tableau II.1. Nous constatons que nos résultats coïncident bien avec les résultats théoriques et expérimentaux déjà trouvés.

Matériau	$a_{eq}$ (Å)	$c$ (Å)	<b>B</b> (GPa)	<b>B'</b>
<b>ZrNiSn</b>	6.137 6.110 <sup>a</sup> 6.162 <sup>b</sup>		122.89	4.261
<b>HfNiSn</b>	6.124 6.066 <sup>a</sup> 6.120 <sup>b</sup>		125.63	4.247
<b>Zr<sub>0.5</sub>Hf<sub>0.5</sub>NiSn</b>	4.337	6.130 6.140 <sup>b</sup>	120.92	4.272

<sup>a</sup>[20] : expérimental, <sup>b</sup>[19] : autre calcul.

**Tableau II.1** : Propriétés structurales des matériaux (Zr, Hf) NiSn et Zr<sub>0.5</sub>Hf<sub>0.5</sub>NiSn.

## II.5. Propriétés électroniques des alliages (Zr,Hf)NiSn :

### II.5.1. Structures de bandes :

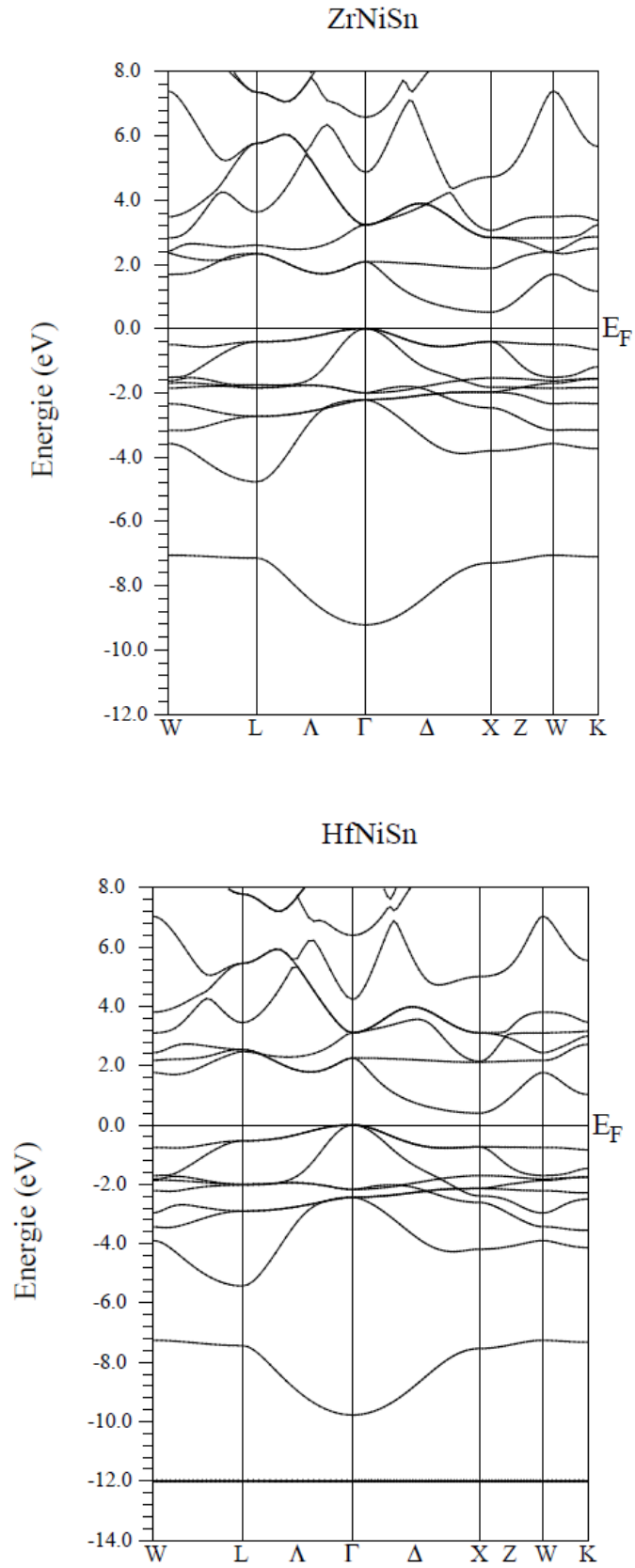
Les structures de bandes sont tracées suivant les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin. La figure II.6 représente la structure de bandes des phases cubiques des matériaux ZrNiSn et HfNiSn. Le caractère semi-métallique est bien clair pour les deux matériaux.

Il est bien clair que la structure de bandes électroniques des alliages ZrNiSn et HfNiSn possèdent un gap indirect dans la direction  $\Gamma$ -X, le maximum de la bande de valence (BV) étant positionné au point  $\Gamma$ , alors que le bas de la bande de conduction (BC) est positionné au point X.

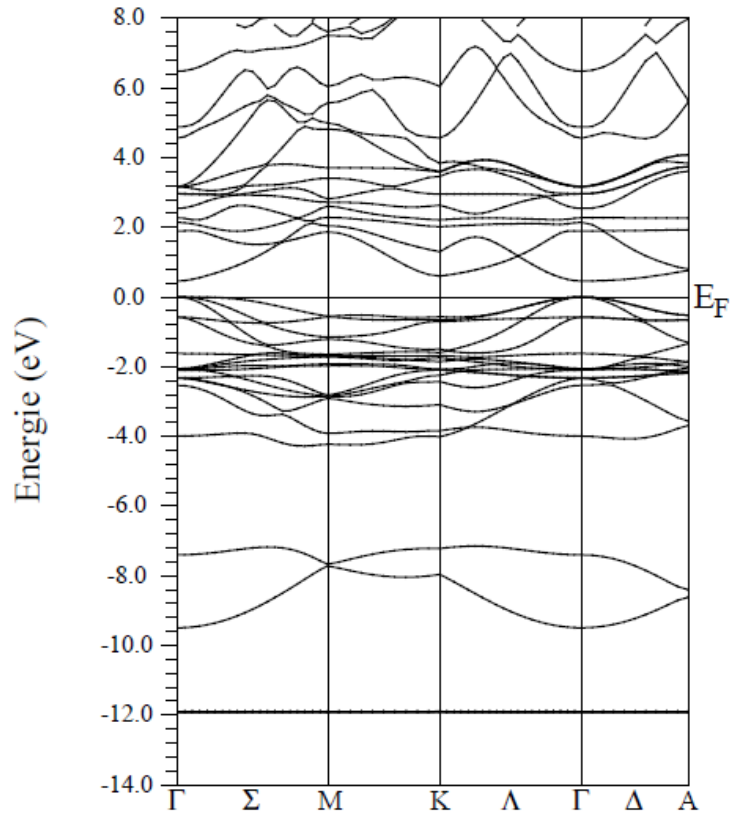
A partir des figures des structures de bandes, on voit clairement que le dopage par électron (n) ou trou (p) aura des résultats différents. Pour le dopage de type-p, on aura une création de trous dans la bande de valence triplement dégénérées en  $\Gamma$ , appelée  $t_{2g}$ . Le contraire est observé pour le dopage de type-n, il va avoir un remplissage par des électrons dans une seule bande de conduction dans la direction X appelé  $e_g$  doublement dégénéré en  $\Gamma$ .

Contrairement aux deux matériaux précédents, la structure de bande représentée par la figure II.7 de l'alliage  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$  en phase tétragonale possède un gap direct  $\Gamma$ - $\Gamma$ . Le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) se positionnent au même point  $\Gamma$ . De plus, on observe une levée de dégénérescence des états eg de la BC au point  $\Gamma$ .

De même pour la structure tétragonale on voit bien qu'il y a une triple dégénérescence en  $\Gamma$ , cela est dû à la création de trous dans la BV. Et un remplissage en électrons dans la seule bande de conduction en  $\Gamma$ .



**Figure II.6 :** Structure de bandes des composés (Zr,Hf) NiSn.



**Figure II.7 :** Structure de bandes du composé  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$ .

Le tableau II.2 regroupe les valeurs calculées des gaps direct et indirect des matériaux (Zr,Hf)NiSn, comparées à d'autres calculs. On remarque que nos résultats sont en bon accord avec d'autres calculs.

Matériau	$\Gamma$ -X (gap indirect) (eV)	$\Gamma$ - $\Gamma$ (gap direct ou électronique) (eV)
ZrNiSn	0.515 0.52 <sup>a</sup>	2.079
HfNiSn	0.409 0.36 <sup>a</sup>	2.256
$Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$	/	0.451 0.43 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>[19] : autre calcul.

**Tableau II.2 :** les valeurs des gaps.

## **II.6. Propriétés thermoélectriques des alliages (Zr,Hf )NiSn non dopés :**

### **II.6.1. Introduction :**

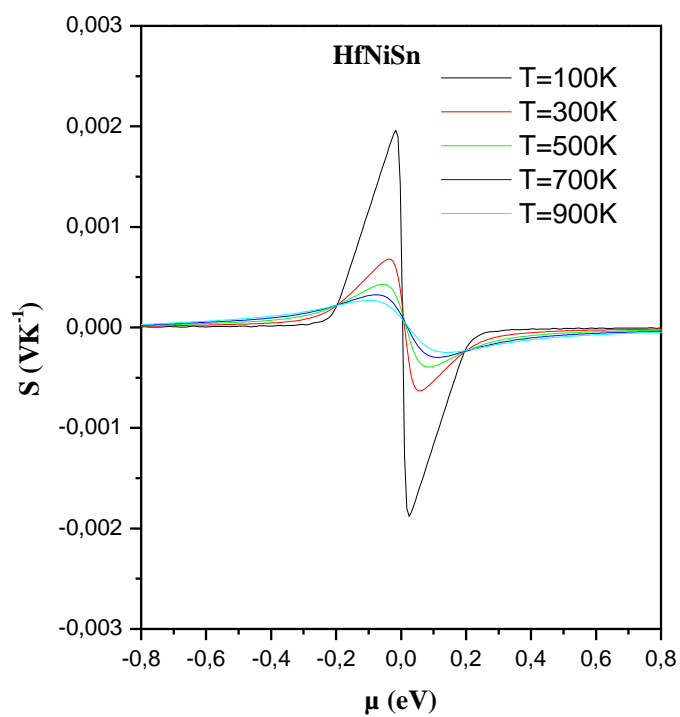
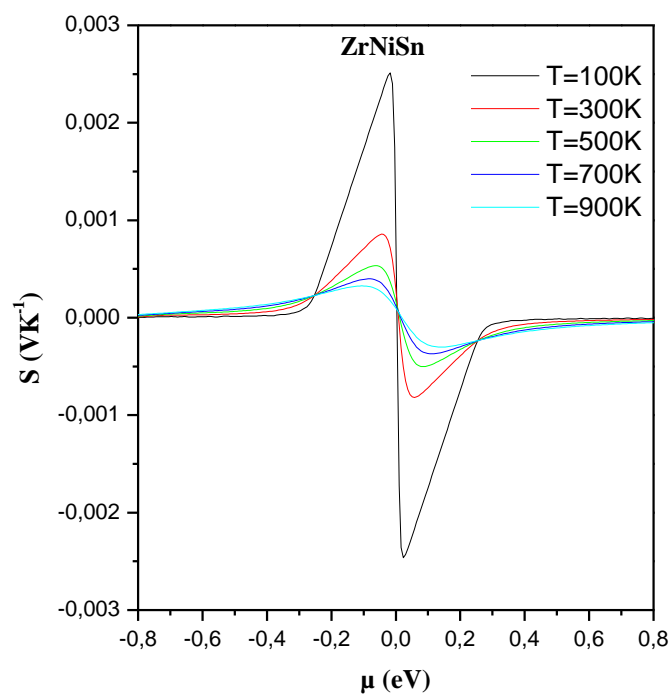
La thermoélectricité permet de transformer la chaleur en électricité. Dans ce cas, c'est le flux de chaleur qui entraîne un déplacement des porteurs de charge et donc l'apparition d'un courant électrique. La performance thermoélectrique des matériaux dépend fortement de la structure de bande électronique au niveau du maximum de la bande de valence (MBV). Les bandes plates au MBV correspondent à une grande valeur de la masse effective, qui est l'un des facteurs influençant le coefficient Seebeck des matériaux [21]. D'autre part, une bande plus dispersive au MBV correspond à une masse effective légère impliquant une haute mobilité et donc une large valeur de la conductivité électrique [21].

### **II.6.2. Coefficient de Seebeck et facteur de puissance :**

La figure II.8 représente la variation du coefficient de Seebeck, appelé aussi le pouvoir thermoélectrique, en fonction du potentiel chimique pour différentes températures.

Le potentiel chimique  $\mu$  détermine la concentration des porteurs de charges pour les alliages. Dans le cas de type-n, le niveau de Fermi est déplacé vers le haut qui correspond aux valeurs positives de  $\mu$ . Tandis que pour le type-p, le niveau de Fermi est déplacé vers le bas ce qui correspond aux valeurs négatives de  $\mu$ .

On voit bien que la valeur du pouvoir thermoélectrique présente de grandes valeurs pour des faibles valeurs du potentiel chimique.



**Figure II.8 :** Evolution du coefficient de Seebeck des alliages (Zr, Hf) NiSn en fonction du potentiel chimique pour différentes températures.



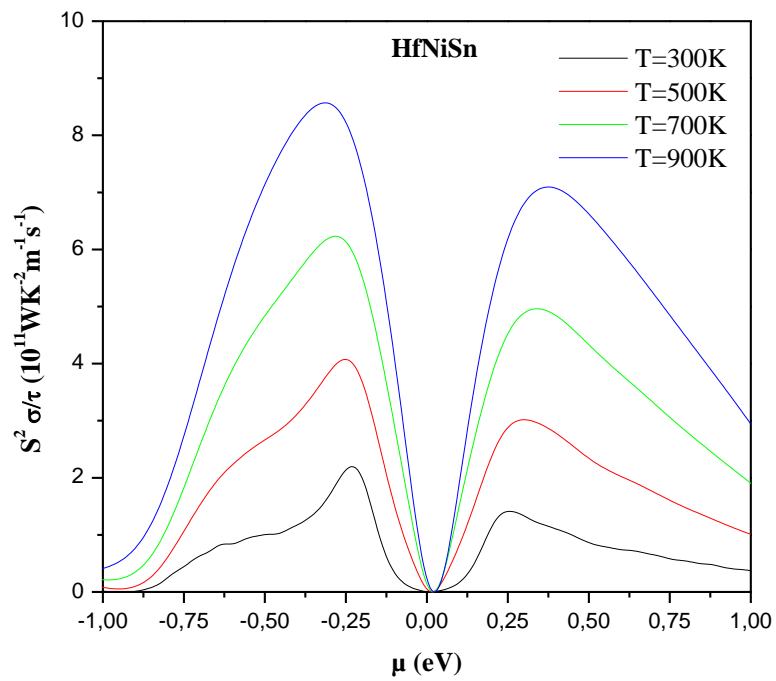
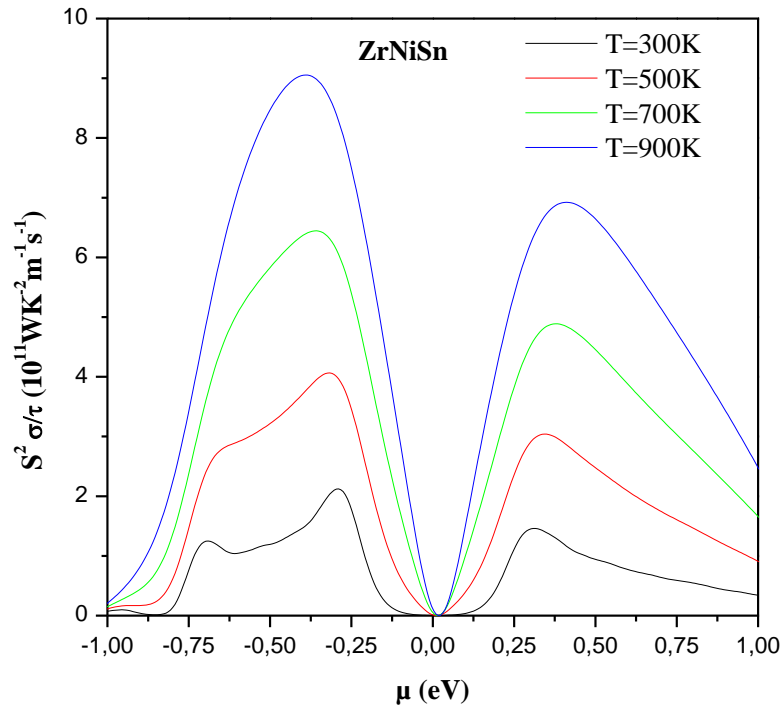
La dépendance au potentiel chimique de facteur de puissance (FP), représentée par la figure II.9, est calculée pour quatre températures différentes 300, 500, 700 et 900K.

Il y a plusieurs pics dans la gamme du potentiel chimique considéré à partir des quels la performance thermoélectrique des alliages XNiSn (Zr, Hf) peut être optimisée par le choix des concentrations de dopage appropriées.

Notre étude a été focalisée sur trois températures différentes, on remarque la présence de deux pics de part et d'autre du niveau de Fermi pour chaque température. Les concentrations optimales des porteurs de charges en fonction du potentiel chimique pour chaque température ont été tirés en utilisant l'équation suivante : [22]

$$n = \int D(\varepsilon) \frac{1}{e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T} + 1} d\varepsilon$$

Avec  $n$ ,  $\varepsilon$  et  $D$  sont la concentration en porteurs de charges, l'énergie et la densité d'état respectivement. Les deux pics aux alentours du niveau de Fermi se déplacent vers des valeurs assez grandes du potentiel chimique lorsque la température augmente. La valeur de FP décroît d'une manière significative avec la température.



**Figure II.9 :** Evolution du facteur de puissance des alliages (Zr, Hf) NiSn en fonction du potentiel chimique pour quatre températures différentes.

Les valeurs du coefficient de Seebeck, du facteur de puissance, du potentiel chimique ainsi que des concentrations optimales de porteurs de charges des matériaux (Zr,Hf)NiSn sont regroupées dans le tableau II.3 :

ZrNiSn		Températures					
		300K		700K		900K	
		p	n	p	n	P	n
	$S$ ( $\mu\text{V K}^{-1}$ )	154	-120 -175 <sup>a</sup>	138	-142	141	-138
	$S^2\sigma/\tau$ ( $10^{11}\text{W/K}^2\text{ms}$ )	2.12	1.45	6.44	4.88	9.05	6.92
	$\mu$ (eV)	-0.289	0.322	-0.364	0.370	-0.391	0.411
	$n$ ( $10^{20}\text{ cm}^{-3}$ )	3.00	-2.16 -0,45 <sup>a</sup>	13.8	-5.67	20.9	-8.99

HfNiSn		Températures					
		300K		700K		900K	
		p	n	P	n	p	n
	$S$ ( $\mu\text{V K}^{-1}$ )	147	-142 -124 <sup>b</sup>	149	-132	145	-131
	$S^2\sigma/\tau$ ( $10^{11}\text{W/K}^2\text{ms}$ )	2.19	1.41	6.23	4.96	8.56	7.09
	$\mu$ (eV)	-0.233	0.242	-0.281	0.332	-0.308	0.372
	$n$ ( $10^{20}\text{ cm}^{-3}$ )	2.78	-1.38	8.64	-6.25	13.7	-9.45

a[23], b[24]

**Tableau II.3 :** Propriétés thermoélectriques des matériaux (Zr ,Hf) NiSn.

## II.7. Propriétés thermoélectriques des alliages (Zr,Hf )NiSn dopés :

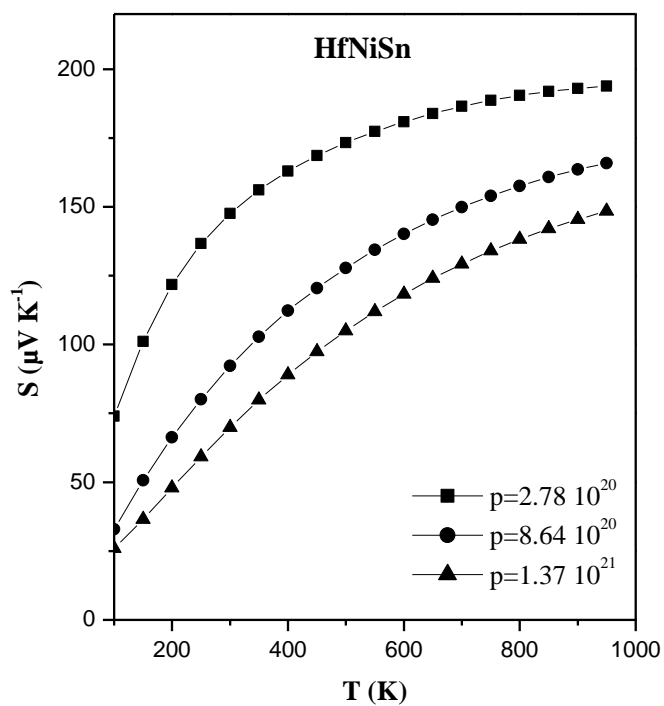
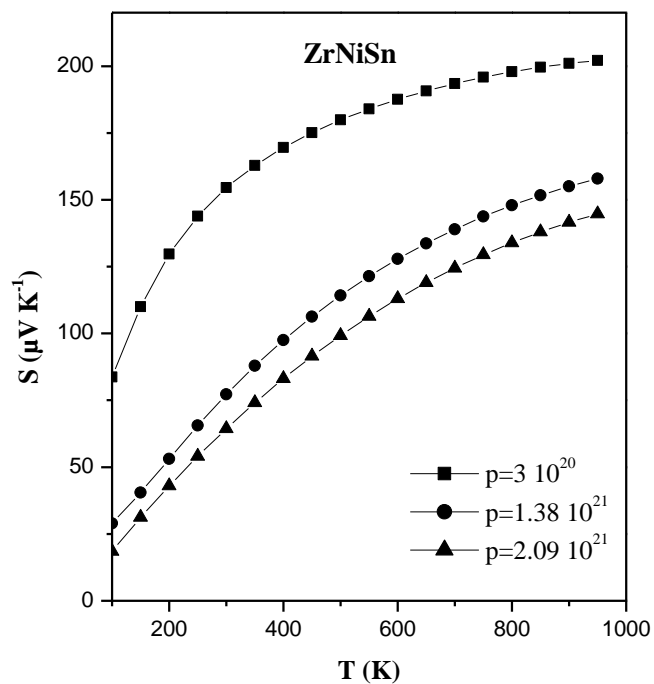
### II.7.1. Coefficient de Seebeck :

La figure II.10 représente la variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les trois concentrations optimales de porteurs charges. On voit bien que pour une faible concentration de porteurs de charges de type-p ou n, on obtient une valeur élevée du coefficient de Seebeck.

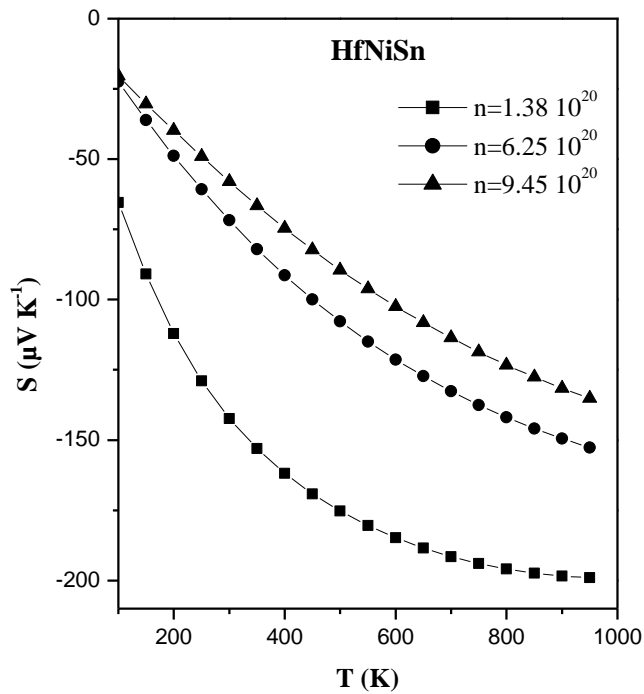
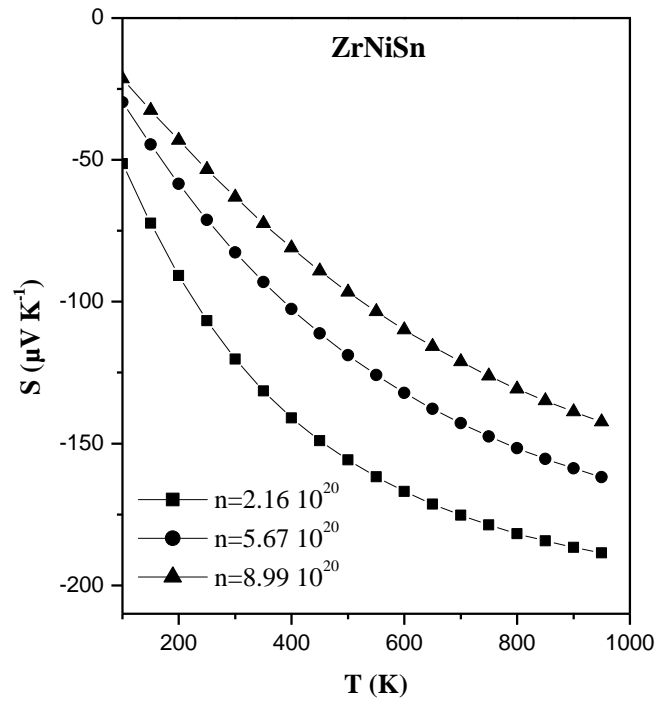
On remarque que la valeur du pouvoir thermoélectrique  $S$  des alliages (Zr, Hf) NiSn diminue avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charges, elle augmente avec l'élévation de la température jusqu'à atteindre un maximum. Les valeurs du  $S$  sont plus importantes dans le cas du dopage par les trous.

Le coefficient de Seebeck pour l'alliage ZrNiSn de type-p, varie de  $154 \mu\text{VK}^{-1}$  à  $T=300\text{K}$  à une valeur de  $202 \mu\text{VK}^{-1}$  à  $T=950\text{K}$  pour une concentration de trous de  $3.10^{20} \text{cm}^{-3}$ . Dans le cas du dopage de type-n, les valeurs du coefficient de Seebeck sont moins importantes,  $S= -120 \mu\text{VK}^{-1}$  à  $T=300\text{K}$  et  $S= -188 \mu\text{VK}^{-1}$  à  $T=950\text{K}$  pour une concentration d'électrons de  $2.16 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ .

Dans le cas de l'alliage HfNiSn, les valeurs du coefficient de Seebeck sont de  $147 \mu\text{V K}^{-1}$  à  $T=300\text{K}$  et de  $193 \mu\text{V K}^{-1}$  à  $T=950\text{K}$  pour une concentration en trous de  $2.78 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ . D'autre part, pour une concentration en électron de  $1.38 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ , il est égale à  $-142 \mu\text{V K}^{-1}$  et  $-198 \mu\text{VK}^{-1}$  à  $T=450$  et  $950\text{K}$  respectivement.



**Figure II.10** : Evolution du coefficient de Seebeck des alliages (Zr, Hf) NiSn de type-p en fonction de la température.



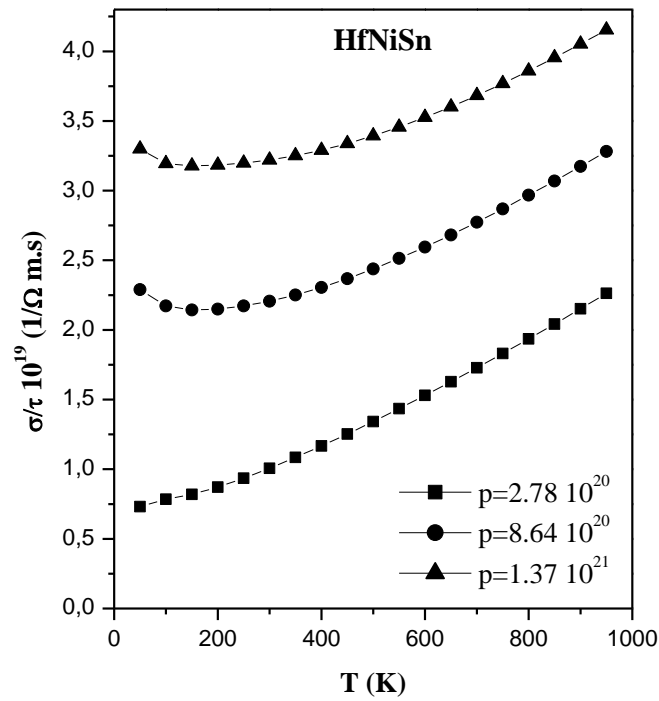
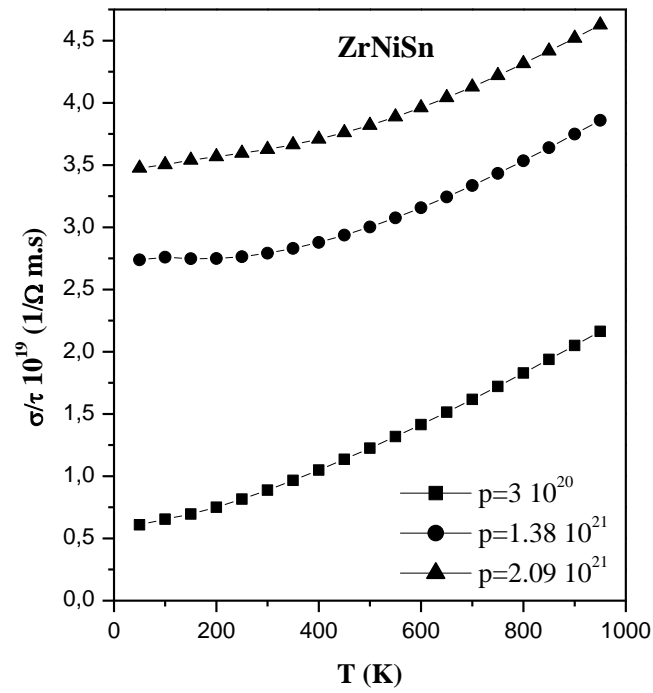
**Figure II.11** : Evolution du coefficient de Seebeck des alliages (Zr, Hf) NiSn de type-n en fonction de la température.

### **II.7.2. Conductivité électrique :**

Les dispositifs thermoélectriques les plus efficaces nécessitent une conductivité électrique suffisamment élevée pour atteindre une grande valeur de ZT. Dans les S.C, les électrons et les trous sont responsables de la conduction électrique.

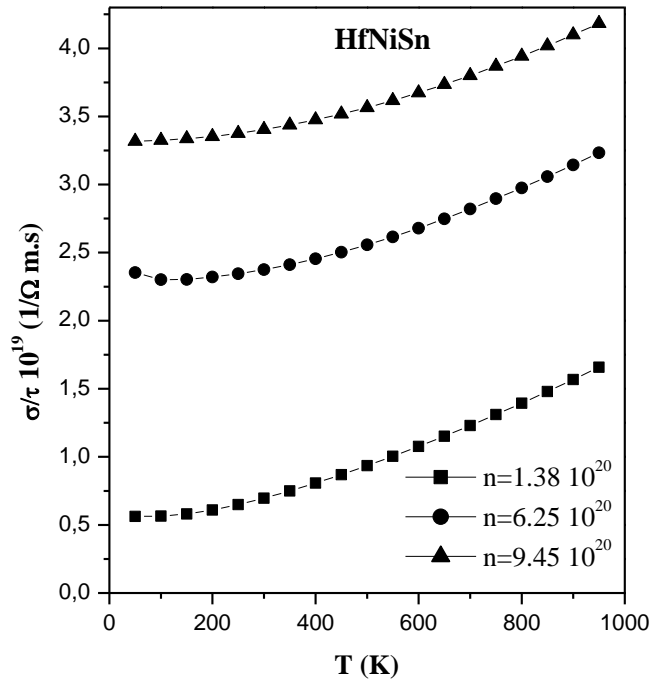
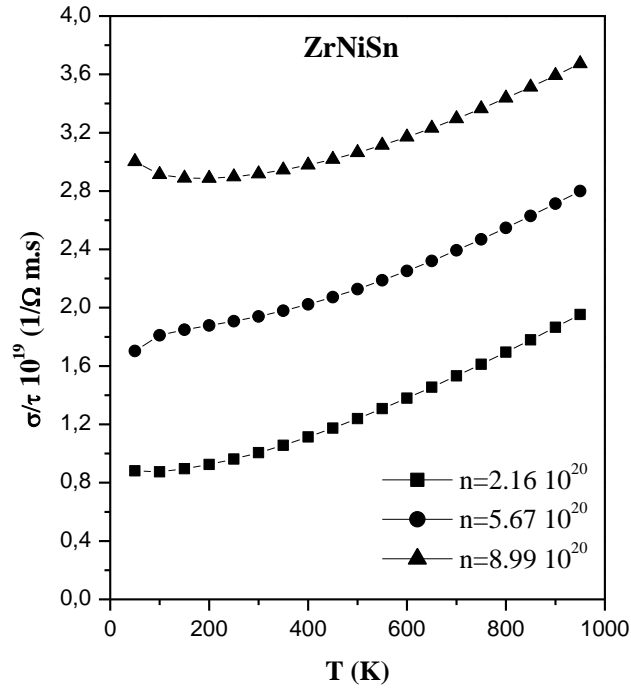
Les courbes de conductivité électrique en fonction de la température pour les matériaux (Zr, Hf) NiSn sont illustrées dans II.12 et II.13. La conductivité électrique augmente avec la température quelque soit les concentrations de porteurs de charges (n et p). Elle présente des valeurs élevées pour des concentrations n et p les plus élevées. L'augmentation devient linéaire à partir de T=400K ceci indique que la conduction est effectuée par des processus activés thermiquement.

A 300K, pour des concentrations élevées, la conductivité est de  $3.6, 3.2 \cdot 10^{19} (\Omega \text{ m.s})^{-1}$  pour ZrNiSn et HfNiSn dopés-p respectivement. Dans le cas du dopage de type-n, elle passe à 2.9 et  $3.4 \cdot 10^{19} (\Omega \text{ m.s})^{-1}$ .



**Figure II.12 :** Evolution de la conductivité électrique des alliages (Zr, Hf) NiSn de type-p en fonction de la température.





**Figure II.13 :** Evolution de la conductivité électrique des alliages (Zr, Hf) NiSn de type-n en fonction de la température.

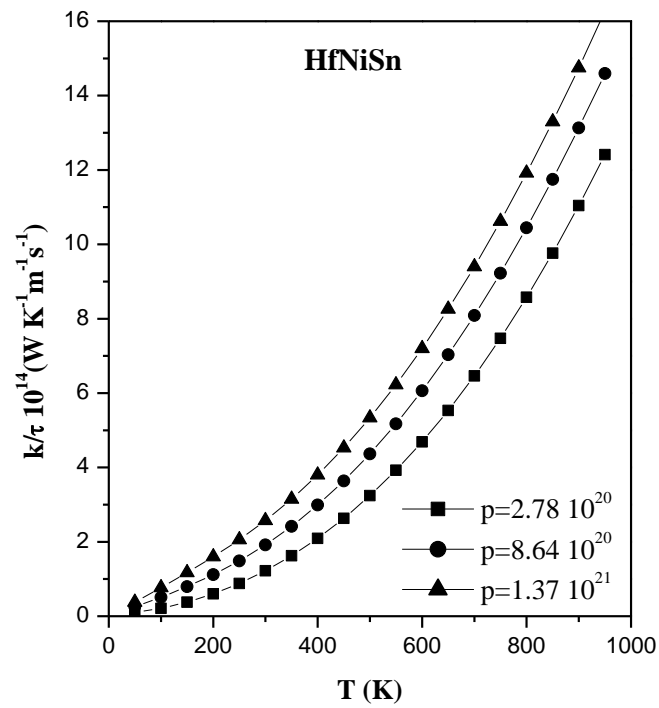
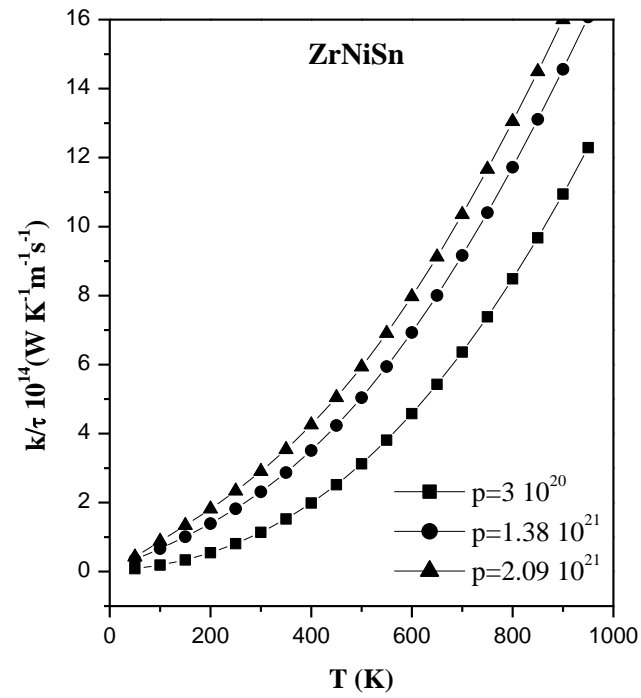
### II.7.3. Conductivité thermique :

La conductivité thermique est la capacité d'un matériau de conduire la chaleur. Elle est d'un grand intérêt car elle contribue à la performance des matériaux thermoélectriques.

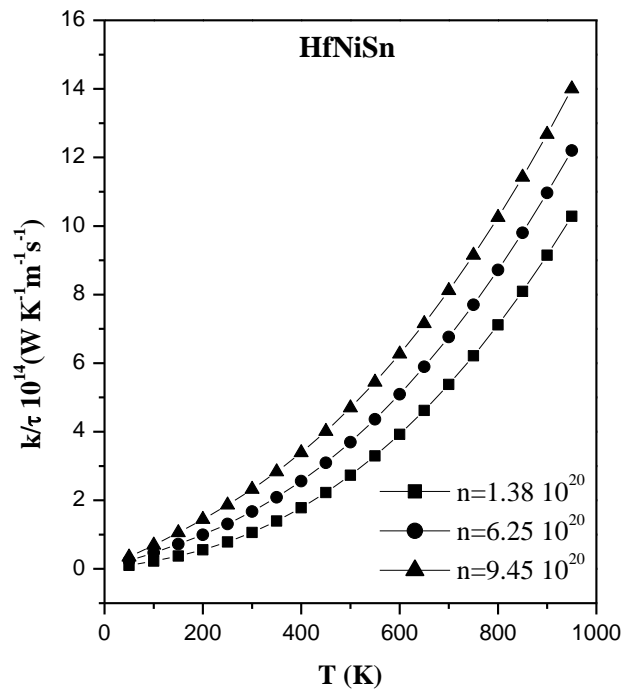
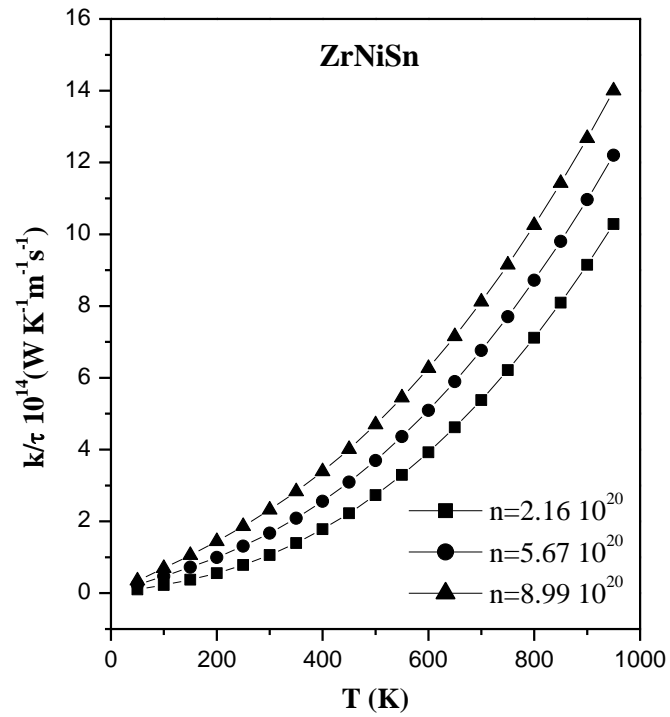
La conductivité thermique  $k$  d'un matériau est due à deux raisons, premièrement, le mouvement des électrons et des trous explicité par la conductivité thermique électronique  $k_e$  et deuxièmement, par la vibration du réseau (phonons) qui représente la conductivité thermique du réseau  $k_L$ . La mesure de  $k_e$  est influente, tandis que  $k_L$  est calculée généralement comme la différence entre  $k$  et  $k_e$  en utilisant les données expérimentales de la conductivité thermique.

Les conductivités thermiques des matériaux (Zr, Hf) NiSn sont représentées par les figures II.14 et II.15. La conductivité thermique augmente continuellement avec la température, elle présente des valeurs élevées pour des porteurs de charges (n et p) élevées. A la température ambiante ( $T=300K$ ) elle est de  $3, 2.8 \cdot 10^{14}$  (W/K m.s) pour les matériaux ZrNiSn et HfNiSn dopés-p respectivement. Dans le cas du type-n les valeurs sont moins prononcées.

Aux basses températures la contribution de la maille prédomine, mais avec l'accroissement de la température la contribution électronique devient prépondérante.



**Figure II.14 :** Evolution de la conductivité thermique des alliages (Zr, Hf) NiSn de type-p en fonction de la température.



**Figure II.15 :** Evolution de la conductivité thermique des alliages (Zr, Hf) NiSn de type-n en fonction de la température.

#### II.7.4. Facteur de puissance FP:

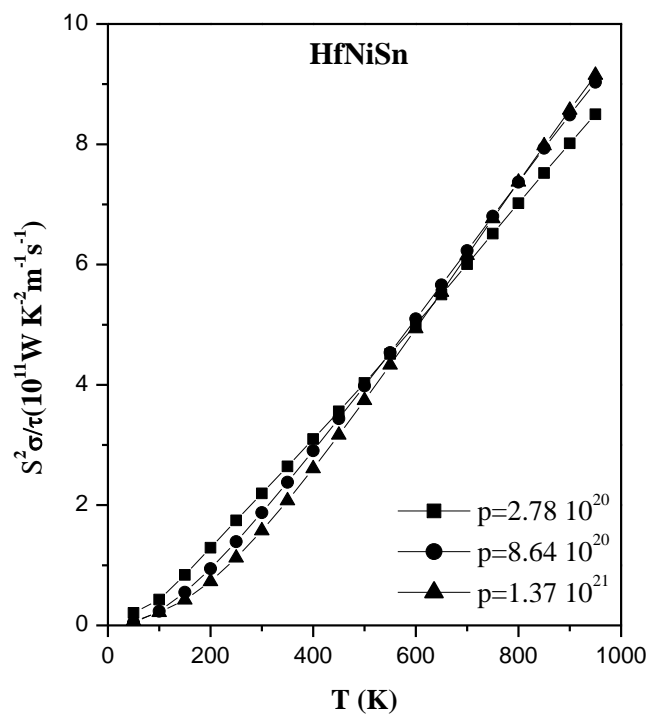
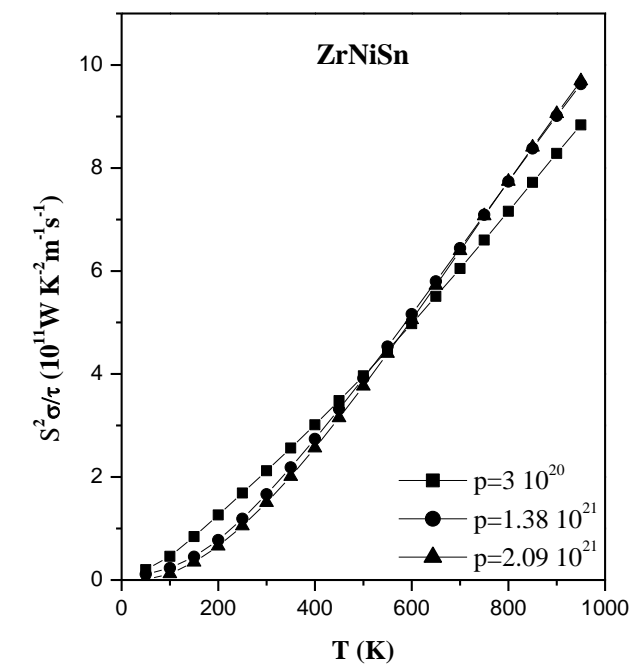
L'efficacité des matériaux thermoélectriques est estimée par le facteur de puissance ( $FP = \frac{S^2 \sigma}{\tau}$ ),

calculé à partir du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique du même matériau.

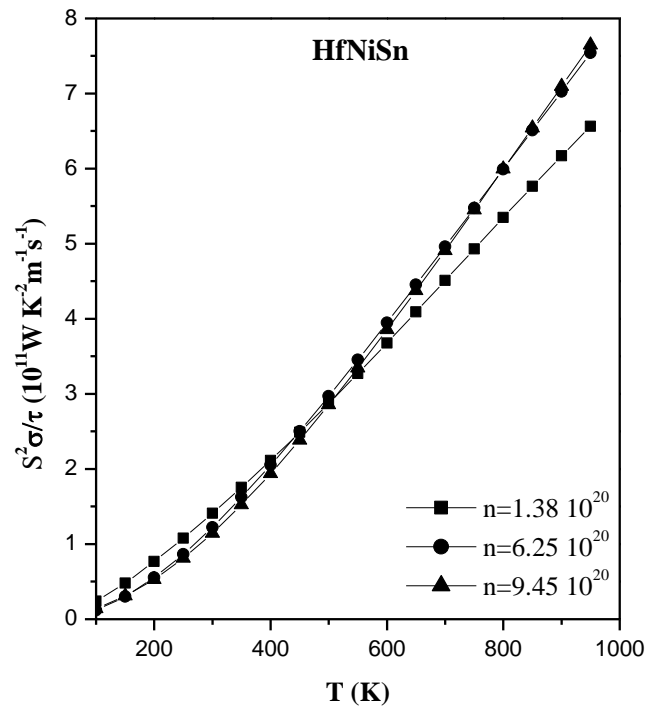
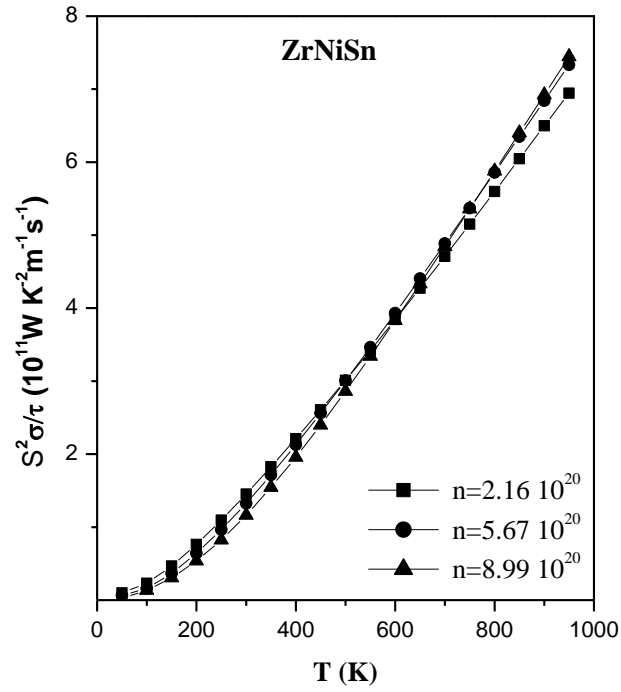
Les matériaux ayant de grands FP sont plus efficaces pour générer ou extraire de la chaleur.

Les valeurs calculées du FP des matériaux (Zr, Hf) NiSn sont représentées par les figures II.16 et II.17. Le FP croît linéairement avec la température, les valeurs restent pratiquement les mêmes pour les différentes concentrations, elles sont différentes pour des températures élevées. A  $T=300K$ , le FP est de  $2.3 \cdot 10^{11}$  ( $W/K^2 \text{ m.s}$ ) dans le cas du dopage de type-p, il est réduit à  $1.5 \cdot 10^{11}$  ( $W/K^2 \text{ m.s}$ ) pour le type-n.

On remarque une inversion des courbes pour les deux types de porteurs. Les valeurs de FP pour des faibles concentrations deviennent moins importantes à partir d'une température proche de  $550K$ .



**Figure II.16 :** Evolution du facteur de puissance des alliages (Zr, Hf) NiSn de type-p en fonction de la température.



**Figure II.17 :** Evolution du facteur de puissance des alliages (Zr, Hf) NiSn de type-n en fonction de la température.

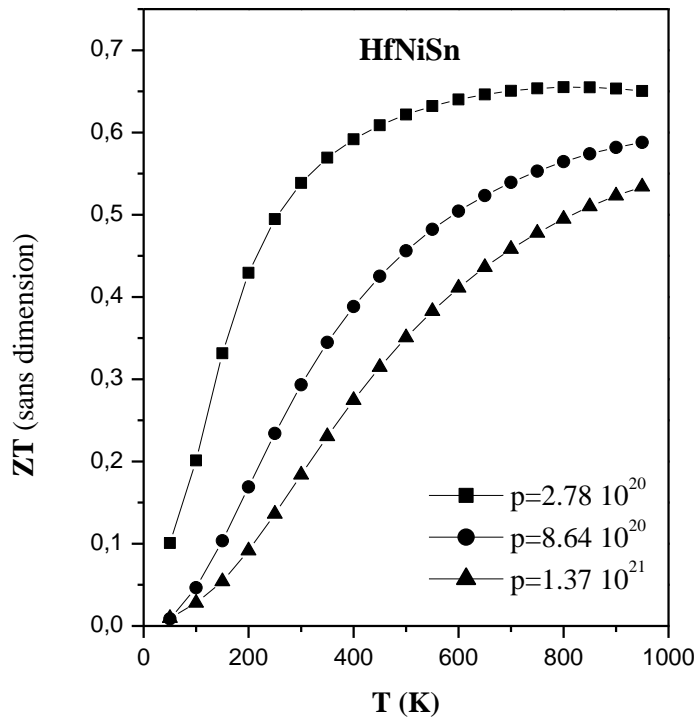
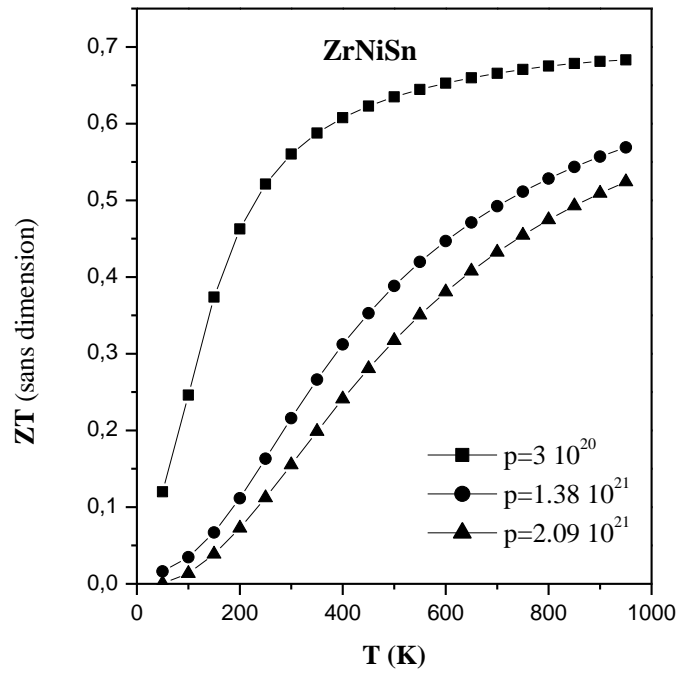
### **II.7.5. La figure de mérite :**

Le facteur de mérite  $ZT$ , comparé au coefficient de Seebeck et à la conductivité électrique reste le paramètre clé permettant d'étudier les performances thermoélectriques d'un matériau.

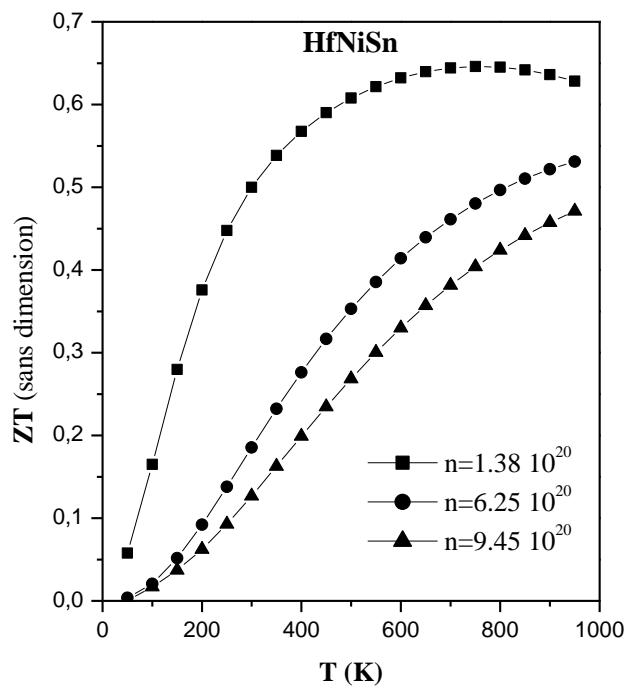
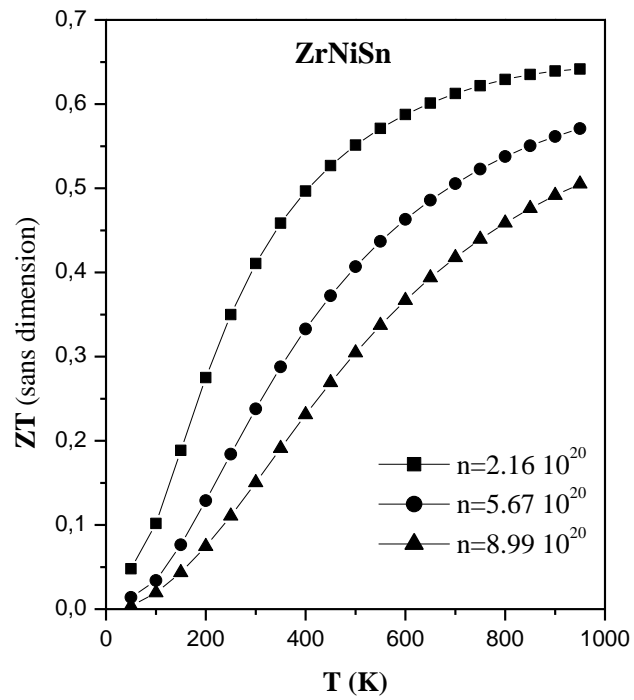
Les valeurs calculées de la figure de mérite  $ZT$  des matériaux (Zr, Hf) NiSn sont représentées par les figures II.18 et II.19. Les courbes de figures de mérites sont croissantes pour les deux matériaux dans toute la gamme de température. Le  $ZT$  atteint un maximum pour des faibles concentrations de porteurs (n et p).

A 300K, il est de 0.55 pour un dopage de type-p, il est réduit à 0.45 pour le type-n. Pour des températures élevées, on obtient une bonne valeur de la figure de mérite dans le cas des deux types p et n pour les concentrations les plus faibles, il est de 0.65 et 0.63 respectivement.





**Figure II.18** : Evolution de la figure de mérite des alliages (Zr, Hf) NiSn de type-p en fonction de la température.



**Figure II.19 :** Evolution de la figure de mérite des alliages (Zr, Hf) NiSn de type-n en fonction de la température.

## II.8. Propriétés thermoélectriques de l'alliage $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$ :

La figure II.20 (1<sup>ière</sup> figure) représente la variation du coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique pour différentes températures. Le coefficient de Seebeck présente des valeurs positives pour des valeurs négatives du potentiel chimique (type-p). Il devient négatif pour le type-n.

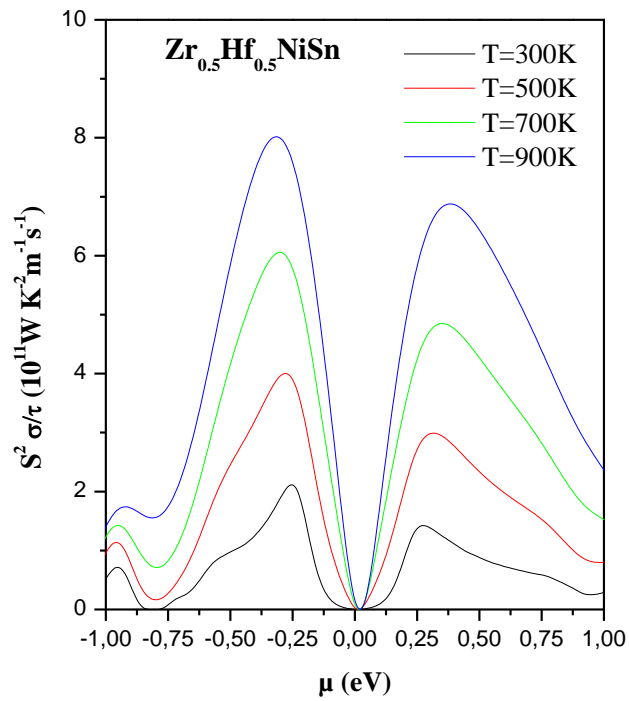
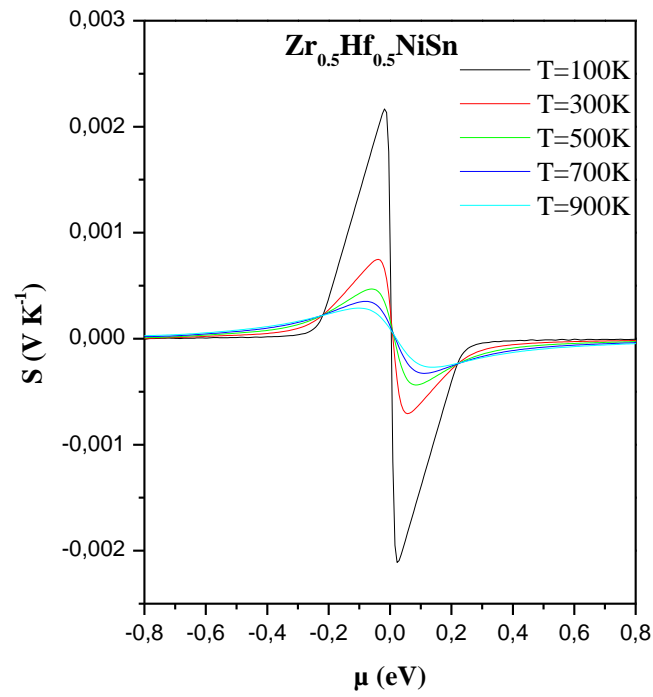
A partir de la 2<sup>ème</sup> figure (II.20), qui représente le facteur de puissance FP en fonction du potentiel chimique, la concentration des porteurs de charges pour l'alliage  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$  est déterminée par les pics correspondants aux valeurs élevées du FP.

Les valeurs du coefficient de Seebeck, du facteur de puissance, du potentiel chimique ainsi que des concentrations de porteurs sont regroupées dans le tableau II.4. On remarque que les concentrations optimales en porteurs de charges sont de l'ordre de  $10^{20}$  à  $10^{21}$ , ceci représente la gamme d'un semi-conducteur.

		Températures					
		300K		700K		900K	
		p	n	p	n	P	n
$Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$	$S$ ( $\mu V K^{-1}$ )	149	-146 -203 <sup>a</sup> -163 <sup>b</sup>	150	-144	158	-139
	$S^2\sigma/\tau$ ( $10^{11}W/K^2ms$ )	2.11	1.41	6.05	4.83	8.01	6.87
	$\mu$ (eV)	-0.259	0.273	-0.308	0.344	-0.319	0.328
	$n$ ( $10^{20}cm^{-3}$ )	3.02	-1.32 0,24 <sup>a</sup>	9.62	-5.21	12.6	-8.27

<sup>a</sup>[25], <sup>b</sup>[24]

**Tableau II.4 :** Propriétés thermoélectriques de l'alliage  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$ .

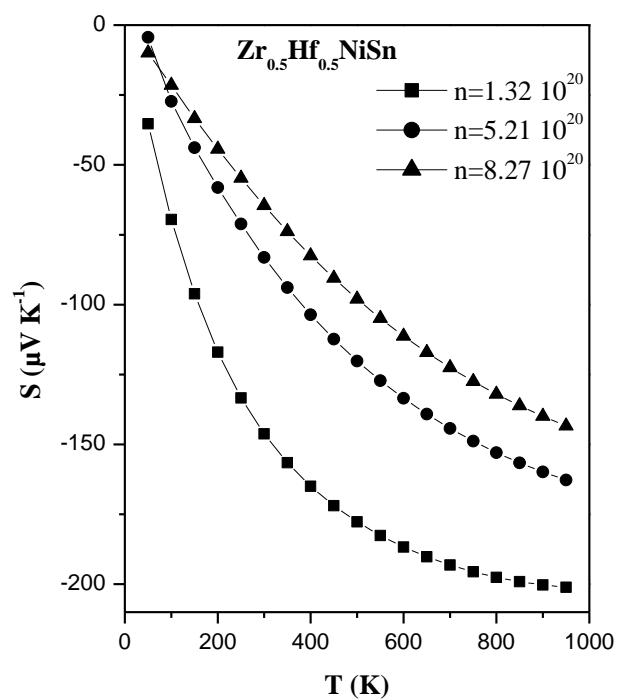
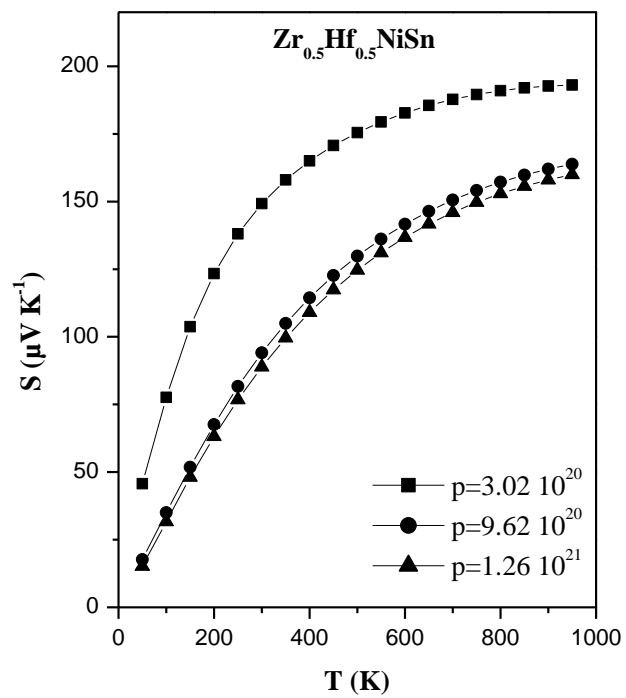


**Figure II.20 :** Evolution du coefficient de Seebeck et du facteur de puissance de l'alliage  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}$  en fonction du potentiel chimique pour différentes températures.

### II.8.1. Coefficient de Seebeck :

La figure II.21 représente la variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les trois concentrations optimales de porteurs. On remarque qu'on obtient des valeurs élevées du coefficient de Seebeck pour de faibles valeurs de concentrations de porteurs de charge (type-p ou type-n). Pour chaque type de concentration des porteurs de charges, S augmente avec la température jusqu'à atteindre un maximum. Les valeurs de S sont plus importantes dans le cas du dopage par les trous.

A  $T=300\text{K}$ , le coefficient de Seebeck est sensiblement identique pour les deux types de dopage, et vaut  $149\mu\text{V K}^{-1}$  pour une concentration en trous égale à  $2.61 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $-146\mu\text{VK}^{-1}$  pour une concentration en électrons de  $1.14 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .



**Figure II.21** : Evolution du coefficient Seebeck de l'alliage  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$  en fonction de température pour le type-p et le type-n.

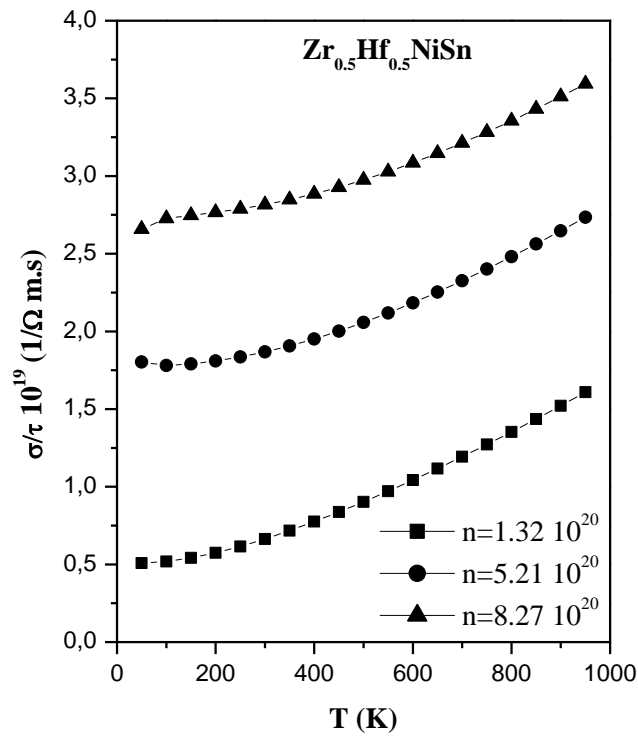
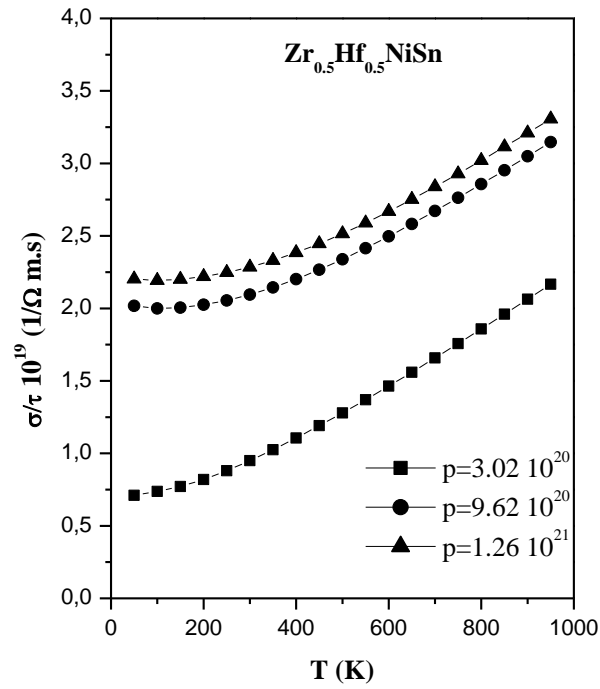
### **II.8.2. Conductivités électrique et thermique :**

La figure II.22 représente la variation de la conductivité électrique en fonction de la température. On remarque qu'à la température ambiante ( $T=300\text{K}$ ), la conductivité électrique présente des valeurs faibles par rapport aux deux matériaux précédemment étudiés.

Pour des faibles concentrations, elle vaut  $0.8 \cdot 10^{19}$  ( $1/\Omega \cdot \text{m.s}$ ) pour le type-p et  $0.6 \cdot 10^{19}$  ( $1/\Omega \cdot \text{m.s}$ ) pour le type-n.

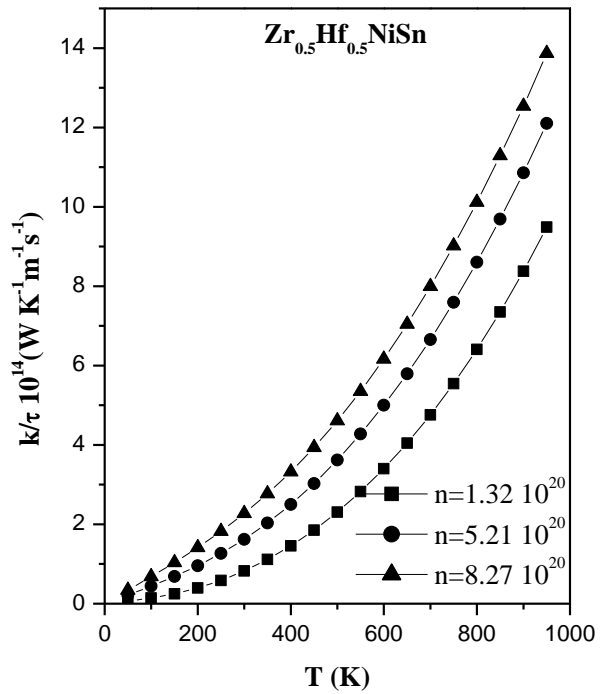
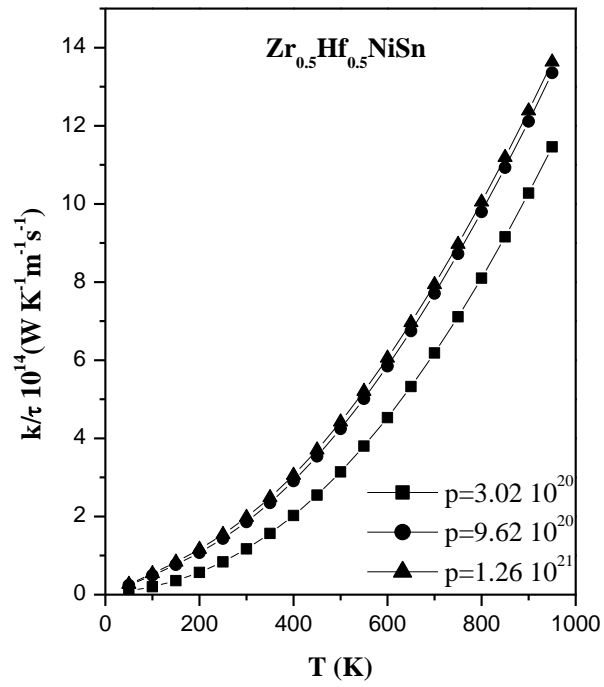
La conductivité thermique de l'alliage  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}$  représentée par la figure II.23 contribue elle aussi à la performance des matériaux thermoélectriques.

Les conductivités croient avec la température, elles présentent des valeurs élevées pour des grandes valeurs de concentrations de porteurs (p et n).



**Figure II.22 :** Evolution de la conductivité électrique de l'alliage  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$  en fonction de température pour le type-p et le type-n.





**Figure II.23 :** Evolution de la conductivité thermique de l'alliage  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$  en fonction de température pour le type-p et le type-n.

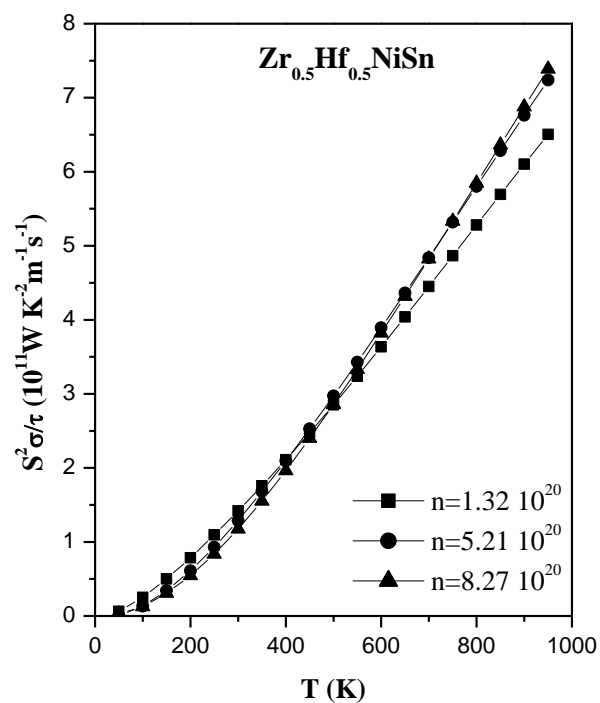
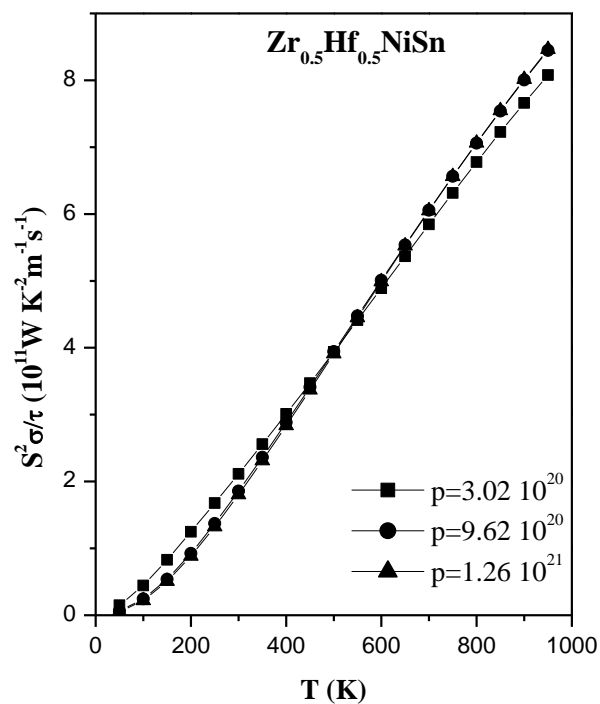
### II.8.3. Facteur de puissance et figure de mérite :

La figure II.24 représente les valeurs calculées du FP de l'alliage  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$  en fonction de la température. FP croît linéairement avec la température, on remarque pour les deux types une légère inversion de facteur de puissance à partir de 600K.

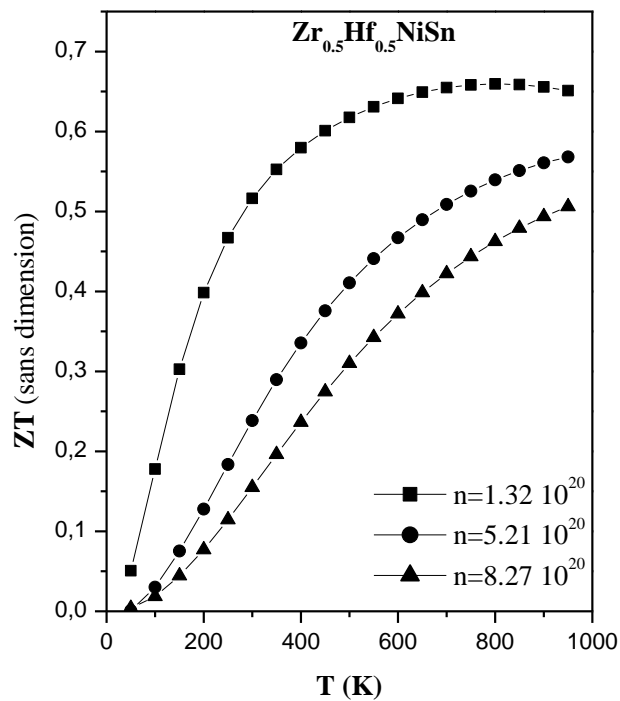
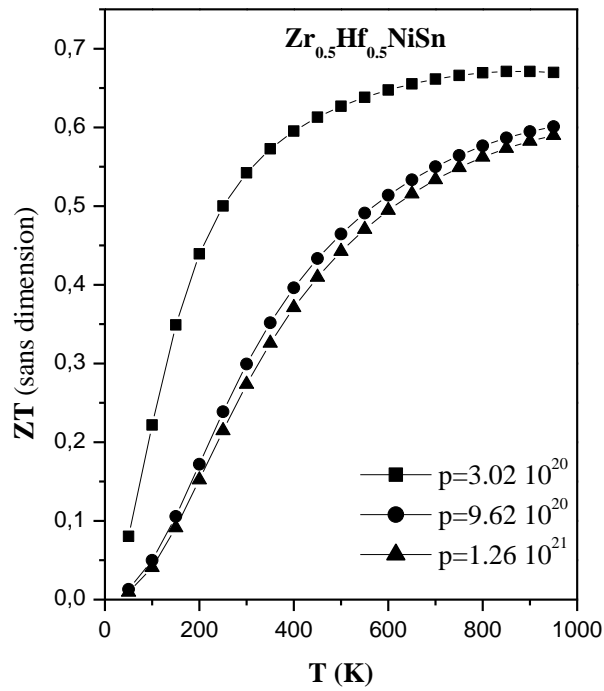
A  $T=300K$ , le FP vaut  $1.9 \cdot 10^{11}$  ( $W/K^2 \text{ m.s}$ ) pour le dopage de type-p et elle vaut  $1.2 \cdot 10^{11}$  ( $W/K^2 \text{ m.s}$ ) pour le dopage de type-n.

Les valeurs calculées de la figure de mérite  $ZT$  de l'alliage  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$  sont représentées par la figure II.25. Le  $ZT$  croit avec la température et atteint un maximum pour des faibles concentrations de porteurs (p et n).

A une température ambiante ( $T=300K$ ),  $ZT$  vaut 0.55 pour le type-p, et il est égal à 0.52 pour le type-n. Il atteint à des températures élevées un maximum de 0.67 et 0.65 pour de faibles concentrations de porteurs p et n respectivement



**Figure II.24 :** Evolution du facteur de puissance de l'alliage Zr<sub>0.5</sub>Hf<sub>0.5</sub>NiSn en fonction de température pour le type-p et le type-n.



**Figure II.25 :** Evolution de la figure de mérite de l'alliage  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$  en fonction de température pour le type-p et le type-n.

## Conclusion générale

Durant ce travail, nous avons déduit certaines propriétés physiques, telles que les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques d'une classe d'alliages appelés half-Heusler en se basant sur des calculs de premier principe (calcul ab-initio).

Les propriétés structurales et électroniques des matériaux étudiés ont été prédites en utilisant le code de calcul Wien2k. Le calcul des propriétés thermoélectriques (conductivité thermique, le coefficient de Seebeck, le facteur de puissance ainsi la figure de mérite) a été réalisé par le biais de l'équation de transport de Boltzmann implémentée dans code BoltzTraP.

Sachant que les semi-conducteurs usuels sont de mauvais matériaux thermoélectriques et que le meilleur compromis est obtenu pour les matériaux semi-conducteurs, on s'est orienté vers le choix des matériaux (Zr, Hf)NiSn. On s'est basé dans notre travail sur le facteur de mérite ZT, qui représente le paramètre clé permettant d'étudier la performance thermoélectrique d'un matériau.

On sait que la figure de mérite d'un bon matériau thermoélectrique est proche de 1, les courbes de figures de mérites sont croissantes pour les deux matériaux dans toute la gamme de température. Le ZT atteint un maximum pour des faibles concentrations de porteurs (n et p). A 300K, il est de 0.55 pour un dopage de type-p, il est réduit à 0.45 pour le type-n. Pour des températures élevées, on obtient une bonne valeur de la figure de mérite dans le cas des deux types p et n pour les concentrations les plus faibles, il est de 0.65 et 0.63 respectivement.

Tandis que pour l'alliage  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$  la même tendance est obtenue, à une température ambiante ( $T=300K$ ), ZT vaut 0.55 pour le type-p, et il est égal à 0.52 pour le type-n. Il atteint à des températures élevées un maximum de 0.67 et 0.65 pour de faibles concentrations de porteurs p et n respectivement.

Nous avons pu déterminer, grâce aux calculs ab-initio, un ensemble de propriétés physiques intéressantes concernant ces matériaux. Les résultats obtenus nous paraissent très satisfaisants et nous stimulent à étendre notre champ d'investigation vers des alliages plus complexes, tels que les composés quaternaires.

## Références bibliographique

- [1] L. Andrea, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France (2016).
- [2] P. Magri, thèse de doctorat, Université de Metz, France (1995).
- [3] D. Boudemagh, Thèse de Doctorat, Université Joseph-Fourrier, Grenoble I, France (2010).
- [4] A. F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements, and Thermoelectric cooling, Infosearch, London, (1957).
- [5] Q. Shen, L. Zhang, L. Chen et coll., Journal of Materials Science Letters, Vol. 20 pp. 2197, (2001).
- [6] P. Rogl, Y. Mudryk, C. Paul et coll., 22<sup>nd</sup> International Conference on Thermoelectric, La Grande Motte, France, (2003).
- [7] H. Anno, M. Hokazono, M. Kawamura et coll., Proc 21st conference on thermoelectrics, Long Beach (CA) USA, pp. 77, (2002)
- [8] W. Jeitschko and D. J. Braun, Vol. 33 pp. 3401, (1977).
- [9] X. F. Tang, L. M. Zhang, R. Z. Yuan et coll., Journal of Materials Research, Vol. 16, No. 12 pp. 3343, (2001).
- [10] X. Tang, L. Chen, T. Goto et coll., Journal of Materials Research, Vol. 16, No. 3 pp.837, (2001).
- [11] C. Felser, G.H. Fecher, spintronics, springer (2013).
- [12] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, (2002).
- [13] ref prise d'un site, B. LENOIR, J. P. MICHENAUD, A. DAUSCHER, Article K730 V2, (2010).
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, édité par Karlheinz Schwarz, Techn. University (Autriche) (2001).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [16] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett 77, 3865 (1996).

- [17] G. K. Madsen and D. J. Singh, *Computer Physics Communications* 175, 67 (2006).
- [18] F. D. Murnaghan, *Proc, Natl, Acad, Sci. USA*, 30 (1944).
- [19] D. F. Zou et al., *Journal Of Applied Physics* 113, 193705 (2013).
- [20] S. Ögüt and K.M, Rabe, *Phys. Rev. B* 51, 10443 (1995).
- [21] M.K. Yadav and B. Sanyal, *Mater. Res. Express* 1, 015708 (2014).
- [22] C Sevik and T. Cagin, *Appl. Phys. Lett.* 95, 112105 (2009).
- [23] V. Ponnambalam, A. L. Pope, S. Bhattacharya, Y. Xia, S. J. Poon, and T. M. Tritt, *Proc. ICT '99*, 340 (1999).
- [24] H. Hohl, A. P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Woelfing, and E. Bucher, *J. Phys.:*  
*Condens. Matter*, 11, 1697 (1999).
- [25] Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, and G. P. Meisner, *Phys. Rev. B*, 59, 8615 (1999).



# Table des Figures

<b>Figure I.1 :</b> Schéma général de la procédure d'auto-cohérence de la fonctionnelle de la densité.....	11
<b>Figure II.1 :</b> Valeurs des gaps d'énergies de plusieurs semi-conducteurs typiques.....	17
<b>Figure II.2 :</b> Schéma de la structure de bandes et du DOS de différents semi-conducteurs...	18
<b>Figure II.3 :</b> Réseau cristalline dans la structure : (a) zinc blende, (b) Wurtzite.....	20
<b>Figure II.4 :</b> Première zone de Brillouin des structures zinc blende.....	22
<b>Figure III.1:</b> Optimisation des matériaux GaN, GaAs et InN dans la phase Zinc blende en utilisant la GGA.....	26
<b>Figure III.2:</b> Optimisation des matériaux GaN, GaAs et InN dans la phase Zinc blende en utilisant la LDA.....	27
<b>Figure III.3:</b> Structures de bandes du composé GaAs dans la phase zinc blende en utilisant la GGA, la LDA et la mBJ.....	29
<b>Figure III.4 :</b> Structures de bandes du composé GaN dans la phase zinc blende en utilisant la GGA, la LDA et la mBJ.....	30
<b>Figure III.5 :</b> Structures de bandes du composé InN dans la phase zinc blende en utilisant la GGA, la LDA et la mBJ.....	31
<b>Figure III.6 :</b> Densité d'états totale et partielle du composé GaN.....	33
<b>Figure III.7 :</b> Densité d'états totale et partielle du composé GaAs.....	34
<b>Figure III.8 :</b> Optimisation des matériaux CdS, ZnO et ZnS dans la phase Zinc blende en utilisant la GGA.....	36
<b>Figure III.9:</b> Optimisation des matériaux CdS, ZnO et ZnS dans la phase Zinc blende en utilisant la LDA.....	37

<b>Figure III.10 :</b> Optimisation des matériaux CdS, ZnO et ZnS dans la phase Wurtzite en utilisant la GGA, a) Optimisation du rapport c/a, b) Optimisation du volume.....	38
<b>Figure III.11 :</b> Structure de bandes du composé CdS dans la phase zinc blende en utilisant la GGA, la LDA et la mBJ.....	41
<b>Figure III.12:</b> Structure de bandes du composé ZnO dans la phase zinc blende en utilisant la GGA, la LDA et la mBJ.....	42
<b>Figure III.13 :</b> Structure de bandes du composé ZnS dans la phase zinc blende en utilisant la GGA, la LDA et la mBJ.....	43
<b>Figure III.14 :</b> Structure de bandes de CdS, ZnO, ZnS dans la phase Wurtzite en utilisant la GGA et la mBJ.....	44
<b>Figure III.15:</b> Densité d'états totale et partielle de composé binaire CdS.....	47

## Liste des tableaux

<b>Tableau III.1</b> : les $R_{MT}$ utilisés dans les calculs.....	23
<b>Tableau III.2</b> : Paramètres d'équilibre des composés binaires GaAs, GaN et InN obtenus par la GGA et la LDA.....	25
<b>Tableau III.3</b> : Gaps obtenus en utilisant la GGA, la LDA et la mBJ des composés binaire GaAs, GaN et InN dans la phase zinc blende.....	32
<b>Tableau III.4</b> : Paramètres d'équilibre GGA et LDA pour les composé binaire CdS, ZnO et ZnS dans les deux phases.....	39
<b>Tableau III.5</b> : Gaps obtenu en utilisant les approximations la GGA, la LDA et la mBJ des composés binaire CdS, ZnO et ZnS dans la phase zinc blende.....	45