



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة محمد الحميد بن باديس - مستغانم
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2...../GPM/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des procédés des matériaux

Etude Ab-initio des Propriétés Thermodynamiques et
Thermoélectriques d'un Matériau Demi-Heusler

Présenté par :

- ❖ Benali Samah
- ❖ Bensahla Wiam

Soutenu le 16/06/ 2022 devant le jury composé de :

| | | | | |
|----------------|------------------|-------|-----|----------------|
| Présidente : | Mehtougui Nabila | Grade | MCB | U - Mostaganem |
| Encadrante : | Bendahma Fatima | Grade | MCA | U - Mostaganem |
| Examinatrice : | Sefir Yamina | Grade | MCA | U - Mostaganem |

Année Universitaire : 2021 / 2022

Remerciements



Tout d'abord je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

*Ce mémoire de Master a été réalisé au laboratoire « Technologie et propriétés des solides » (TPS), Département de Génie des procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. Dirigée par Madame **Bendahma Fatima**, Maître de conférences à l'université de Mostaganem. Je tiens à la remercier en tout premier lieu pour avoir dirigé ce mémoire. Tout au long de cette année, elle a su orienter mes recherches aux bons moments et me prodiguer ses conseils avisés qui ont permis d'aboutir à la production de ce mémoire. Pour tout cela, sa confiance et sa disponibilité, je le remercie vivement.*

*Je remercie Mme **Mehtougui Nabila**, Maître de conférences à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Mme **Sefir Yamina**, Maître de conférences à l'université de Mostaganem, pour avoir acceptée d'examiner ce travail.*

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner toute ma famille et mes amis qui, par ses encouragements et leur assistance morale, qui m'a permis de faire ce mémoire dans les bonnes conditions.

Merci à tous !

Dédicaces

Je dédie cet évènement marquant de ma vie à la mémoire de mon père décédé trop tôt.

Il est toujours présent dans mon esprit et dans mon cœur. J'aurais souhaité sa présence en ce moment pour partager ma joie

J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !

A ma très chère mère, quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mes chères sœurs et leurs enfants, source de joie et de bonheur.

A mon cher frère source de vie, d'espoir et de motivation.

A mes très chers amis, tout particulièrement Naila, Khadouja.

Une spéciale dédicace à une personne qui a été très paternaliste avec moi : Madame Bendahma Fatima. Trouvez dans ce modeste travail mes sincères gratitude et reconnaissance.

A ma famille et tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à ce travail.

Samah

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mon très cher père, tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A ma très chère mère, quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mes chers frères et leurs enfants, source de joie et de bonheur.

A ma cher sœur source de vie, d'espoir et de motivation.

A mes très chers amis, tout particulièrement Naila, Khadouja.

Une spéciale dédicace à une personne qui a été très paternaliste avec moi : Madame Bendahma Fatima. Trouvez dans ce modeste travail mes sincères gratitude et reconnaissance.

A ma famille et tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à ce travail.

Wiam

Résumé

Nous avons étudié et réalisé un calcul théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenté dans le code wien2k, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, thermodynamique et thermoélectrique du composé NiTiSn. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation de gradient généralisé (GGA). La théorie semi-classique de Boltzmann moyennant le code BoltzTrap a été considérée pour le calcul des propriétés thermoélectriques. Pour confirmer la stabilité de ce composé, Les résultats obtenus montrent que le NiTiSn est non magnétique (NM). Nos calculs indiquent que le NiTiSn est un semi-conducteur à gap indirecte. Vu son facteur de mérite élevé, le NiTiSn présente une efficacité dans le domaine thermoélectrique.

Mots-clés : Heusler, Non magnétique (NM), approximation du gradient généralisé (GGA), propriétés thermoélectriques.

Abstract

We investigated a theoretical calculation using the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method based on Density Functional Theory (DFT), implemented in the wien2k code, to determine the structural properties, electronics, thermodynamics and thermoelectrics of the compound NiTiSn. The potential for exchange and correlation is studied by the generalized gradient approximation (GGA). The semi classical Boltzmann theory using the BoltzTrap code was considered for the calculation of the thermoelectric properties. To confirm the stability of this compound, the results obtained show that NiTiSn is non-magnetic (NM). Our calculations indicate that NiTiSn is an indirect gap semiconductor. Given its high figure of merit, NiTiSn has an efficiency in the thermoelectric field.

Keywords: Heusler, Nonmagnetic (NM), generalized gradient approximation (GGA), thermoelectric properties.

ملخص

لقد بحثنا وأجرينا حسابًا نظريًا باستخدام طريقة الموجة الخطية المعززة ذات الإمكانيات الكاملة (FP-LAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، التي تم تنفيذها في كود wien2k ، لتحديد الخصائص الهيكلية ، والإلكترونيات ، والديناميكا الحرارية ، والكهرباء الحرارية مركب NiTiSn. يتم التعامل مع إمكانية التبادل والارتباط من خلال تقريب التدرج المعمم (GGA). تم النظر في نظرية بولتزمان شبه الكلاسيكية باستخدام كود BoltzTrap لحساب الخواص الكهروحرارية. لتأكيد استقرار هذا المركب، أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن NiTiSn غير مغناطيسي (NM). تشير حساباتنا إلى أن NiTiSn عبارة عن فجوة غير مباشرة من أشباه الموصلات. نظرًا للرقم العالي للجدارية ، فإن NiTiSn فعال في المجال الكهروحراري.

الكلمات المفتاحية: Heusler ، Nonmagnetic (NM) ، تقريب متدرج معمم (GGA) ، الخواص الكهروحرارية.

Sommaire

| | |
|----------------------------|-----|
| Remerciements | i |
| Dédicaces | ii |
| Résumé | iv |
| Sommaire | vii |
| Liste des figures..... | x |
| Liste des tableaux..... | xi |
| Introduction générale..... | xii |
| Références..... | xiv |

Chapitre I

Alliages Heusler et Thermoélectricité

| | |
|--|----|
| I.1 Alliages Heusler | 17 |
| I.1.1 Introduction..... | 17 |
| I.1.2 Classes des alliages Heusler | 17 |
| I.1.2.1 Alliages Heusler complet (Full-Heusler)..... | 17 |
| I.1.2.2 Alliages demi-Heusler (Half-Heusler)..... | 18 |
| I.2 Thermoélectricité..... | 20 |
| I.2.1 Définition | 20 |
| I.2.2 Effets thermoélectriques | 20 |
| I.2.2.1 Effet de Seebeck | 20 |
| I.2.2.2 Effet Peltier | 21 |
| I.2.2.3 Effet Thomson | 22 |
| I.2.3 Coefficients thermoélectriques | 22 |
| I.2.4 Application de la thermoélectricité..... | 23 |

| | |
|------------------|----|
| Conclusion | 23 |
| Références | 24 |

Chapitre II

Méthodes de calcul

| | |
|--|----|
| II.1 Introduction | 26 |
| II.2 Equation de Schrödinger | 26 |
| II.3 Approximation de Born Oppenheimer | 26 |
| II.4 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock..... | 27 |
| II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... | 28 |
| II.5.1 Modèle de Thomas-Fermi..... | 28 |
| II.5.2 Equations de Kohn-Sham..... | 28 |
| II.5.3 Approximation du gradient généralisé (GGA)..... | 29 |
| II.6 Logiciel BoltzTraP2 | 30 |
| II.6.1. Fondement de la théorie semi-classique de transport..... | 30 |
| II.6.2. Coefficients de transport..... | 32 |
| II.7 Détail de calcul | 33 |
| II.8 Conclusion | 36 |
| Références | 37 |

Chapitre III

Résultats et discussions

| | |
|---|----|
| III.1 Introduction | 39 |
| III.2 Propriétés structurales | 39 |
| III.3 Propriétés électroniques..... | 40 |
| III.3.1 Structure de bandes..... | 40 |
| III.3.2 Densité d'états (DOS) | 41 |
| III.4 Propriétés thermodynamiques | 42 |

| | | |
|----------------|---|-----------|
| III.4.1 | Température de Debye (θ_D) | 42 |
| III.4.2 | Chaleur spécifique à volume constante (C_v) | 43 |
| III.4.3 | Module de compressibilité | 44 |
| III.4.4 | Entropie | 44 |
| III.5 | Propriétés thermoélectriques | 45 |
| III.5.1 | Coefficient de Seebeck (S) | 46 |
| III.5.2 | Conductivité électrique (σ/τ) | 46 |
| III.5.3 | Conductivité thermique (K/τ) | 47 |
| III.5.4 | Facteur de mérite (ZT) | 48 |
| III.6 | Conclusion | 49 |
| | Références | 50 |
| | Conclusion générale | 52 |

Liste des figures

| Figure N° | Titre de la figure | Page |
|------------------|--|-------------|
| I.1 | Répartition des éléments composants les alliages Heusler. | 17 |
| I.2 | Structure d'alliages Heusler complet (Full-Heusler) . | 18 |
| I.3 | Structure de demi-Heusler (Half-Heusler). | 19 |
| I.4 | Schéma illustrant l'effet Seebeck. | 21 |
| I.5 | Schéma illustrant l'effet Peltier. | 21 |
| I.6 | Schéma illustrant l'effet Thomson. | 22 |
| II.1 | Organigramme des Programmes dans WIEN2k . | 35 |
| III.1 | Variation de l'énergie totale du composé NiTiSn en fonction du volume. | 39 |
| III.2 | Structure de bandes du composé NiTiSn . | 40 |
| III.3 | Densité totale et partielle des états du composé NiTiSn. | 41 |
| III.4 | Variation de la température de Debye θ_D de NiTiSn en fonction de la température. | 42 |
| III.5 | Variation de la capacité calorifique C_v de NiTiSn en fonction de la température. | 43 |
| III.6 | Variation du module de compressibilité B de NiTiSn en fonction de la température. | 44 |
| III.7 | Variation de l'entropie S de NiTiSn en fonction de la température. | 45 |
| III.8 | Variation du coefficient de Seebeck de NiTiSn en fonction de la température. | 46 |
| III.9 | Variation de la conductivité électrique de NiTiSn en fonction de la température. | 47 |
| III.10 | Variation de la conductivité thermique de NiTiSn en fonction de la température. | 48 |
| III.11 | Variation du facteur de mérite de NiTiSn en fonction de la température. | 49 |

Liste des tableaux

| Tableau N° | Titre du tableau | Page |
|-------------------|--|-------------|
| I.1 | Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1 _b . | 19 |
| III.1 | Le paramètre de réseau a (<i>bohr</i>), le module de compressibilité B (<i>Gpa</i>), sa première dérivée de pression B' , le volume V (<i>bohr</i>) ³ et l'énergie totale minimale E (<i>Ry</i>). | 40 |

Introduction Générale

La science des matériaux est l'une des sciences les plus interdisciplinaires connues. La recherche dans ce domaine a conduit à de nombreuses découvertes passionnantes, de nouveaux matériaux et de nouvelles applications. Quel que soit le domaine d'application considéré (thermoélectrique, structurel, thermodynamique, etc.), trouver de nouveaux matériaux solides est aujourd'hui un enjeu majeur pour l'industrie.

Les Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler en 1903 [1]. Grâce aux progrès enregistrés dans la croissance d'hétérostructures par épitaxie et la compréhension de la physique des solides, les composés demi-Heusler ont suscité un intérêt considérable à la fois théorique et expérimental en raison de leurs propriétés physiques ambitieuses qui leur permettent de les utiliser pour des applications de thermodynamiques [2] et thermoélectriques [3].

Les demi-Heuslers de formule chimique XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z désigne un élément de la colonne III-V, cristallisent dans la structure MgAgAs avec le groupe d'espace $F43m$

Aujourd'hui, les méthodes ab-initio sont devenues un outil de base pour le calcul des propriétés des systèmes complexes, elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou très dangereuses. Dans ce contexte, l'utilisation du code Wien2k qui repose sur un traitement trous électrons du matériau et constitue un logiciel complet pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectrique du l'alliage demi- Heusler NiTiSn.

Afin d'estimer le degré de stockage de la chaleur dans les matériaux et pour connaître leurs duretés ou de rigidité et aussi pour prédire de nouveaux matériaux, une étude thermodynamique est jugée très utile pour répondre à ce genre de questions [4-5].

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur une étude prédictive des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques d'un alliage de type demi-Heusler à savoir le NiTiSn. Dans cette recherche, les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéaires à plein potentiel (FP-LAPW) dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Cette recherche est organisée autour de trois chapitres :

- Le chapitre 1 commence par une introduction aux propriétés générales du système étudié, c'est-à-dire le demi-Heusler.
- Le chapitre 2 sont Des informations détaillées sur la forme du calcul des propriétés structurelles et électroniques basées sur la méthode des ondes planes améliorées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que les résultats d'optimisation, la structure de bande et la densité d'états.
- Le chapitre 3 est consacré aux résultats et à la discussion.

Enfin, le manuscrit se conclut par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude et présentant des perspectives pour ce travail.

Références

- [1] F.Heusler, W.Starck, E.Haupt, Verh DPG 5: 220 (1903).
- [2] V.A.Dinh, K.Sato, H.K.Yoshida, J Supercond Nov Magn 23: 75 (2010).
- [3] Lihong Huang, et al, Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials, Materials Research Bulletin, 76 : 107-112 (2016).
- [4] J.C.Kotz, P.Treichel, J.R.Townsend, Chemistry & chemical reactivity, 7th Edn., Brooks/Cole, Belmont, (2010).
- [5] C.Sung and M.Sung, Materials chemistry and Physics, vol. 43, 1-18 (1996).

C *hapitre I*

**Alliages Heusler et
Thermoélectricité**

I.1 Alliages Heusler

I.1.1 Introduction

Les alliages Heusler sont connus depuis plus de 100 ans [1,2], exactement en 1903 quand l'ingénieur Fritz Heusler découvre au cour de son travail sur un alliage contenant du cuivre, du manganèse et de l'aluminium avec une formule de type Cu_2MnAl , que ce matériau se comporte comme un matériau ferromagnétique malgré que ses éléments constitutifs ne sont pas des matériaux magnétiques [3-5] et cette découverte donne la naissance d'une nouvelle catégorie des matériaux les plus attirants. Une première classe est constituée avec des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stoechiométrie de type 1:1:1 (connus sous le nom demi-Heusler "Half-Heusler"), et une autre classe de type 2:1:1 (connus sous le nom "Full-Heusler").

I.1.2 Classes des alliages Heusler

I.1.2.1 Alliages Heusler complet (Full-Heusler)

Ce type est connu par sa formule générale X_2YZ avec une stœchiométrie (2 :1 :1), où Xet Y sont souvent des métaux de transition et Z est un élément non magnétique du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Dans des cas rarissimes, l'élément Y peut être remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux (Figure I.1).

Composés Heusler X_2YZ

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Sc | 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 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 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.1: Répartition des éléments composants les alliages Heusler.

Ces composés se cristallisent dans la structure cubique dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace N° 225), avec un prototype Cu_2MnAl noté souvent ($L2_1$). Dans ce prototype les atomes X occupent les sites tétraédriques ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y se trouvent au niveau des sites octaédriques ($1/2, 1/2, 1/2$) et les atomes Z sont placés au sommet ($0, 0, 0$) et au centres des faces (Figure I.2).

Dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$), une structure inverse et différente est observée [10]. Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par X, avec le prototype $CuHg_2Ti$. Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique $F\bar{4}3m$ (groupe d'espace N° 216).

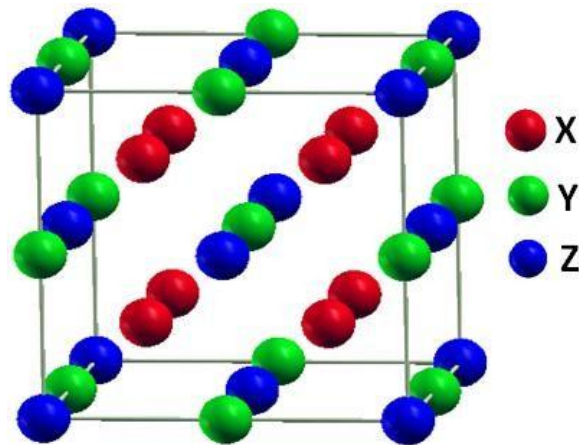


Figure I.2 : Structure d'alliages Heusler complet (Full-Heusler)

I.1.2.2 Alliages demi-Heusler (Half-Heusler)

Cette classe est définie par la formule chimique XYZ avec une stœchiométrie (1 :1 :1) ; dans le cas général, ces alliages peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et l'autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, alors que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [5, 6, 8].

Les éléments X et Y peuvent être des éléments d'un groupe principal, des métaux de transition ou des éléments des terres rares. L'élément Z est un élément d'un groupe principal qu'il est plus électronégatif comme le Ge, Sn, Sb.

Les alliages demi-Heusler se cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, C1b) où deux éléments forment une structure NaCl et le troisième occupe quatre sites tétraédrique du réseau (1/4,1/4,1/4) (Figure I.3).

Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées, dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [9].

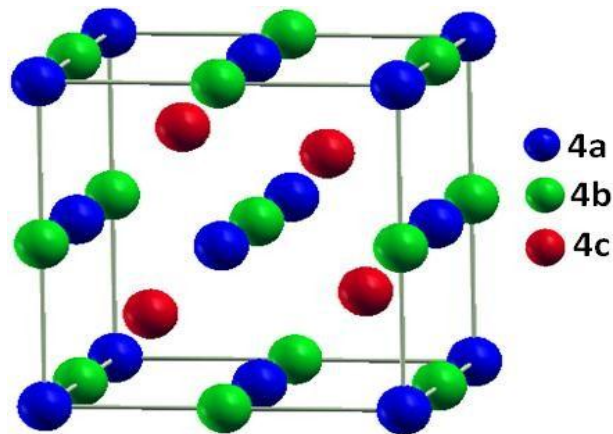


Figure I.3 : Structure de demi-Heusler (Half-Heusler)

On trouve, trois arrangements atomiques différents et possibles dans ce type de structure comme indiquant dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1_b.

| | 4a (0,0, 0) | 4b (1/2,1/2,1/2) | 4c (1/4,1/4,1/4) |
|----------|----------------|---------------------|---------------------|
| Type I | X | Y | Z |
| Type II | Z | X | X |
| Type III | Y | Z | Y |

I.2 Thermoélectricité

1.2.1 Définition

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 dont les propriétés trouvent des applications dans la plupart des domaines de la physique de la matière condensée.

1.2.2 Effets thermoélectriques

Il existe cinq effets thermoélectriques en l'absence de champ magnétique : la conduction thermique, la dissipation par effet Joule, l'effet Seebeck, l'effet Peltier, et l'effet Thomson [11]. Ces trois derniers sont décrits dans les paragraphes suivants.

I.2.2.1 Effet de Seebeck

En 1821, le physicien allemand Thomas Johann Seebeck remarque qu'une aiguille de boussole placée entre deux conducteurs de nature différente est déviée lorsque les jonctions sont à des températures différentes [12]. Cette expérience à évoquer l'apparition d'un champ magnétique entre les jonctions. Il baptise le phénomène "effet thermomagnétique". Ses observations révèlent en fait l'apparition d'un courant électrique dans le circuit : le physicien danois Hans Christian a corrigé le concept et le nommera "thermoélectricité".

Pour décrire cet effet, considérons deux conducteurs notés A et B reliés électriquement en série et thermiquement en parallèle (figure I.4). Lorsque les jonctions des conducteurs sont soumises à des températures différentes T_1 et T_2 , il apparaît une différence de potentiel ΔV entre les extrémités, telle que :

$$\Delta V = V_2 - V_1 = (S_B - S_A) (T_2 - T_1) \quad (1.1)$$

Avec S_A et S_B les coefficients Seebeck (ou pouvoirs thermoélectriques) associés aux matériaux A et B (unité $V.K^{-1}$).

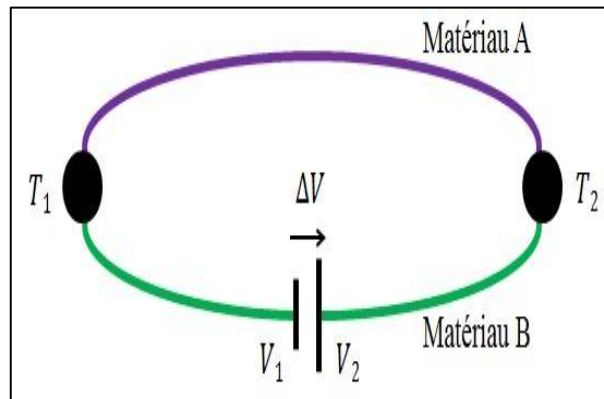


Figure.I.4 : Schéma illustrant l'effet Seebeck.

I.2.2.2 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.5).

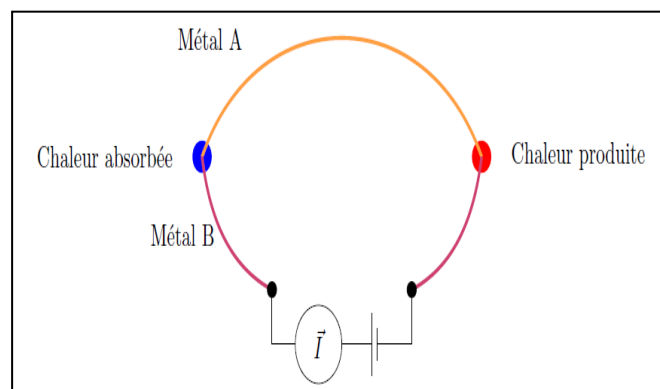


Figure.I.5 : Schéma illustrant l'effet Peltier.

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

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

Tel que Π_{AB} représente le coefficient de Peltier du matériau.

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

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

I.2.2.3 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.6) [13].

Le gradient de flux thermique au sein du matériau est :

$$\frac{dQ}{dT} = I \frac{dT}{dx} \tau \quad (I.5)$$

Où τ est le coefficient de Thomson.

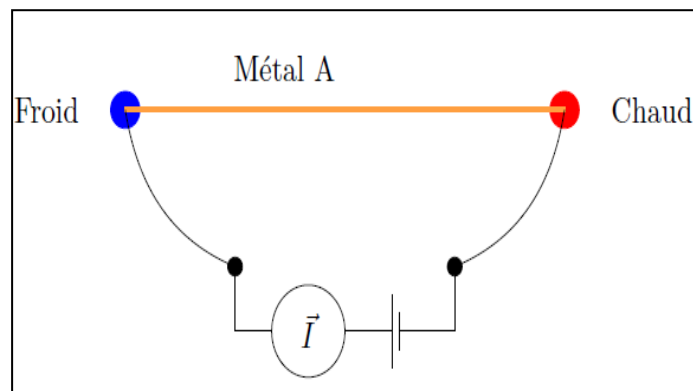


Figure I.6: Schéma illustrant l'effet Thomson.

I.2.3 Coefficients thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- Le coefficient Seebeck (V/K)
- La conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)
- La conductivité thermique (W/m.K)
- Le facteur de mérite (ZT)

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

$$ZT = TS^2 \frac{\sigma}{K} \quad (I.6)$$

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

Des bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés et par ailleurs une conductivité thermique faible. Ils présentent l'avantage d'être peu encombrant et peu coûteux. Cependant, leur faible rendement énergétique constitue un inconvénient majeur. Les meilleurs comportements thermoélectriques sont obtenus avec des matériaux peu conducteurs mais non isolants électriquement, et très mauvais conducteurs de la chaleur. Ce sont essentiellement des matériaux semi-conducteurs.

I.2.4 Application de la thermoélectricité :

- La production d'électricité en milieu extrême, avec des sources de chaleur dédiées.
- Convertir l'énergie thermique perdue en électricité de manière à augmenter le rendement du système global.
- La micro production, avec des puissances de l'ordre du mW.
- La production d'électricité décentralisée.
- La production solaire thermoélectrique.

I.3 Conclusion :

L'objectif de ce chapitre est de présenter le contexte dans lequel s'est déroulée le mémoire. Tout d'abord, nous commençons par l'histoire des alliages Heusler. Ensuite, les différentes classes de ces composés et leurs structures cristallines sont introduites. Enfin, la définition de la thermoélectricité et ses effets.

Référence

- [1] A. Kellou, N. E. Fenineche, T. Grosdidier, H. Aourag, C. Coddet, *Journal of applied physics*, Vol 94, No 5, (2003).
- [2] Xinlin Yan, A. Grytsiv, P. Rogl, V. Pomjakushin, M. Palm, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 29, No 6, (2008).
- [3] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG 5 (1903) 220*.
- [4] F. Heusler, *Verh DPG 5 (1903) 219*.
- [5] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des Alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [6] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques électroniques et Structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [7] H. Tuzcuoglu, « Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des Couches minces et nanostructures de Co_2FeAl », Laboratoire des sciences des procédés et des matériaux (LSPM) Université Paris Nord-Paris XIII, Thèse (2014).
- [8] S. Sakurada, N. Shutoh, *Appl Phys Lett* 86 (2005) 082105.
- [9] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184.es
- [10] M. Puselj, Z. Ban, *Croat Chem Acta* 41 (1969) 79.
- [11] M. Feidt. Production de froid et revalorisation de la chaleur : machines particulières. *Techniques de l'ingénieur*, BE8096, Octobre 2003.
- [12] T. J. Seebeck. *Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperaturdifferenz*. Leipzig, W. Engelmann, 1895.
- [13] J.-M. Fournier et C. Salvi. *Thermoélectricité : le renouveau grâce aux nanotechnologies*. *Techniques de l'ingénieur*, NM5100 :1-13, 2006.

C

hapitre II

Méthodes de calcul

II.1 Introduction

L'étude des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier un système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. 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]. Les méthodes de type ab-initio sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation....

II.2 Equation de Schrödinger

Du point de vue du calcul, l'étude des propriétés électroniques des matériaux nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de N électrons dans l'état stationnaire [2- 4], cette équation est donnée par la formule suivante :

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

E : est l'énergie totale de système.

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 certaine approximation pour obtenir la solution. La première approximation est l'approximation adiabatique de *Born-Oppenheimer*.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans

ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{\text{noy}} = 0$) et l'énergie coulombienne ($V_{\text{noy-noy}}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante.

À ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à (N électrons + M noyaux), à la résolution de l'équation pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur $V_{\text{ext}}V_{\text{noy-noy}}$). L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de type monoélectronique (T_e et $V_{\text{noy-e}}$) et biélectronique (V_{e-e}) :

$$H = T_e + V_{e-\text{noy}} + V_{e-e} \quad (\text{II. 2})$$

Il est à noter que les deux représentations (N électrons en interaction) + (M noyaux et N électrons en interaction) dans le potentiel extérieur (dû aux noyaux) sont équivalentes d'un point de vue formel.

II.4 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock

L'équation (I.1) ne peut-elle non plus ; être résolue à moins de la réduire à une équation concernant une seule particule, il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir en compte des interactions entre les électrons. Tout en substituant un système d'électron indépendant à un système d'électrons en interaction [5]. Dans l'approximation de Hartree [6], On considère les électrons comme indépendants, 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 monoélectronique, de sorte que [7] :

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots \dots \Psi_n(r_n) \quad (\text{II. 3})$$

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 du plusieurs électrons le calculs doit être difficiles, pour cela on recourt à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'approche de la DFT (Density Functional Theory) permet d'atteindre une bonne précision de calcul, pour une taille réaliste du système. 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.5.1 Modèle de Thomas-Fermi

Le principe principal de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R^3 . C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [11] et Fermi [12]. L'avantage de ce modèle que la densité ne dépend pas des trois coordonnées spatiales des électrons de système étudié. 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.5.2 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 :

$$\rho(r) = \sum_i |\Psi(r)|^2 \quad (\text{II. 4})$$

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

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(n) = T_{KS} + E_H(n) + E_{xc}(n) + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (\text{II. 5})$$

Avec T_{KS} l'énergie cinétique.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| \frac{\nabla_i^2}{2} \right| \Psi_i \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 6})$$

E_H l'énergie d'Hartree :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II. 7})$$

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

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

$$H_{KS}\Psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II. 8})$$

Avec :

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{II. 9})$$

Et :

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n} = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II. 10})$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\rho(r)} \quad (\text{II. 11})$$

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

$$E_{xc}[n(r)] = \{V_{ee}[n(r)] - E_H[n(r)]\} + \{T[n(r)] - T_s[n(r)]\} \quad (\text{II. 12})$$

$E_{xc}[n(r)]$ 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.5. 3 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 :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^h[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

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

Où f 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 que la LDA. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles.

II.6 Logiciel BoltzTraP2

BoltzTraP2 est un ensemble d'algorithmes homogènes de Fourier pour les bandes électroniques formant la base originale de ce code, qui permet typiquement de calculer les coefficients de transport thermoélectrique en fonction de la température et du potentiel chimique dans l'image en bande rigide.

En plus, plusieurs fonctionnalités sont prêtes à utiliser, comme les tracés 3D des surfaces de Fermi basés sur les bandes reconstruites.

Les mouvements des porteurs (électrons ou phonons), conduits par les champs externes, résistent par les processus de diffusions internes entre eux et entre d'autres (quasi)-particules. Des échanges d'énergie et de moment au sein des interactions, résultant de la conductivité électrique ou thermique finies, existent. Il faut signaler que, les interactions et la conduction des porteurs ne s'effectuent pas dans leurs états d'équilibre.

II.6.1. Fondement de la théorie semi-classique de transport

Cette théorie est basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de transport de Boltzmann déterminée par la fonction de distribution semi-classique $f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$, évoluant ainsi, la probabilité d'existence des particules dans la région $(\mathbf{r}, \mathbf{r}+d\mathbf{r})$ et $(\mathbf{k}+d\mathbf{k})$ au temps t .

Les moments de la fonction de distribution transmettent des informations sur la densité des particules, la densité de courant et la densité d'énergie.

La théorie de Boltzmann décrit le système d'électrons, en introduisant la fonction de distribution de Fermi où les électrons sont dans leurs états d'équilibre ; et dépend explicitement de la bande n et du vecteur d'onde k , qui représentent les nombres quantiques des états électroniques. Dans les états hors équilibre, cette fonction dépend également des coordonnées spatiales r et du temps t , et sera caractérisée par $f_n(r, k, t)$, qui peut changer au voisinage de r , à cause des mécanismes suivants :

1. La diffusion : les électrons de vitesse $v(k)$ restent au voisinage de r des régions adjacentes, alors que les autres partent, par suite de la diffusion.
2. Les champs externes : les électrons sont entraînés par des forces générées par les champs externes, engendrées par le champ électrique et le gradient de température.
3. Les collisions : les électrons sont dispersés d'un état à un autre par des interactions différentes, telles que : les interactions électron-phonon, électron-électron, électron-impureté et ainsi de suite.

Le total de la variation de la fonction de distribution est défini comme suit :

$$f = f_{diff} + f_{champ} + f_{coll} \quad (\text{II. 14})$$

Dans l'état d'équilibre f disparaît, et nous obtenons :

$$f_{diff} + f_{champ} = - \frac{df}{dt_{coll}} \quad (\text{II. 15})$$

Si nous introduisons le temps de relaxation $\tau(k)$ pour décrire les effets de diffusion et nous supposons que $f_n(r, k, t)$ s'approche de la distribution d'équilibre $f^0(k)$, alors :

$$\frac{\partial f}{\partial t_{coll}} = - \frac{f(k) - f^0(k)}{\tau(k)} \quad (\text{II. 16})$$

puisque f est une fonction de (r, k, t) , le taux de changement de distribution dû à la diffusion et au champ externe s'écrit comme suit:

$$f_{diff+champ} = - \frac{\partial f}{\partial r} \frac{r}{dt} + \frac{\partial f}{\partial k} \frac{e\varepsilon}{\hbar} \quad (\text{II. 17})$$

Avec

$$\frac{r}{dt} = v(k) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (\text{II. 18})$$

f est légèrement différente de f^0 , qui peut la remplacer dans l'équation citée au paravent.

Par suite, nous obtenons aisément la relation de $\partial f / \partial r$ à partir de la définition de f^0

$$\frac{\partial f}{\partial r} = \frac{\partial f^0}{\partial E} \left(\Delta\mu + \frac{E - \mu}{T} \right) \nabla T \quad (\text{II. 19})$$

La fonction de distribution peut s'écrire comme suit :

$$f(k) = f^0(k) - \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) v(k) \tau(k) \left\{ e\varepsilon - \left(\frac{\partial U}{\partial T} + \frac{E - \mu}{T} \right) \nabla T \right\} \quad (\text{II. 20})$$

II.6.2. Coefficients de transport

Le déplacement des charges sous l'effet d'un champ électrique, génère un courant électrique, de sorte que la densité s'écrira comme suit :

$$J_e = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) f(k) dk \quad (\text{II. 21})$$

où $f(k)$ est calculée, constituant ainsi la fonction de distribution de Fermi Dirac.

De la même manière, la densité de courant de chaleur engendrée par les électrons, peut être obtenue à partir de :

$$J_Q = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) [E - \mu] f(k) dk \quad (\text{II. 22})$$

où μ représente le potentiel chimique.

Après, nous obtenons les équations suivantes :

$$J_e = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) v(k) \tau(k) - \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \left[e\varepsilon - \nabla\mu + \frac{E - \mu}{T} (-\nabla T) \right] \int [E - \mu] dk \quad (\text{II. 23})$$

L'intégrale s'écrit comme suit :

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \int v(k) v(k) \tau(k) (E - \mu)^n \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dk \quad (\text{II. 24})$$

Où les équations (II.65) et (II.66) s'écrivent en fonction de K_n

$$J_e = e^2 K_0 \varepsilon + \frac{ek_1}{T} (-\nabla T) \quad (\text{II. 25})$$

$$J_Q = eK_1 \varepsilon + \frac{k_2}{T} (-\nabla T) \quad (\text{II. 26})$$

Lorsque le gradient de température est nul, c'est-à-dire $\nabla T = 0$ dans l'équation II.68, nous obtenons :

$$J_e = \sigma \varepsilon \quad (\text{II. 27})$$

où σ est la conductivité électrique, représentée par :

$$\sigma = e^2 K_0 \quad (\text{II. 28})$$

Quand un gradient de température existe seul, en absence de champ électrique externe, la conductivité thermique pourrait être considérée comme le coefficient du gradient thermique dans l'équation. Pour cette raison, il faut s'assurer qu'il n'y a pas un passage de courant électrique à travers le matériau.

Donc, la relation $J_e = 0$ dans l'équation (II.28) reste valable. Nous éliminons les rendements des champs électriques.

$$J_Q = K(-\nabla T) \quad (\text{II. 29})$$

où K représente la conductivité thermique électronique :

$$K = \frac{1}{T} K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \quad (\text{II. 30})$$

En présence d'un gradient de température à travers le matériau, et pour un circuit ouvert, il se produit un champ électrique, et cela en absence de courant électrique :

$$\varepsilon = \frac{K_1}{e T K_0} \nabla T \quad (\text{II. 31})$$

D'après le coefficient de Seebeck, nous obtenons alors :

$$S = \frac{K_1}{e T K_0} \quad (\text{II. 32})$$

II.7 Détail de calcul

Les calculs sont effectués en utilisant le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP LAPW) [15]. Telle que mise en œuvre dans le paquet WIEN2K [16]. 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) [17]. Les rayons muffin tin (RMT) ont été choisis pour assurer la proximité des sphères et minimiser l'espace interstitiel. RMT x Kmax= 7 (où Kmax

est l'amplitude du plus grand vecteur K dans l'onde plane et RMT est le rayon moyen des sphères de muffin tin) a été utilisé pour le nombre d'ondes planes et l'expansion des fonctions d'onde a été fixé à $l_{\max} = 10$ à l'intérieur 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. L'énergie de séparation a été choisie comme -6 Ry , ce qui définit la séparation des états de valence et les états de cœur. Nous avons effectué l'intégration sur les points k spéciaux de la zone de Brillouin de $(14 \times 14 \times 14)$, où la convergence auto-cohérente de l'énergie totale était de 10^{-5} Ry .

Remarque : L'usage des différents programmes du code Wien2K est présenté dans la figure II.1.

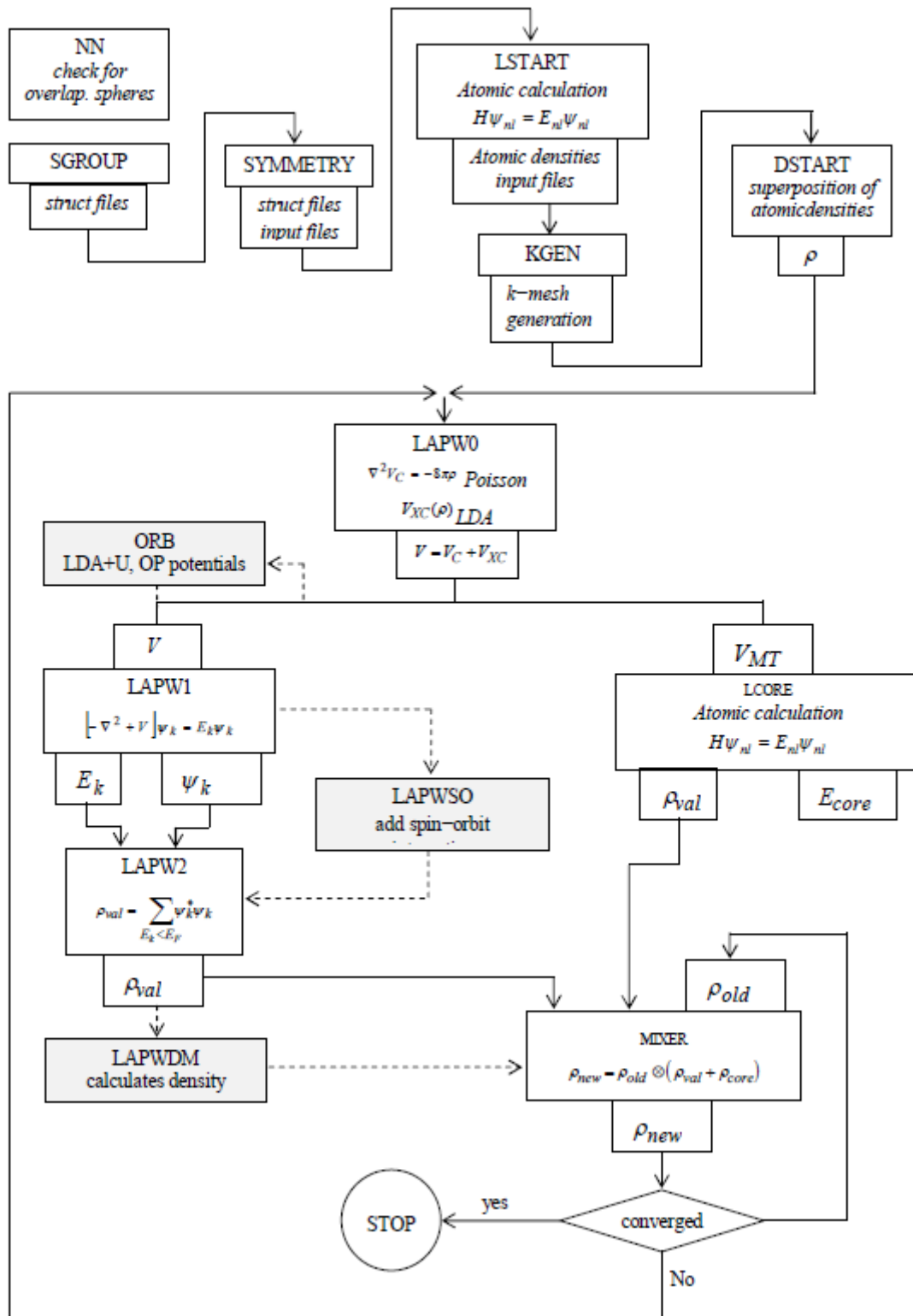


Figure II.1: Organigramme des Programmes dans WIEN2k [18].

II.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principales méthodes et les approximations utilisées en vue de résoudre l'équation de Schrödinger. Dans ce chapitre, nous avons abordé aussi le formalisme de la DFT, formalisme basé sur la densité électronique comme une variable de base au lieu de la fonction d'onde. Le principe de la DFT nécessite de connaître la forme exacte de l'énergie d'échange afin d'obtenir une densité électronique aussi exacte ; le fait est que plus la connaissance de l'énergie d'échange est précise, plus la densité sera connue avec précision. Finalement, nous avons aussi décrit le code WIEN2k avec le fonctionnement de ces sous-programmes où l'ensemble de ces packages est un outil d'exploitation fondamental de la méthode FP-LAPW. Cette dernière serait utilisée dans le prochain chapitre pour étudier les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques de notre matériau.

Références

- [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.Combridge 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 academique, Université de MOULOUD MAMMERI,Tizzi Ouezzo.
- [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. Cambrige 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] S. E. Kulkova, S. V. Eremeev, S. S. Kulkov, *Solid State Commun.* 130, 793 (2004).
- [16] 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).
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).

C *hapitre III*

Résultats et Discussions

III.1 Introduction

Une étape très importante dans un calcul ab-initio réside dans la détermination des propriétés structurales d'un matériau pour acquérir le plus d'informations sur leurs propriétés du point de vue microscopique, en obtenant ces informations (paramètre d'équilibre), cela nous permet de prédire la phase la plus stable du matériau à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre et comprendre d'autres propriétés physiques (électroniques, thermodynamiques, etc...).

III.2 Propriétés structurales

Les courbes donnant l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire sont ajustées à l'aide de l'équation de Murnaghan [1].

La figure.1 donne la variation de l'énergie totale du composé NiTiSn en fonction du volume obtenu par l'approximation GGA montre que l'état non magnétique (type I) est plus favorable car il a l'énergie inférieure à (type II) ou (type III) correspondante dans la structure cubique.

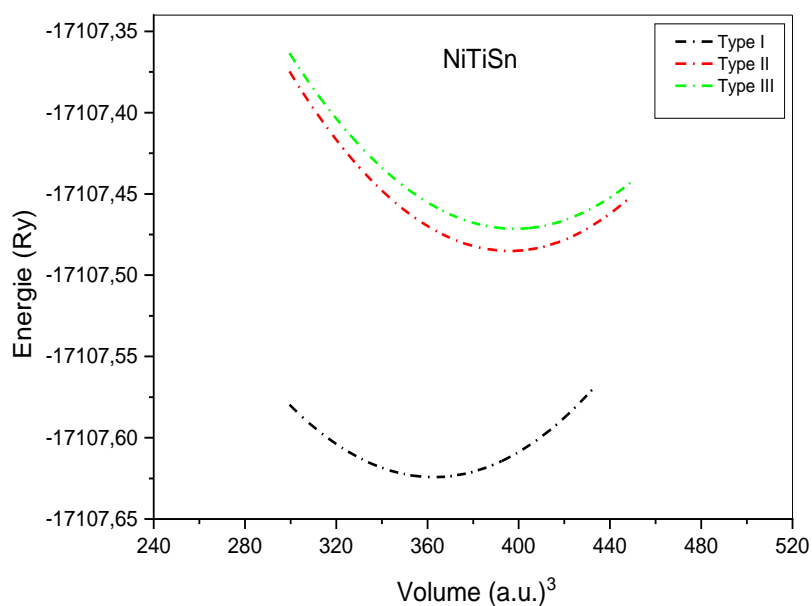


Figure III.1: Variation de l'énergie totale du composé NiTiSn En fonction du volume.

Les paramètres structuraux obtenus à l'équilibre statique (0K et 0GPa) sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 Le paramètre de réseau A (bohr), le module de compressibilité B (Gpa), sa première dérivée de pression B' , le volume V (bohr)³ et l'énergie totale minimale E (Ry).

| Matériau | A | B | B' | V | E |
|----------|-------|-------|------|--------|-------------|
| NiTiSn | 11.23 | 14.83 | 4.58 | 354.49 | -17107.6251 |

III.3 Propriétés électroniques

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet de déterminer et d'analyser la nature d'un composé.

III.3.1 Structure de bandes

La structure électronique de bande du composé NiTiSn est calculée selon des directions de symétrie élevée dans la première zone de Brillouin, comme le montre la figure III.2. En utilisant l'approximation GGA. Le maximum de bande de valence (VBM) est de 0 eV au point Γ mais le minimum de bande de conduction (CBM) est de 0,55 eV au point X. Cela confirme que NiTiSn est un semi-conducteur à une bande interdite (gap) indirecte égale à 0,55 eV.

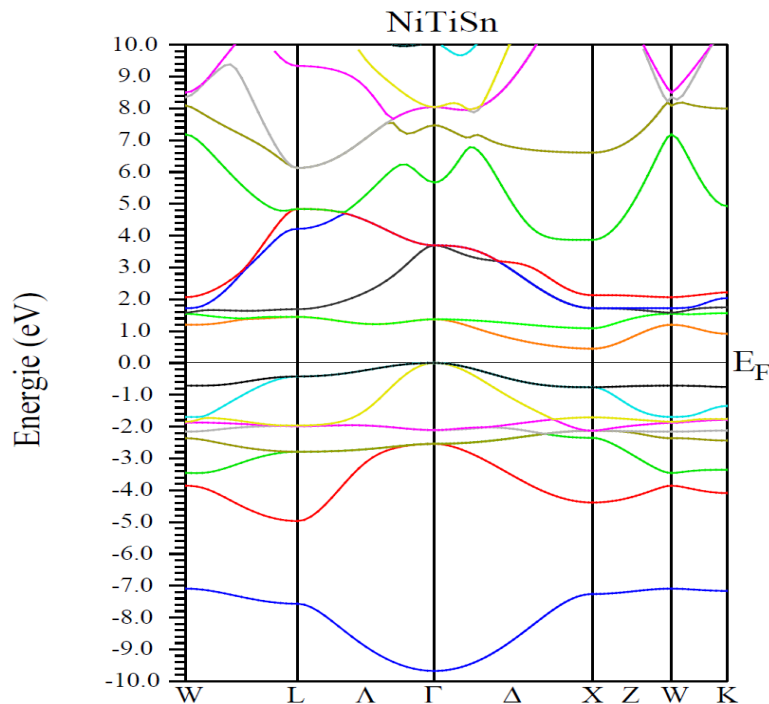


Figure III. 2 : Structure de bandes du composé NiTiSn

III.3.2 Densité d'états (DOS)

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. En physique du solide, la densité d'états électroniques quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Le calcul de la densité électronique permet de mieux comprendre la structure de bande et son origine. Le niveau de Fermi (E_F) est fixé à 0 eV. On a utilisé deux approximations GGA-PBE pour le calcul de la densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour le composé NiTiSn comme le montre la figure III.3.

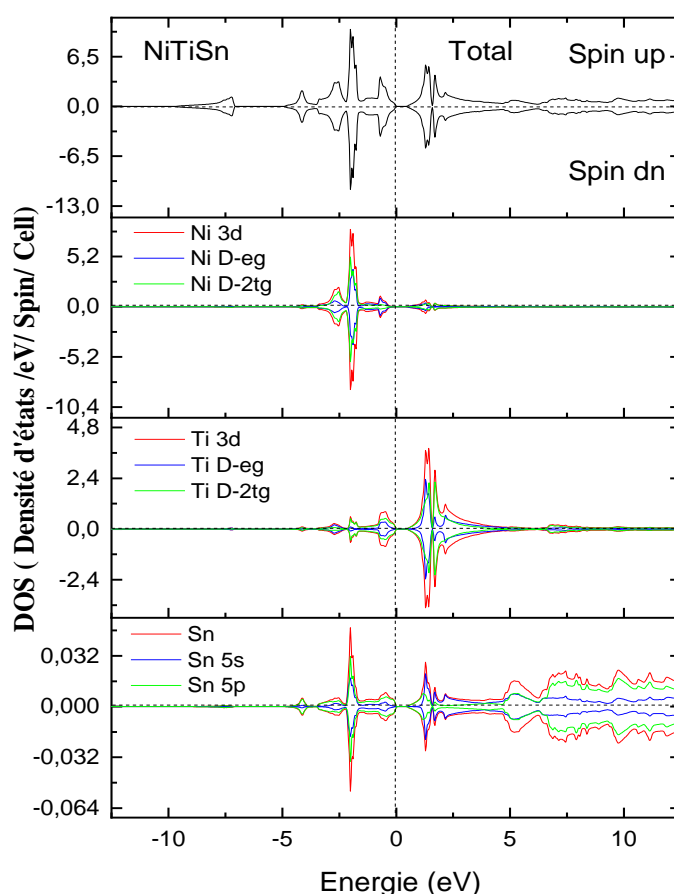


Figure III. 3 : Densité totale et partielle des états du composé NiTiSn.

La densité totale du demi-Heusler NiTiSn présente une symétrie entre le spin up (\uparrow) et spin down (\downarrow) indiquant ainsi le caractère semi-conducteur du composé.

La région d'énergie entre [-3, 0 eV] provient principalement des états 3d qui sont divisées en deux états, doublement dégénérés (d-eg) et trois états triplement dégénérés (d-t2g) de l'atome Ni et une forte contribution des états 5s et 5p de l'atome Sn. La région d'énergie entre [0, 5 eV] provient des états d-eg et d- t2g de l'atome Ti et des états 5s et 5p de l'atome Sn.

III.4 Propriétés thermodynamiques

Pour obtenir plus d'informations sur notre composé, nous avons étudié ces propriétés thermodynamiques. Dans ce cas, les propriétés thermiques ont été déterminées dans la gamme de température de 0 à 600 K ; les effets de pression ont été étudiés dans la gamme de 0 à 12 GPa. Basé sur les prédictions du modèle quasi-harmonique de Debye, qui a été intégré dans le code de Gibbs développé par Blanco et ses collègues.

III.4.1 Température de Debye (θ_D)

La température de Debye (θ_D) est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion [2]. L'évolution de la température de Debye θ_D (K) en fonction de la température dans la gamme de pression allant de 0 à 12 GPa est représentée par la figure III.4. A 0 GPa et 300K, la valeur obtenue de θ_D (K) est 148 K pour NiTiSn. De plus, lorsque la pression augmente de 0 à 12 GPa, le θ_D calculé augmente avec la température donnée, cependant, à pression constante, la température de Debye diminue linéairement avec l'augmentation de la température.

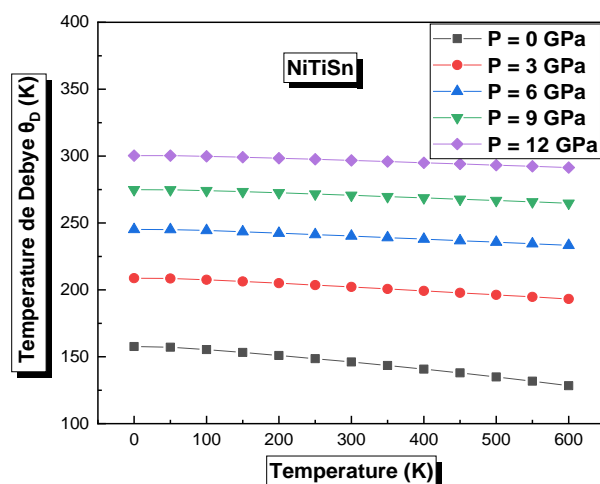


Figure III. 4 : Variation de la température de Debye θ_D de NiTiSn en fonction de la température.

III.4.2 Chaleur spécifique à volume constante (C_v)

La capacité calorifique C_v caractérise l'aptitude d'un matériau à emmagasiner de la chaleur. L'évolution du C_v en fonction de la température dans la gamme de pression allant de 0 à 12 GPa est représentée par la figure III.5.

Nos résultats confirment que l'augmentation de pression n'a aucune influence sur les valeurs C_v . Tout en augmentant la température provoque trois régions importantes :

- La première région de température [$T \leq 150$ K] les valeurs de C_v augmentent rapidement avec une température croissante, suivant la loi de Debye (C_v est proportionnelle à T^3). À 150 K et 0 GPa, la valeur de C_v se rapproche d'environ $70 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour NiTiSn
- La deuxième région [150 - 400 K], la capacité calorifique augmente lentement avec la température ; cela est essentiellement dû aux vibrations atomiques.
- La troisième région de température [$T \geq 400$ K], où C_v augmente lentement avec la température. À $T = 400$ K, le taux d'augmentation s'arrête et sa valeur se rapproche d'environ $75 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour NiTiSn. Par ailleurs, il convient de noter que la capacité calorifique en C_v la limite de Dulong – Petit qui est commune à tous les solides [3, 4].

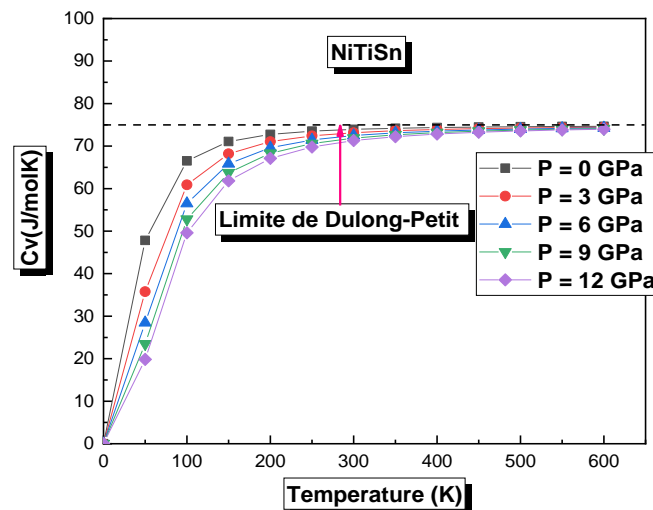


Figure III. 5 : Variation de la capacité calorifique C_v de NiTiSn en fonction de la température.

III.4.3 Module de compressibilité

Le module de compressibilité indique la force moyenne du couplage entre les atomes voisins. L'évolution du module de compressibilité en fonction de la température pour différentes valeurs de pressions du NiTiSn est représentée par le tracé de la figure III.6. Avec l'accroissement de la température la valeur du module de compressibilité est presque une fonction linéaire décroissante. Le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température à une pression donnée et diminue avec la pression à une température donnée. Cela signifie que l'augmentation de la température et de la pression en parallèle provoque une réduction de la rigidité du matériau. De plus, à température ambiante et 0 GPa, le module de compressibilité pour NiTiSn est d'environ 15,01 GPa ; cette valeur élevée confirme que notre Heusler ternaire présente une forte dureté et un taux de compressibilité important [5-7].

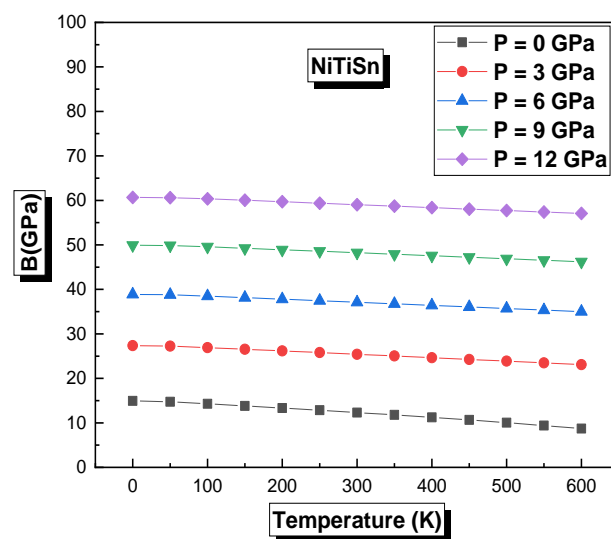


Figure III. 6 : Variation du module de compressibilité B de NiTiSn en fonction de la température.

III.4.4 Entropie

La connaissance de l'entropie S d'un matériau fournit un aperçu essentiel de ses propriétés vibratoires, ce qui entraîne des conséquences importantes pour les performances de nombreux appareils comme les moteurs thermiques, les réfrigérateurs et les pompes à chaleur. La variation de l'entropie S en fonction de la température et de la pression pour le composé NiTiSn est représentée par le tracé de la figure III.7. Nous constatons qu'à 0K, les entropies

sont nulles pour toute valeur de pression. Avec l'augmentation de la température, l'entropie augmente exponentiellement et en même temps elle augmente avec l'augmentation de la pression. La valeur d'entropie obtenue à température ambiante et à pression de 0GPa est $88.41 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Pour des températures dépassant les 500K les valeurs d'entropies augmentent progressivement, ce changement d'entropie est dû à l'augmentation du mouvement vibrationnel des atomes avec la température conduisant à l'augmentation de l'énergie interne du système. Enfin, le graphique d'entropie ne présente aucune discontinuité ; ceci indique que le matériau maintient des phases uniques dans la plage de température et de pression sélectionnée.

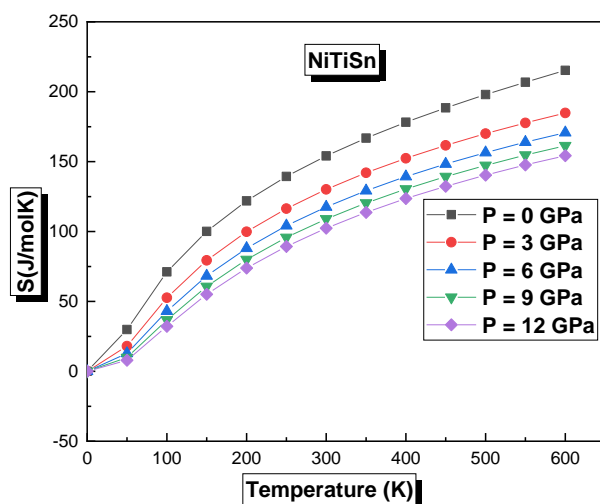


Figure III. 7 : Variation de l'entropie S de NiTiSn en fonction de la température.

III.5 Propriétés thermoélectriques

L'attention envers les matériaux thermoélectriques s'est développée dans le monde entier parce qu'ils sont capables de convertir de l'énergie thermique en énergie électrique ou pour fournir une réfrigération directement à partir de l'énergie électrique. L'efficacité des matériaux trouve une demande énorme en thermoélectrique à travers leur production d'énergie, diélectriques et leur capacité de réfrigération. Les propriétés de transport des deux composés ont été calculées à l'aide du code BoltzTrap sous l'approximation du temps de relaxation constant pour les porteurs de charge. Cette partie du travail est consacrée à l'étude des propriétés thermoélectriques du composé NiTiSn dans la gamme de température allant de 0 à 800 K.

III.5.1 Coefficient de Seebeck (S)

Le coefficient de Seebeck (S) est lié au fait que les électrons sont à la fois porteurs d'électricité et de chaleur. Pour un bon dispositif thermoélectrique, nous avons besoin d'un coefficient de Seebeck élevé. Les valeurs obtenues du (S) pour le composé NiTiSn sont représentées en fonction de la température sur la figure III.8.

On observe clairement que la valeur la plus élevée du (S) est atteinte à des températures élevées ($S = 138 \mu\text{V} / \text{K}$ à 800 K). De plus, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont à de faibles points d'asymétrie de la zone de Brillouin, qui présentent des propriétés électroniques de performance de notre matériau qui sont responsables de grands coefficients de Seebeck [8]. Cela signifie que le comportement semi-conducteur des composés HH est de bons dispositifs thermoélectriques.

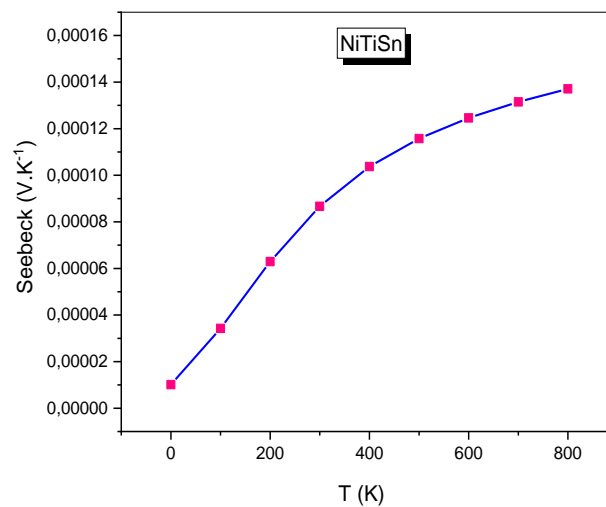


Figure III. 8 : Variation du coefficient de Seebeck de NiTiSn en fonction de la température.

III.5.2 Conductivité électrique (σ/τ)

La conductivité électrique σ/τ est une propriété fondamentale d'un matériau. Pour un bon dispositif thermoélectrique, les matériaux doivent avoir une conductivité électrique élevée [9].

La variation de la conductivité électrique pour NiTiSn en fonction de la température est présentée dans la figure III.9. Nous observons une augmentation très importante de la conductivité électrique pour des températures dépassant les 400K. Cette augmentation 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 $4.11 \times 10^{19} \text{ S}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$.

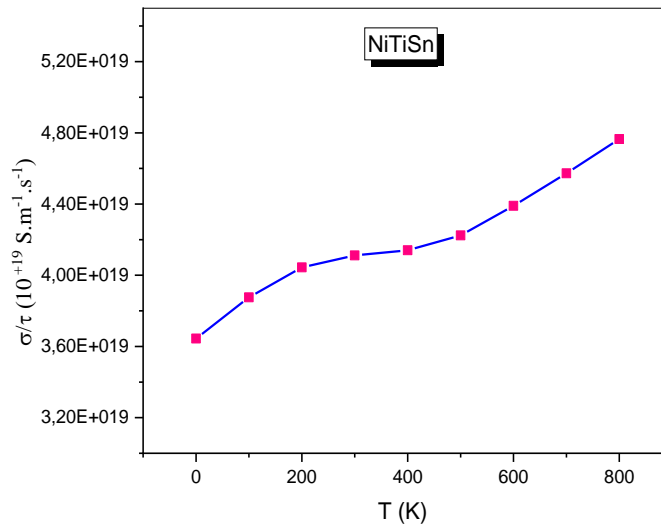


Figure III.9 : Variation de la conductivité électrique de NiTiSn en fonction de la température.

III.5.3 Conductivité thermique (K/τ)

La conductivité thermique d'un matériau est une mesure de sa capacité à transférer de l'énergie sous forme de chaleur. Où la conductivité thermique (K) est définie comme : $K = K_e + K_l$, où K_e et K_l sont respectivement les vibrations électriques et du réseau de la conductivité thermique totale K [10]. Dans nos recherches, le code BoltzTraP utilisé néglige la partie vibrations du réseau (K_l) devant la partie électronique (K_e). Selon la loi de Wiedemann - Franz, la conductivité thermique électronique (K_e) est définie comme suit : $K_e = L \sigma T$, (L est le nombre de Lorentz = $2,44 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ pour les électrons libres).

Sur la figure III.10, nous présentons la conductivité thermique en fonction de la température.

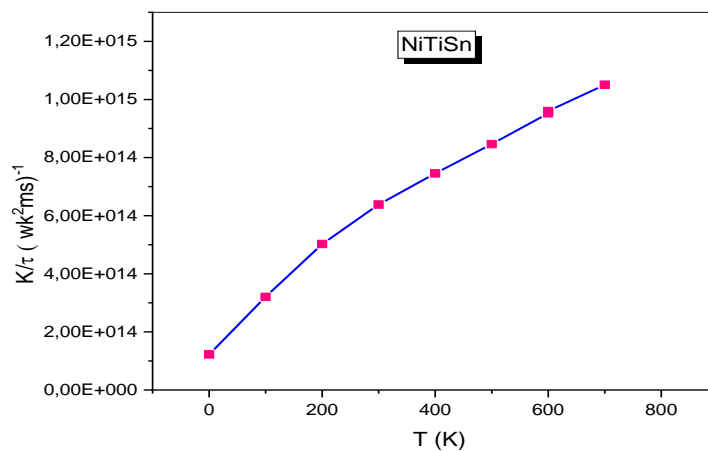


Figure III. 10 : Variation de la conductivité thermique de NiTiSn en fonction de la température.

À la température ambiante, la conductivité thermique est de $6,37 \times 10^{14}$ W / m.K.s.

L'augmentation de la conductivité thermique lorsque $T > 0$ K est lié à la force d'attraction entre les atomes qui provoque les vibrations du réseau et augmente la conductivité thermique du matériau. De plus, à la température ambiante, la conductivité thermique inférieure est proportionnelle à la conductivité électrique supérieure trouvée précédemment. Ce résultat est en bon accord avec la loi de Wiedemann – Franz, ce qui signifie qu'un bon matériau thermoélectrique nécessite une faible conductivité thermique, avec une conductivité électrique élevée [11].

III.5.4 Facteur de mérite (ZT)

L'efficacité de la conversion d'énergie thermoélectrique TE dépend des coefficients de transport des matériaux constitutifs à travers la valeur de mérite $ZT = S^2 \sigma T / K$, où S, σ , K et T sont le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et la température absolue, respectivement [12]. Le matériau défini par un ZT supérieur ou égal à l'unité (1) représente le meilleur élément pour les dispositifs thermoélectriques [13,14].

Dans ce contexte, nous avons représenté l'évolution du ZT en fonction de la température pour NiTiSn sur la figure III.11.

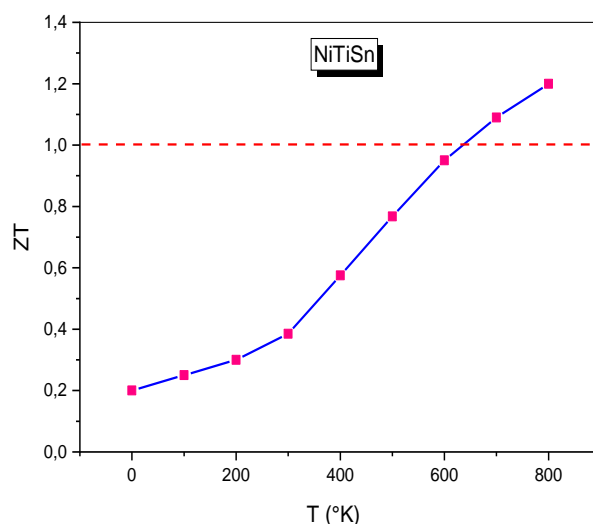


Figure III. 11 : Variation du facteur de mérite de NiTiSn en fonction de la température.

Selon un profil quasi-linéaire on observe, avec l'augmentation de la température, une augmentation de ZT pour notre composé, qui concorde avec les comportements du coefficient de Seebeck et la conductivité électrique trouvés précédemment. Nos résultats montrent que la valeur maximale du facteur de mérite est de 1,2 à 800 K pour NiTiSn. Cette valeur de ZT est nettement supérieure à celles rapportées pour les composés HH tels que ZrNiSn (0,3) [15], ZrNiSn dopé Ta (0,75) [16], TaIrSn (0,61) [17] et TaRhSn (0,55) [18].

III.6 Conclusion

Au déroulement pour ce chapitre nous allons examiner les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité) et les propriétés électroniques comme la structure de bandes et la densité d'états totale et partielle, ainsi que les propriétés thermodynamiques et thermoélectrique pour l'alliage Heusler NiTiSn. Les résultats obtenus montrent que le composé NiTiSn est un bon candidat thermoélectrique dans les hautes températures.

Références

- [1] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390(1944).
- [2] F.Y.Ghrici, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et Thermodynamiques des polytypes Ga₂S₃, mémoire de magister, USTO-Oran.
- [3] Debye, P.: Ann. Phys. 39, (1912) 789.
- [4] Fox, R., The background to the discovery of Dulong and Petit's law. The British journal for the history of science, 4(1), (1968) 1-22.
- [5] A.Y. Liu, R.M. Wentzcovich and M.L. Cohen, Phys Rev. B38, (1988) 9483.
- [6] H. Neumann, Crystal research and technology. 23, (1988) 97.
- [7] C.M. Sung, M. Sung, Materials chemistry and Physics. 43, (1996) 1.
- [8] D. I. Bilc, G. Hautier, D. Waroquiers, G.-M. Rignanese, and P. Ghosez, Phys. Rev. Lett. 114, (2015) 136601.
- [9] B. Behrametal. Materials Science in Semiconductor Processing. 41, 297–303 (2016).
- [10] G. J. Snyder, E. S. Toberer , Nat. Mater. 7, (2008) 105.
- [11] Salameh Ahmad and S. D. Mahanti, Phys. Rev. B 81, (2010) 165203.
- [12] H.J. Goldsmid, in: D.M. Rowe (Ed.), Conversion Efficiency and Figure-of Merit, CRC Handbook of Thermoelectrics, Boca Raton, (1995).
- [13] Rabina. O, Y.M. Lin, and M.S. Dresselhaus, Anomalously high thermoelectric figure of merit in Bi 1– x Sb x nanowires by carrier pocket alignment. Applied Physics Letters, 79(1), (2001) 81-83.
- [14] Takeuchi, T., Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials. Materials transactions, 50(10), (2009) 2359-2365.
- [15] H. Muta, T. Yamaguchi, K. Kurosaki, S.Yamanaka, ICT 2005. 24th International Conference on IEEE 351, (2005).
- [16] D. P. Rai, A. Shankar, Sandeep, M. P. Ghimire, R. Khenata and R. K. Thapa, RSC Adv., 6, 13358 (2016).
- [17] K. Kaur, R. Kumar, Giant thermoelectric performance of novel TaIrSn Half Heusler compound, Physics Letters A, 381, (2017) 3760-3765.

[18] K. Kaur, R. Kumar, High temperature thermoelectric performance of p-type TaRhSn half Heusler compound: A computational assessment, *Ceramics International*, 43, (2017) 15160-15166.

Conclusion générale

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

Les travaux de recherche effectués dans le cadre de ce mémoire portaient sur une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques d'un demi-Heusler cubique (NiTiSn), en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

L'énergie totale montre que l'état non magnétique (NM) est la configuration la plus favorable dans la structure cubique de MgAgAs (C1b) pour ce matériau.

Ensuite, la structure électronique et la densité d'états (DOS) autour du niveau de Fermi confirment que le matériau étudié a un caractère semi-conducteur a une bande interdite (gap) indirecte égale à 0,55 eV. De plus, en utilisant le modèle Debye quasi-harmonique, le module de compressibilité (B), la capacité thermique à volume constant (C_v), la température Debye (θ_D) et l'entropie (S) ont été calculés avec succès et donnent plus de crédibilité à nos résultats, qui prouvent la présence d'une nouvelle classe de semi-Heusler thermodynamiquement stable.

Nous avons également étudié les propriétés thermoélectriques en utilisant le code BoltzTraP2. Nos résultats montrent que le facteur élevé de mérite ZT de 1,2 au-dessus de 800 K a été atteint pour NiTiSn, ce qui confirme que ce matériau est un bon candidat thermoélectrique dans les hautes températures.

Enfin, nous clarifions que nos prédictions indiquent que NiTiSn est un candidat potentiel pour la production d'énergie à haute température (HTPG) et conduira à des avancées fondamentales dans la conception de futurs matériaux d'énergie renouvelable pour des applications thermoélectriques, qui doivent encore être discutées.