



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/2023

Filière : Génie des procédés
Option : Génie des procédés des matériaux

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE
MASTER ACADEMIQUE

Modélisation des propriétés structurales électroniques et thermoélectriques des matériaux HEUSLER de type XYZ

Présenté par :

- BOUKHOUDI MYRIAM MANEL
- HAMMOU SOUMIA

Soutenu le 11/ 06/ 2023 devant le jury composé de :

| | | | |
|----------------|-------------------|-----|--------------------------|
| Présidente : | Benatmane saadiya | MCA | Université de Mostaganem |
| Examinatrice : | Mehtougui Nabila | MCA | Université de Mostaganem |
| Encadrante : | Bendahma Fatima | MCA | Université de Mostaganem |

Année Universitaire : 2022 / 2023

Remerciements

Avant de commencer la présentation de ce mémoire, nous profitons de cette occasion pour faire des remerciements. Avant tout, nos remerciements sont dédiés au bon dieu, c'est grâce au tout puissant qu'on a eu la force, volonté et la patience de mener ce travail.

*Ce mémoire de Master a été réalisé au laboratoire « Technologie et propriétés des solides » (LTPS), Département de Génie des procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. Dirigée par Madame **Bendahma Fatima**, Maître de conférences à l'université de Mostaganem. On tient à la remercier d'avoir dirigé ce mémoire au cours de cette année, elle a su orienter nos recherches et nous a beaucoup conseillé ceci nous a permis d'aboutir à la production de ce travail qui nous espérons soit à la hauteur.*

*Et aussi nos remerciements pour Mme **Benatmane saadiya** maître de conférences à l'université de Mostaganem, qui nous a fait l'honneur d'accepter de présider notre jury.*

*On tient également à exprimer nos remerciements à Mme **Nabila Mehtougui**, Maître de conférences à l'université de Mostaganem, pour avoir acceptée d'examiner ce travail.*

Comme on dit le meilleur est pour la fin, alors nos plus sincère remerciements sont pour nos familles et amis, qui par leur encouragements et leur assistance morale, nous ont permis de faire ce mémoire dans de bonnes conditions.

Merci à tous

Dédicaces

Je tiens à dédier ce mémoire qui représente pour moi un voyage personnel et la fin d'un long chemin. Ce mémoire évoque l'exploration de mes idées et de mes expériences qui ont façonné ma compréhension du monde qui nous entoure.

Quels que soit les termes employés je n'arriverai guère à exprimer l'amour et la gratitude que j'ai pour toutes ces personnes cités .A l'homme qui n'a cessé de m'encourager et de se battre pour ma réussite chaque jour qui passe, mon père, qui a mes yeux est le meilleur.

A la femme, qui a consacré sa vie pour moi, celle qui m'a soutenue et celle qui a essuyée chaque larme de tristesse avec un amour infini, ma maman bien aimé.

A ma sœur et mon frère, les piliers de ma vie, ma source de joie, vous êtes des êtres chers qui illuminent mes instants, Leila et Yacine.

A mes chers amis, en particulier Ines qui été un soutien morale lorsque j'en avais besoins.

A mon cher binôme, pour son entente et sa sympathie.

Et enfin à tous ceux qui ont prêté une aide de loin où de près pour ce travail.

Myriam-Manel

Dédicaces

J'ai le grand plaisir de dédier ce travail :

A ma chère maman

Qui m'a soutenue, encouragée, dirigé et supporté durant ces années d'études.

A mon père

Qui m'a poussé, motivé, et qui a sacrifié sa vie pour ma réussite.

J'espère qu'un jour je pourrai lui rendre un peu de ce qu'il a fait pour moi ; que dieu leur prête bonheur et longue vie

A mes belles sœurs et mes chers frères d'espoir et de motivation.

A mon cher binôme, pour son entente, sa compréhension et sa sympathie.

A Tous mes amis et les voisines, sans exception.

Et A Tous qui m'aiment et me souhaitent le succès.

Soumia

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques de l'alliage demi-Heusler $CsCaGe$, les calculs ont été effectués en utilisant le code de calcul wien2K, qui applique la méthode d'onde plane augmentée linéarisée avec un plein potentiel FP-LAPW, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, avec l'approximation de gradient généralisé GGA. Les résultats que nous avons trouvés sont les suivants : les propriétés électroniques montrent que notre composé est un demi-métal, le moment magnétique calculé satisfait la règle de Slater Pauling et les propriétés thermoélectriques dévoilent que le composé $CsCaGe$ a un comportement thermoélectrique, donc notre matériau est un bon candidat dans des applications spintronique et thermoélectriques.

Mots-clés : Heusler, Wien2K, approximation du gradient généralisé (GGA), propriétés thermoélectriques.

Abstract

The objective of this work is the study of the structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of the Heusler CsCaGe alloy, the calculations were made using the calculation code wien2K, which applies the linear augmented plane wave method with full FP-LAPW potential, based on the theory of functional DFT density, with the generalized gradient approximation GGA. The results we found are as follows: the electronic properties show that our compound is half metal, the calculated magnetic moment satisfies the Slater Pauling rule and the thermoelectric properties reveal that the compound CsCaGe has a thermoelectric behavior, so our material is a good candidate in spintronic and thermoelectric applications.

Keywords: Heusler, Wien2K, generalized gradient approximation (GGA), thermoelectric properties.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والكهر وحرارية لسبائك نصف Heusler CsCaGe، تم إجراء الحسابات باستخدام رمز الحساب wien2K، والذي يطبق طريقة موجة المستوى المعززة الخطية مع إمكانية FP-LAPW التقريبية الكاملة، بناءً على نظرية النتائج التي وجدناها هي كما يلي: تظهر الخصائص الإلكترونية أن مركبنا نصف معدني، والعزم المغناطيسي المحسوب يفيد بقاعدة سلاتر بولينج وتكشف الخصائص الكهرو حرارية أن المركب CsCaGe له سلوك كهر وحراري ومغناطيسي، لذلك فإن مادتنا مرشحة جيدة في التطبيقات الكهرو حرارية و السبينترونية.

الكلمات المفتاحية: Heusler، wien2K، تقريب متدرج معمم (GGA)، الخواص الكهرو حرارية.

Sommaire

| | |
|-----------------------------|------------|
| Remerciements | <i>i</i> |
| Dédicaces | <i>ii</i> |
| Résumé | <i>iv</i> |
| Liste des figures | <i>x</i> |
| Liste des tableaux | <i>xii</i> |
| Introduction Générale | <i>2</i> |
| Références | <i>3</i> |

Chapitre I

Alliage Heusler et Thermoélectricité

| | |
|---|-----------|
| I. Alliages Heusler | <i>5</i> |
| I.1. Introduction | <i>5</i> |
| I.2 Classes des alliages Heusler | <i>6</i> |
| I.2.1 Alliage Heusler complet (Full-Heusler) | <i>6</i> |
| I.2.1.1 Structure cristalline des Full-Heusler | <i>7</i> |
| I.2.1.2 Différentes propriétés des Full-Heusler | <i>8</i> |
| I.2.1.3 Domaine d'application | <i>8</i> |
| I.2.2 Alliage demi-Heusler (Half-Heusler) | <i>90</i> |
| I.2.2.1 Structure cristalline | <i>11</i> |
| I.2.2.2 Propriétés des alliages Half-Heusler | <i>12</i> |
| I.2.2.3 Domaine d'application | <i>13</i> |
| I.2 Thermoélectricité | <i>15</i> |
| I.2.1 Définition | <i>15</i> |
| I.2.2 Effets thermoélectriques | <i>15</i> |
| I.2.2.1 Effet SEEBECK | <i>15</i> |
| I.2.2.2 Effet PELTIER | <i>17</i> |
| I.2.2.3 Effet THOMSON | <i>18</i> |
| I.2.3 Coefficients thermoélectriques | <i>19</i> |

| | |
|---|-----|
| I.2.3.1 Coefficient Seebeck | 19 |
| I.2.3.2 Coefficient Peltier | 20 |
| I.2.3.3 Coefficient Thomson | 190 |
| I.2.3.4 Relations de Kelvin | 190 |
| I.2.4 Application de la thermoélectricité | 21 |
| I.3 Conclusion | 21 |
| Références | 22 |

Chapitre II

Méthodes de calculs

| | |
|--|-----|
| II.1 Introduction | 24 |
| II.2 Equation de Schrödinger | 24 |
| II.3 Approximation de Born Oppenheimer | 25 |
| II.4 Approximation de Hartree et de Hartee-Fock | 26 |
| II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) | 27 |
| II.5.1 Modèle de Thomas-Fermi | 27 |
| II.5.2 Equations de Kohn-Sham | 28 |
| II.5.3 Approximation de la densité locale (LDA) | 29 |
| II.5.4 Approximation du gradient généralisé (GGA) | 290 |
| II.6 Code de calcul Wien2k | 290 |
| II.7 Logiciel BoltzTraP2 | 33 |
| II.7. 1 Coefficients de transport | 33 |
| II.8 Conclusion | 35 |
| Références | 36 |

Chapitre III

Résultats et Discussions

| | |
|--------------------------------------|-----|
| III.1 Introduction | 38 |
| III.2 Propriétés structurales | 38 |
| III.3 Propriétés électroniques | 390 |
| III.3.1 Structure de bande | 401 |

| | |
|--|-----|
| III.3.2 Densité d'états (DOS)..... | 42 |
| III.4 Propriétés magnétiques..... | 43 |
| III.5 Propriétés thermoélectriques..... | 44 |
| III.5.1 Coefficient de Seebeck..... | 45 |
| III.5.2 Conductivité électrique (σ/τ)..... | 46 |
| III.5.3 Conductivité thermique (K/τ)..... | 46 |
| III.5.4 Facteur de mérite (ZT)..... | 48 |
| III.6 Conclusion..... | 49 |
| Références..... | 490 |
| Conclusion générale..... | 501 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| <i>Figure I.1</i> : Eléments chimiques X, Y et Z constituant les composés Heusler..... | 6 |
| <i>Figure I.2</i> : Eléments chimiques Alcalino-terreux et terres rares..... | 6 |
| <i>Figure I.3</i> : Structure d'alliage Heusler complet (Full-Heusler)..... | 7 |
| <i>Figure I.4</i> : Types de diodes à base de Full-Heusler..... | 8 |
| <i>Figure I.5</i> : Transistors à base de Cu_2MnA | 8 |
| <i>Figure I.6</i> : Circuits intégré contenant un alliage Full-Heusler..... | 9 |
| <i>Figure I.7</i> : Tête de lecture disque dur..... | 9 |
| <i>Figure I.8</i> : Bande magnétique..... | 9 |
| <i>Figure I.9</i> : Capteur magnétique a effet Hall..... | 10 |
| <i>Figure I.10</i> : Capteur magnétique..... | 10 |
| <i>Figure I.11</i> : Cellules solaires à couche mince..... | 10 |
| <i>Figure I.12</i> : Eléments métalliques et de transition d'un Half-Heusler..... | 11 |
| <i>Figure I.13</i> : Structure d'alliages Demi-Heusler (Half-Heusler)..... | 12 |
| <i>Figure I.14</i> : Capteur de température..... | 13 |
| <i>Figure I.15</i> : Capteur de pression..... | 13 |
| <i>Figure I.16</i> : Diodes électroluminescentes (LEDs)..... | 14 |
| <i>Figure I.17</i> : Transistors..... | 14 |
| <i>Figure I.18</i> : Types de batteries fabriquées avec un alliage Half-Heusler..... | 14 |
| <i>Figure I.19</i> : Démonstration simplifié de l'effet Seebeck..... | 16 |
| <i>Figure I.20</i> : Schéma illustrant l'effet Peltier..... | 18 |

| | |
|---|----|
| Figure I.21 : Principe de l'effet Thomson..... | 19 |
| Figure II.1 : Algorithme de l'approximation de Bron Oppenheimer..... | 26 |
| Figure II.2 : Organigramme des Programmes dans WIEN2k..... | 32 |
| Figure III.1 : Structure cristalline de CsCaGe du type III..... | 39 |
| Figure III.2 : Variation de l'énergie totale du composé CsCaGe en fonction du volume..... | 40 |
| Figure III.3 : Structure de bandes du composé CsCaGe..... | 42 |
| Figure III.4 : Densité totale et partielle des états du composé CsCaGe..... | 43 |
| Figure III.5 : Variation du coefficient de Seebeck de CsCaGe en fonction de la température..... | 45 |
| Figure III.6 : Variation de la conductivité électrique de CsCaGe en fonction de la température..... | 46 |
| Figure III.7 : Variation de la conductivité thermique de CsCaGe en fonction de la température..... | 47 |
| Figure III.8 : Variation du facteur de mérite de CsCaGe en fonction de la température..... | 48 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau III.1: configurations possibles pour le composé CsCaGe..... | 39 |
| Tableau III. 2 : Le paramètre de réseau a (Å), le module de compressibilité B (Gpa), sa première dérivée de pression B' , le volume V (Bohr) ³ et l'énergie totale minimale E (Ry)..... | 40 |
| Tableau III. 3 Moment magnétique total et partiel en (μB) du CsCaGe..... | 44 |

Introduction Générale

La recherche de nouvelles sources d'énergies non polluantes est devenue un enjeu majeur dans le monde entier pour des raisons économiques et de sécurité, car une grande partie de l'énergie produite, y compris la chaleur est perdue de plusieurs manières. La valorisation énergétique est devenue un défi majeur à relever. Une voie prometteuse consiste à utiliser des générateurs thermoélectriques (GTEs) pour l'énergie future combinée [1, 2].

Le défi actuel dans ce domaine de recherche est de développer des matériaux hautement efficaces, respectueux de l'environnement et à faible coût. En général, le rendement d'un matériau thermoélectrique (TE) peut être décrit par son facteur de mérite (ZT) définie par $ZT = (S^2\sigma T) / \kappa$. L'augmentation du ZT devient donc un véritable défi, cependant, différentes stratégies ont été utilisées pour améliorer les performances thermoélectriques des matériaux. Le coefficient Seebeck (S) et la conductivité électrique (σ) peuvent être améliorés tandis que la conductivité thermique (κ) peut être réduite par le choix d'un matériau avec une structure cristalline spécifique [3, 4] ou par l'introduction d'impuretés [5-7].

Dans notre travail on s'intéresse à deux domaines d'applications, la thermoélectricité et la spintronique. Tous deux sont des domaines d'applications étudiées par la science des matériaux. La thermoélectricité étudie la conversion directe de la chaleur en électricité et inversement. Elle repose sur l'effet Seebeck appelé aussi force électromotrice thermoélectrique, ce phénomène indique que la différence de température entre deux conducteurs électriques de nature distincte (matière) produisent une tension entre ces deux matériaux [8-10]. Alors que la spintronique consiste à exploiter les propriétés quantiques du spin des électrons pour la création de nouveaux dispositifs électroniques, se concentrant sur la manipulation, la détection et le contrôle du spin des électrons plutôt que sur leur charge.

Les matériaux thermoélectriques peuvent être utilisés dans des dispositifs spintronique. De récentes recherches se sont intéressées à l'usage de matériaux thermoélectriques pour la génération d'un courant spintronique. En exploitant les propriétés thermoélectriques du matériau, il est possible de créer un gradient de température et de générer ainsi un courant électrique avec des spins polarisés. Cela peut être utilisé pour créer des

dispositifs spintronique plus efficaces et pour étudier les interactions entre les phénomènes thermiques et magnétiques. On constate alors que ces deux domaines peuvent être liés.

L'idéale est de fabriquer un matériau dans lequel la diffusion des phonons est forte et proche de celle que l'on aurait dans un verre, et en même temps avoir une mobilité des porteurs de charges suffisamment élevée pour avoir une faible résistivité électrique comme dans les métaux. Parmi les matériaux respectant ces conditions figurent les matériaux à cage comme les skutterudites [11, 12], les phases de Zintl [13, 14], les clathrates [15], les semi-Heusler [16] et les oxydes [17].

Les alliages de Heusler sont particulièrement intéressants pour les applications spintronique en raison de leurs propriétés magnétiques et de transport électronique favorables.

Utilisés aussi pour des applications thermoélectriques grâce à leur conductivité thermique très faible, ce qui signifie qu'ils peuvent maintenir une grande différence de température à travers le matériau sans perdre beaucoup de chaleur. En outre, ces alliages ont souvent une grande densité d'états électroniques disponibles, ce qui leur confère une grande capacité à transporter des charges électriques [18,19].

Actuellement, les méthodes ab initio sont devenues des outils fondamentaux pour le calcul des propriétés des systèmes complexes, elles ont pu remplacer des expériences dispendieuses ou très dangereuses. Dans ce contexte, l'utilisation du code Wien2k basé sur le traitement électron-trou matériau constitue un logiciel complet de calcul des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques d'un alliage demi-Heusler à savoir le CsCaGe.

Ce travail est donc structuré comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous présentons les alliages Heusler, leurs propriétés ainsi que leur domaine d'application.
- Le second chapitre est consacré à une présentation des principales méthodes de calcul, notamment les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k.
- Le troisième chapitre regroupe les résultats trouvés et leurs discussions.

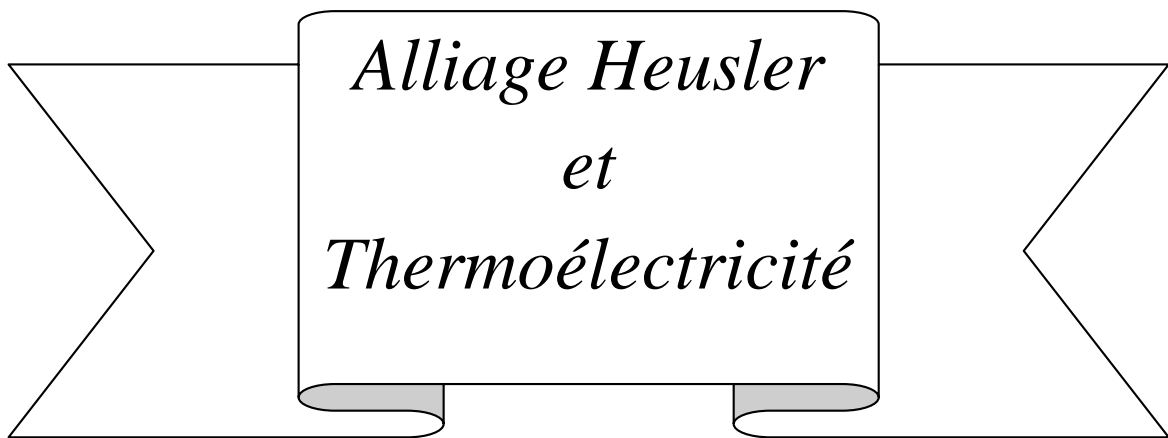
Une conclusion générale récapitulera l'essentiel des points abordés, l'ensemble des résultats les plus marquants. Pour clôturer ce travail, quelques perspectives ont été envisagées.

Références

- [1] D. Champier, *Energy Convers. Manag.* 140, 167 (2017).
- [2] B. Orr, M. Mochizuki, R. Singh, *Appl. Therm. Eng.* 101, 490 (2016).
- [3] G. A. Slack, in *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press, Boca Raton, 1995), p. 407.
- [4] L. D. Zhao, H.J. Wu, S.Q. Hao, C.I. Wu, X.Y. Zhou, K. Biswas, J.Q. He, T.P. Hogan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid and M.G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* 6, 3346 (2013).
- [5] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 47, 12727 (1993).
- [6] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. P. Fleurial, and T. Caillat, *Int. Mater. Rev.* 48, 45 (2003).
- [7] J. G. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.* 7, 105 (2008).
- [8] M. Akasaka, T. Iida, A. Matsumoto, K. Yamanaka, Y. Takanashi, T. Imai, N. Hamada, *J. Appl. Phys.* 104, 013703 (2008).
- [9] L. E. Bell, *Science.* 321, 1457 (2008).
- [10] A. I. Hochbaum, *Nature.* 451, 163 (2008).
- [11] X. SHI, J. YANG, J. R. SALVADOR, M. CHI, J. Y. CHO, H. WANG, S. BAI, J. YANG, W. ZHANG et L. CHEN, *Journal of the American Chemical Society*, 133:7837–7846, 5 2011. 17
- [12] S. BALLIKAYA, G. WANG, K. SUN ET C. UHER, *Journal of Electronic Materials*, 40:570–576, 5 2011. 17
- [13] G. Jeffrey SNYDER, M. CHRISTENSEN, E. NISHIBORI, T. CAILLAT et B. Brummerstedt IVERSEN, *Nature Materials*, 3:458–463, 7 2004. 17
- [14] E. S. TOBERER, C. A. COX, S. R. BROWN, T. IKEDA, A. F. MAY, S. M. KAUZLARICH et G. Jeffrey SNYDER, *Advanced Functional Materials*, 18:2795–2800, 9 2008. 17
- [15] S. Chen, *Z. Ren, Mater. Today.* 16, 10 (2013).
- [16] T. M. Bhat, D. C. Gupta, *J. Electron. Mater.* 45, 11 (2016).
- [17] S. Datta, B. Das, *Appl. Phys. Lett.* 56, 665 (1990).

- [18] J. MARTIN, H. WANG et G. S. NOLAS *Applied Physics Letters*, 92:222110, 6 (2008).
- [19] J. MAO, J ZHOU, H. ZHU, Z. LIU, H. ZHANG, R. HE, G. CHEN ET Z. REN,
Chemistry of Materials, 29:867–872, 1 (2017).

CHAPITRE I



I. Alliages Heusler

I.1. Introduction

L'une des histoires les plus passionnantes de la classe des matériaux remonte à l'année 1903 [1], lorsque Fritz Heusler l'ingénieur minier allemand a découvert un alliage contenant du cuivre, du manganèse et de l'aluminium avec une formule de type Cu_2MnAl un matériau ferromagnétique, bien qu'aucun de ces éléments constitutifs ne soit un matériau magnétique [2], et une Température de Curie élevée [3].

Maintenant le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Cet alliage intermétallique à trois composants présente une structure cristalline cubique à faces centrées. Les trois composants qui le caractérisent sont l'élément "X" qui correspond à un métal de transition tel que le Fer, Monoxyde de Carbone, Nickel, Manganèse, Chrome, Vanadium, cet élément forme le réseau cristallin de l'alliage. L'élément "Y" qui convient à un metalloïde comme Silicium, Germanium, l'Etain, cet élément occupe les sites interstitiels dans la structure cristalline.

Et enfin l'élément "Z" qui représente un métal tel que l'Aluminium, le Gallium ou bien l'Indium, l'élément Z combine avec les autres éléments "X" et "Y" dans le but de former des liaisons covalentes.

Les alliages Heusler ont été étudiés pour leur utilisation dans des domaines tels que l'électronique de spin, la spintronique, la magnéto-calorimétrie et la thermo-magnéto-électricité. Grâce à leurs nombreuses propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont les «Full Heusler» avec une stœchiométrie de type 2 : 1 : 1 et les demi-Heusler «Half Heusler» constitué de matériaux ternaires, semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 1 : 1 : 1 ces types sont présentés dans la figure I.1.

Figure I.1 : Eléments chimiques X, Y et Z constituant les composés Heusler

I.2 Classes des alliages Heusler

I.2.1 Alliage Heusler complet (Full-Heusler)

Les Alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où 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 [4], ce type d’alliage a une stœchiométrie de type (2 : 1 : 1). Dans de rares cas, l’élément Y peut être remplacé par des éléments de terres rares ou des métaux alcalino-terreux (Figure I.2).

Figure I.2 : Eléments chimiques Alcalino-terreux et terres rares.

I.2.1.1 Structure cristalline des Full-Heusler

La maille cristalline des alliages Heusler est cubique, dans le cas des Full-Heusler, elle est formée par quatre cubiques faces centrées (deux d'atomes X, un atome Y et un atome Z) (figure I.3).

L'alliage Full-Heusler X_2YZ peut se cristalliser soit en structure à face centrée de type Cu_2MnAl (groupe d'espace $Fm\ 3m\ N^{\circ}225$) noté souvent (L21) [5,6] avec X en position 4a (0,0,0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), Y en 4c ($1/4, 1/4, 1/4$) et Z en position 4d ($3/4, 3/4, 3/4$) soit en structure de type Hg_2CuTi (groupe d'espace $F\ 43m$) avec X en position 4a et 4c, Y et Z en positions respectives 4b et 4d. La structure Cu_2MnAl est également connue sous le nom de structure (L21) ou alliages Heusler réguliers, tandis que la structure Hg_2CuTi est connue sous le nom de structure XA ou alliages Heusler inverses.

En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende [7] (figure I.3).

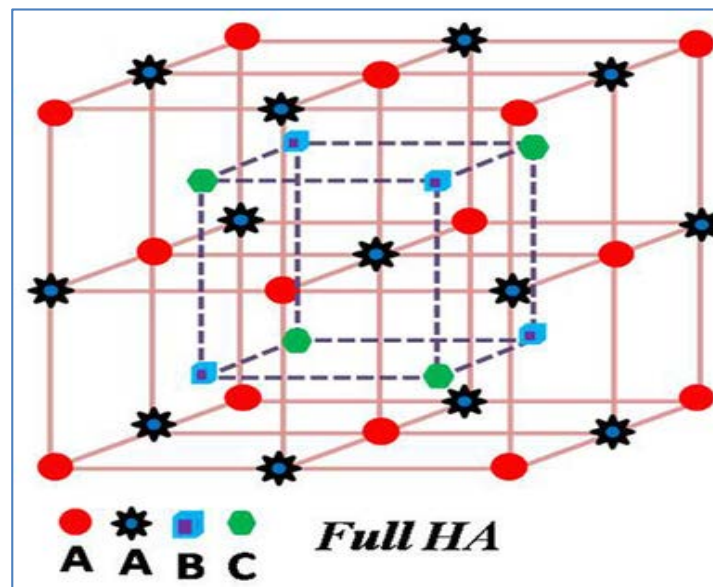


Figure I.3 : Structure d'alliages Heusler complet (Full-Heusler)

Les alliages "Full Heusler" et "Half-Heusler" ont des compositions chimiques différentes et donc des propriétés physiques différentes, donc leurs applications peuvent être différentes.

I.2.1.2 Différentes propriétés des Full-Heusler

Les Full Heusler ont des propriétés physiques et électroniques intéressantes tel que la conductivité électrique élevée, ce qui les rend idéaux pour les applications électroniques. Ils possèdent aussi des propriétés magnétiques diverses, allant des matériaux non-magnétiques à ceux avec un moment magnétique élevé, ils sont donc importants pour les applications en spintronique et en stockage de données magnétiques. Ils disposent une haute conductivité thermique et thermoélectrique ce qui les rend utiles pour les applications de conversion d'énergie thermique en énergie électrique.

Pour finir les Full-Heusler présenter des propriétés structurales métastables, cela veut dire qu'ils peuvent être synthétisés sous forme de films minces, de nano-cristaux et de nanostructures.

I.2.1.3 Domaine d'application

Ce type d'alliage a des propriétés magnétiques, électriques et thermiques exceptionnelles, ce qui les rend utiles dans de nombreuses applications. Voici quelques exemples de domaines d'applications des Full Heusler :

- Dispositifs électroniques: tels que les transistors, les diodes et les circuits intégrés. Par exemple, le Full Heusler Cu_2MnAl est utilisé dans la fabrication de transistors à effet de champ. (figure I.4), (figure I.5).



Figure I.4 : Diodes à base de Full-Heusler.

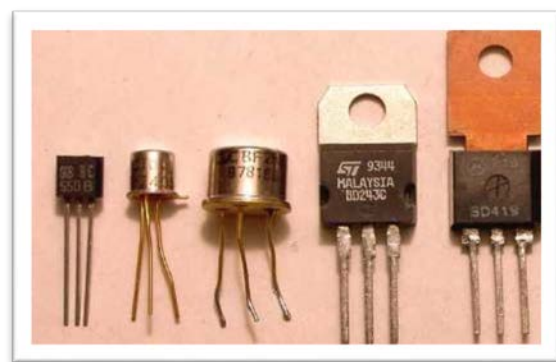


Figure I.5 : Transistors à base de Cu_2MnAl .

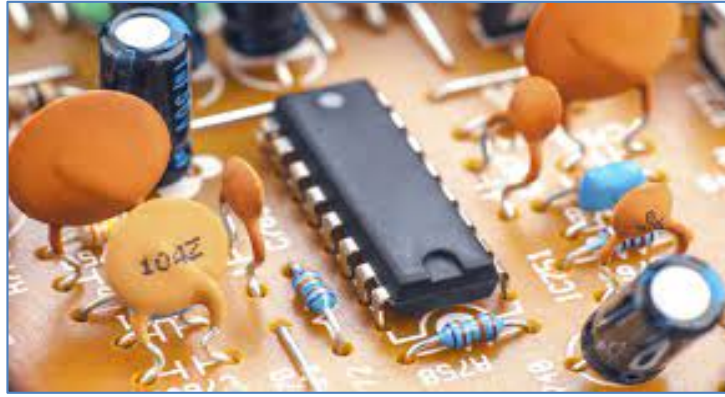


Figure I.6 : Circuits intégré contenant un alliage Full-Heusler.

- Stockage de l'information: tels que les disques durs et les bandes magnétiques. Par exemple, le Full Heusler Co_2MnSi est utilisé dans les têtes de lecture/écriture des disques durs. (Figures I.7- I.8).

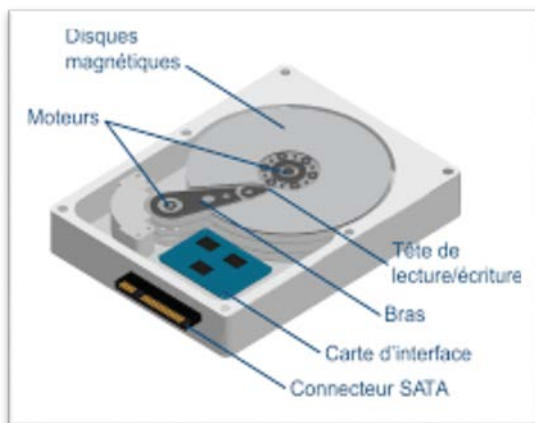


Figure I.7 : Tête de lecture d'un disque dur.



Figure I.8 : Bande magnétique.

- Conversion d'énergie : leurs propriétés thermoélectriques les rend utiles dans la conversion de l'énergie thermique en électricité. Par exemple, le Full-Heusler NbCoSn est utilisé dans les dispositifs thermoélectriques pour les applications de refroidissement et de production d'électricité.
- Capteurs magnétiques : comme le Full-Heusler NiMnSb qui est utilisé dans la fabrication de capteurs magnétiques à effet Hall. (Figures I.9-I.10).



Figure I.9 : Capteur magnétique à effet Hall.

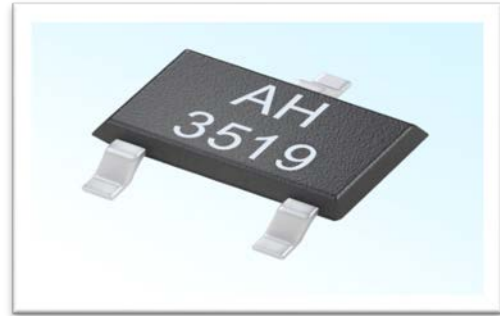


Figure I.10 : Capteur magnétique.

- Cellules solaires : tel que le Full Heusler $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est utilisé dans les cellules solaires à couche mince. (Figure I.11).



Figure I.11 : Cellules solaires à couche mince.

I.2.2 Alliage demi-Heusler (Half-Heusler)

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ. Cet alliage demi-Heusler est un matériau composé d'un mélange de trois éléments métalliques différents, comprenant généralement du nickel, de l'antimoine et d'un élément de transition comme le titane, le manganèse ou le cobalt. (Figure I.12)

Figure I.12: Tableau périodique des éléments chimiques. Les éléments de transitions sont surlignés en jaune (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn, Uut, Fl, Uup, Lv, Uus, Uuo). Les éléments métalliques sont surlignés en bleu (Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn, Uut, Fl, Uup, Lv, Uus, Uuo). Les légendes indiquent : éléments de transitions (jaune) et éléments métalliques (bleu).

Figure I.12: Eléments métalliques et de transition d'un Half-Heusler.

En 1983, Groot et ses collaborateurs [8] ont découvert un alliage demi-Heusler de type NiMnSb. Ces alliages peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique.

I.2.2.1 Structure cristalline

Les alliages qui font partie de cette famille ont une formule chimique de la forme XYZ, avec une stœchiométrie de type (1:1:1), ils se cristallisent dans structure cristalline cubique à faces centrées (CFC) ou cubique à faces centrées inversées (CFIC) (groupe spatial numéro 216, F-43m, C1b).

Dans la structure CFC, les atomes de nickel occupent les sites cubiques, les atomes d'antimoine occupent les sites octaédriques et les atomes de l'élément de transition occupent les sites tétraédriques du réseau (1/4,1/4,1/4). Dans la structure CFIC, les atomes de nickel et d'antimoine sont échangés, de sorte que les atomes d'antimoine occupent les sites cubiques et les atomes de nickel occupent les sites octaédriques, tandis que les atomes de l'élément de transition occupent toujours les sites tétraédriques. (Figure I.13)

Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, alors que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [9 - 11].

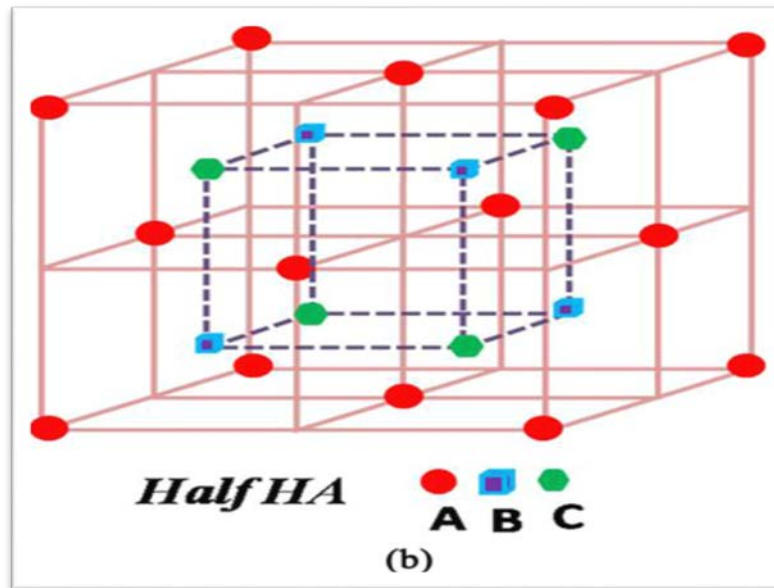


Figure I.13: Structure d'alliages Demi-Heusler (Half-Heusler).

I.2.2.2 Propriétés des alliages Half-Heusler

Ces alliages sont des matériaux intermétalliques ayant une structure cristalline de type Heusler, mais avec une demi-occupation des sites cristallins. Ces matériaux ont également des propriétés physiques et électroniques intéressantes.

Tout d'abord ils possèdent une conductivité électrique élevée, ce qui en fait des candidats idéaux pour les applications électroniques. Ils contiennent aussi une haute conductivité thermique, utiles pour les applications de gestion de la chaleur.

Ils disposent des propriétés thermoélectriques, ce qui signifie qu'ils peuvent convertir efficacement l'énergie thermique en énergie électrique.

Les alliages Half-Heusler peuvent présenter des propriétés magnétiques, cela fait d'eux des matériaux utiles pour les applications en spintronique et en stockage de données magnétiques.

Et pour finir ces types d'alliage ont une bonne stabilité chimique, ce qui est super intéressant pour les applications dans des environnements corrosifs.

I.2.2.3 Domaine d'application

La principale propriété intéressante qui a entraîné l'accroissement des travaux sur ce type d'alliage est le caractère semi-métallique. Ce caractère a été prédit par Groot et al en 1983 pour les Half-Heusler [12]. Ce type d'alliage est utilisé dans divers domaines tel que :

- La Thermoélectricité : ils possèdent une excellente capacité à convertir l'énergie thermique en électricité, ce qui en fait des matériaux prometteurs pour les applications thermoélectriques telles que la récupération d'énergie dans les centrales thermiques, l'énergie solaire thermique.
- Pour la fabrication des capteurs de température, de pression et de gaz. (Figures I.14 - I.15).



Figure I.14: Capteur de température.



Figure I.15: Capteur de pression.

- Fabrication des catalyseurs : Les Half-Heusler peuvent être utilisés comme catalyseurs dans des réactions chimiques telles que la réduction des émissions de gaz à effet de serre et la synthèse de produits chimiques.
- Domaine électronique : fabrication des diodes électroluminescentes (LEDs) et les transistors. (Figure I.16-I.17).

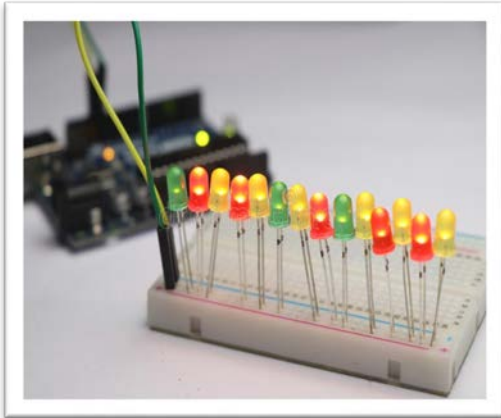


Figure I.16 : Diodes électroluminescentes (LEDs).

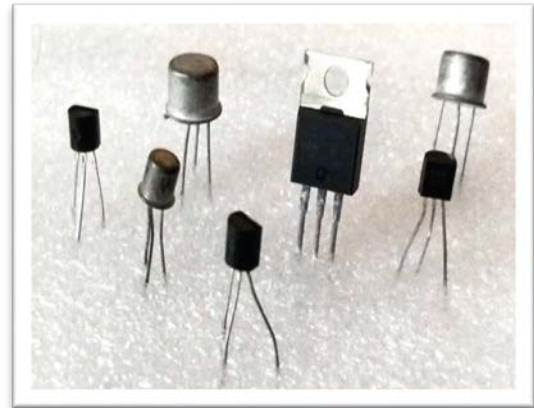


Figure I.17 : Transistors.

- Stockage d'énergie : possédant un stockage d'énergie élevée, ces derniers sont utiles dans la fabrication de batteries. (Figure I.18).



Figure I.18: Types de batteries fabriquées avec un alliage Half-Heusler.

- Fabrication des matériaux avancés: tel que les supraconducteurs et les matériaux de pointe pour l'ingénierie des matériaux

I.2 Thermoélectricité

I.2.1 Définition

La thermoélectricité est un phénomène physique qui consiste à convertir l'énergie thermique en électricité et inversement, dans des matériaux appropriés. Les trois effets thermoélectriques qui résultent du couplage entre les phénomènes de conduction électrique et thermique sont l'effet Seebeck, Peltier et Thomson, bien que ces derniers sont très fortement liés avec les autres phénomènes de transport comme l'effet Joule et la conduction thermique. Les performances d'un matériau thermoélectrique sont caractérisées par le facteur de mérite adimensionnel (ZT) donné par la relation suivante :

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

Avec :

T : la température absolue (en Kelvin).

S : le pouvoir thermoélectrique (ou coefficient de Seebeck).

σ : la conductivité électrique.

K : la conductivité thermique.

I.2.2 Effets thermoélectriques

Les trois principaux effets thermoélectriques : effet Seebeck, Peltier et Thomson sont détaillé dans les paragraphes suivants.

I.2.2.1 Effet SEEBECK

L'effet Seebeck est un phénomène physique qui se produit lorsque deux conducteurs de matériaux différents sont maintenus à des températures différentes.

En 1821 le physicien allemand Thomas Johann Seebeck découvre le premier effet thermoélectrique (effet Seebeck). Il remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre 2 conducteurs de nature différentes liés à leur extrémité par des jonctions et que une des jonctions est maintenue à une température plus élevée que l'autre.

Cet effet fut interprété comme une apparition d'un champ magnétique et servit même à expliquer le champ magnétique terrestre. Ce n'est que plus tard que l'on démontrât que ce phénomène s'expliquait par l'apparition d'un courant électrique entre les jonctions froide et chaude [13]

Cela signifie que lorsque deux conducteurs sont maintenus à des températures différentes, les électrons se déplacent naturellement du conducteur le plus chaud vers le conducteur le plus froid. Cela crée une différence de potentiel électrique ΔV , ou une tension, entre les deux conducteurs. Cette tension est appelée force électromotrice thermoélectrique (FEM) et est mesurée en volts, ces deux derniers sont traduits mathématiquement par les équations suivantes:

$$\text{FEM} = \alpha \Delta T \quad (\text{I.2})$$

Où :

FEM : est la force électromotrice thermoélectrique en volts

α : est le coefficient de Seebeck, (coefficient thermoélectrique), qui dépend des matériaux utilisés et de la température. Il est exprimé en volts par kelvin (V/K).

ΔT : est la différence de température entre les deux conducteurs en kelvin.

Cet effet est utilisé dans les dispositifs thermoélectriques tels que les générateurs thermoélectriques, qui sont utilisés pour convertir la chaleur en électricité.

$$\Delta V = V_2 - V_1 = (S_B - S_A) (T_2 - T_1) \quad (\text{I.3})$$

Où :

- **ΔV** : différence de potentiel électrique.
- **V_2, V_1** : potentiel électrique.
- **A, B** : des matériaux (unité V.K^{-1}).
- **S_A, S_B** : les coefficients Seebeck (ou pouvoirs thermoélectriques) associés aux matériaux A et B (unité V.K^{-1}).

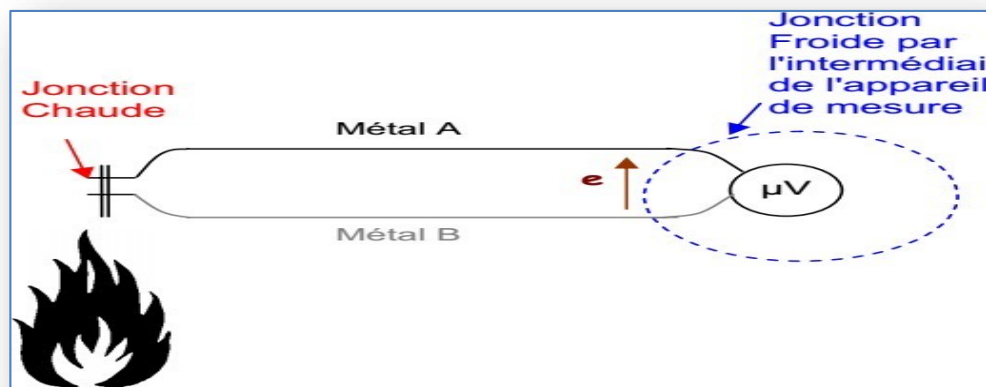


Figure I.19 : Démonstration simplifiée de l'effet Seebeck.

Comme le montre la figure (I.19) deux métaux conducteurs différents (A et B) sont reliés entre eux. On relie ces deux métaux à un microvoltmètre, puis on expose ces deux derniers sous l'effet de la chaleur (sous une flamme par exemple). On mesure une tension e (appelée force électromotrice de Seebeck) de l'ordre du millivolt sur l'appareil de mesure. La différence de température entre les deux jonctions entraîne donc l'apparition d'une tension entre les 2 conducteurs.

I.2.2.2 Effet PELTIER

En 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique: une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique [14].

Lorsqu'un courant électrique est appliqué à la jonction de deux matériaux conducteurs différents, des électrons se déplacent d'un matériau à l'autre. Ce processus provoque une différence de température entre les deux côtés de la jonction, ainsi qu'un dégagement de chaleur. Figure (I.20).

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

$$Q = \Pi_{AB} \times I \quad (I.4)$$

- Π_{AB} : représente le coefficient de Peltier du matériau.

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

$$\Pi_{AB} = S_{AB} \times T \quad (I.5)$$

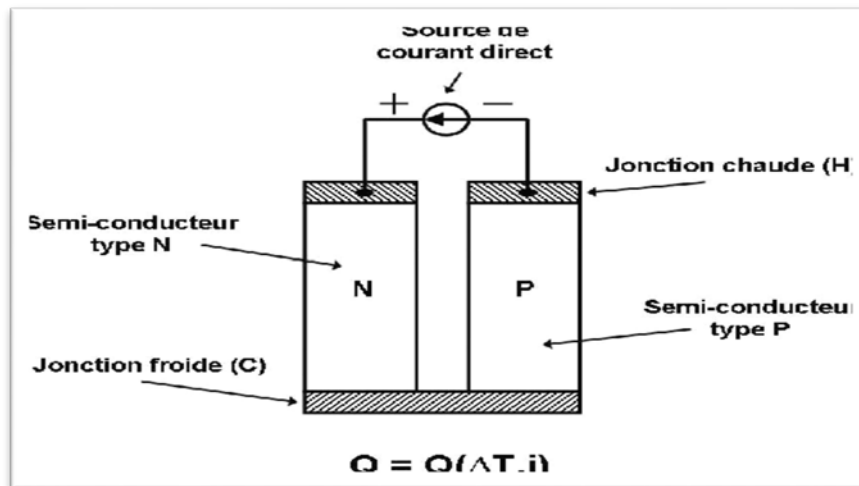


Figure I.20 : Schéma illustrant l'effet Peltier.

L'effet Peltier est utilisé dans de nombreuses applications, notamment dans les réfrigérateurs thermoélectriques, les pompes à chaleur, les générateurs de CPU, les capteurs de température et les systèmes de conversion d'énergie thermique en électricité.

I.2.2.3 Effet THOMSON

En 1851, le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés. La différence entre ces deux effets et l'effet Thomson est que cet effet ne nécessite pas la présence d'une jonction et il existe pour un seul matériau.

L'effet Thomson est le dégagement réversible de chaleur qui a lieu à l'intérieur d'un conducteur traversé par un courant, lorsqu'il est soumis à un gradient de température. La puissance correspondante (positive ou négative) est proportionnelle au courant et au gradient de la température. (Figure I.21).

Le gradient de flux thermique au sein du matériau est :

$$\frac{dQ}{dT} = I \frac{dT}{dx} \tau \quad (\text{I. 6})$$

- τ : est le coefficient de Thomson

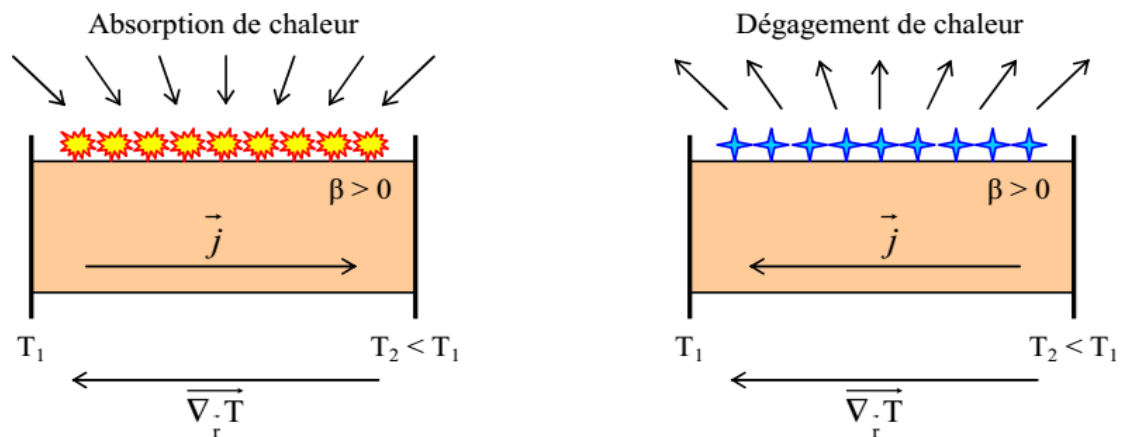


Figure I.21: Principe de l'effet Thomson.

Cet effet est utilisé dans des applications spécifiques telles que la réfrigération, liquéfaction et la production d'électricité.

I.2.3 Coefficients thermoélectriques

Le coefficient thermoélectrique est une grandeur physique mesurant la capacité d'un matériau à générer une tension électrique en réponse à une différence de température entre deux points de ce matériau.

I.2.3.1 Coefficient Seebeck

Une différence de température dT aux jonctions de deux matériaux a et b implique une différence de potentiel électrique dV selon :

$$S_{ab} = \frac{dV}{dT} \quad (\text{I.7})$$

Le coefficient Seebeck, également appelé "pouvoir thermoélectrique" s'exprime en $V \cdot K^{-1}$ (ou plus généralement en $\mu V/K$ au vu des valeurs de ce coefficient dans les matériaux usuels). Les coefficients Seebeck des deux matériaux sont reliés au coefficient Seebeck du couple selon:

$$S_{ab} = S_a - S_b \quad (\text{I.8})$$

I.2.3.2 Coefficient Peltier

Dans le cas de l'effet Peltier, un courant électrique I est imposé à un circuit composé de deux matériaux, ce qui entraîne une libération de chaleur Q à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre jonction, selon:

$$\pi_{ab} = \frac{Q}{I} \quad (I.9)$$

I.2.3.3 Coefficient Thomson

Le coefficient Thomson peut être défini directement pour un seul matériau. Lorsque sont présents simultanément un gradient de température et un courant électrique, il y a génération ou absorption de chaleur dans chaque segment de matériau pris individuellement. Le gradient de flux thermique au sein du matériau est alors donné par:

$$\frac{dQ}{dx} = I\tau \frac{dT}{dx} \quad (I.10)$$

Où x est la coordonnée spatiale et τ est le coefficient Thomson du matériau.

I.2.3.4 Relations de Kelvin

Les trois effets Seebeck, Peltier et Thomson sont liées entre eux par les relations de Kelvinsuivantes [15] :

$$S_{ab} = \frac{\pi_{ab}}{T} \quad (I.11)$$

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad (I.12)$$

Les matériaux thermoélectriques sont des matériaux qui peuvent convertir l'électricité en chaleur, ou la chaleur en électricité. Certains d'entre eux conduisent mieux la chaleur que l'électricité, tandis que d'autre conduisent mieux l'électricité que la chaleur.

Ceux qui ont un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevée sont de bons matériaux thermoélectriques et donc ils possèdent une faible conductivité thermique.

I.2.4 Application de la thermoélectricité

La thermoélectricité trouve des applications dans de nombreux domaines, comme la production d'énergie solaire thermoélectrique et d'électricité décentralisée, aussi dans le domaine de l'énergie renouvelable, grâce aux cellules thermoélectriques se fait la conversion de chaleur générée par les sources d'énergie renouvelables telles que le soleil, le vent et la géothermie en électricité, cela permet d'augmenter l'efficacité des sources d'énergie renouvelable et de réduire leur coût.

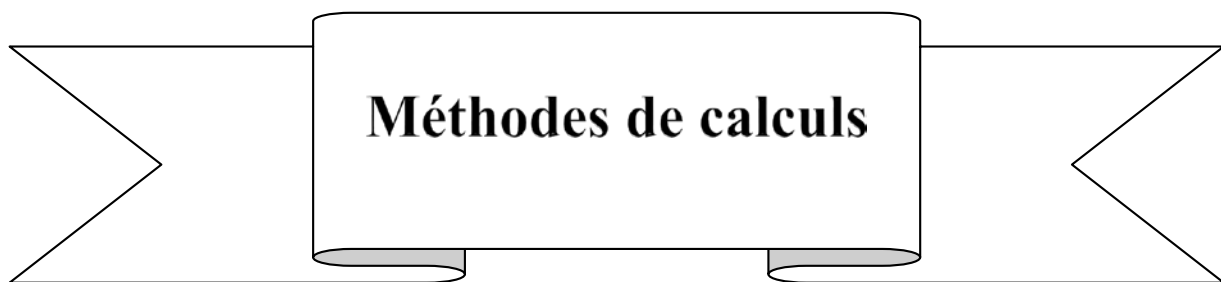
I.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le contexte dans lequel se déroule le mémoire. Tout d'abord, nous avons cité l'histoire des alliages Heusler. Ensuite, les différentes classes de ces composés et leurs structures cristallines, ainsi que leurs propriétés et domaines d'applications et pour finir, la définition de la thermoélectricité et ses effets.

Références

- [1] F.Heusler, W.Starck, E.Haupt, Verh DPG 5: 220 (1903).
- [2] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77: 3865, 1996.
- [3] Djoudi Mounir et RouchaOuahchia ; BoudiaKhalthouma Étude des propriétés structurales et électroniques des Alliages full Heusler, centre universitaire de TISSEMSILT (2019).
- [4] Anjami, A. Boochani, S. M. Elahi, H. Akbari, Results in Physics 7 (2017) 3522-3529.
- [5] B.R. Sethi, M. Dashtiani, O.P. Sharma, P.C. Mathur, Phys. StatusSolidia 134 (1992) 151-156.
- [6] Megdad Badreddine et Youb Billal ; Etude des propriétés thermodynamiques de nouveaux matériaux à base d'oxygène et de soufre Université de Mostaganem (2022).
- [7] N.P. Blake, S. Lattner, J.D. Bryan, G.D. Stucky, H. Metiu, J. Chem. Phys. 115 (2001) 8060-8073.
- [8] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, J.Morais, Phys. Rev. B 72 (2005) 184434-184442.
- [9] A.Y. Liu, R.M. Wentzcovich and M.L. Cohen, Phys Rev. B38, (1988) 9483.
- [10] H. Neumann, Crystal research and technology. 23, (1988) 97.
- [11] D. I. Bilc, G. Hautier, D. Waroquiers, G.-M. Rignanese, and P. Ghosez, Phys. Rev. Lett. 114, (2015) 136601.
- [12] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, PhysRev Lett 50 (1983)2024.
- [13] Roux-Briffaud Jonas MP1 A2, La Thermoélectricité (2008).
- [14] Claude Godart, « Thermoélectricité : une nouvelle mine « verte » ? », La revue 3EI n°52, mars 2008, page 3.
- [15] Travaux pratiques intermédiaires, université de Genève, section de physique, thermoélectricité, (2014).

CHAPITRE II



Méthodes de calculs

II.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant [1].

Les calculs des propriétés des matériaux susmentionnés reposent sur les méthodes ab initio qui sont des méthodes numérique basée sur la chimie quantique et qui principalement s'intéressent au calcul de la structure électronique de matériaux en adoptant le principe d'approximation pour assurer une meilleure convergence des calculs [2]. Pour savoir ses propriétés (électroniques, structurales,) en utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les approches et les approximations utilisées et tout l'environnement du code Wien2K pour cette étude, Les méthodes de types Ab initio sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physique et chimique d'un système telles que sa structure, son énergie d'ionisation [3].

II.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particule légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'information du système [4].

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

E : est l'énergie totale de système.

H : représente l'Hamiltonien du système cristallin.

Ψ : La fonction d'onde.

La résolution de l'équation de Schrödinger (II. 1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes, vue le grand nombre de variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps donc nous devons passer par des approximations [5]. On commence par la première approximation, celle de **Born-O**

II.3 Approximation de Born Oppenheimer

L'équation (II. 1) peut être simplifiée du fait que la masse des électrons est trop faible (négligeable) devant celle des noyaux. Les électrons se déplacent ainsi beaucoup plus rapidement que les noyaux, ils sont considérés comme se déplaçant dans un potentiel créé par des noyaux fixes. Par conséquent il est possible de considérer les noyaux comme ponctuels et les traiter de manière classique, c'est l'approximation adiabatique dite de Born Oppenheimer [6], leur énergie cinétique est nulle ($T_{\text{noy}}=0$) et l'énergie de répulsion coulombienne entre les noyaux est constante ($V_{\text{noy-noy}}$). L'Hamiltonien décrit dans l'équation peut être simplifié puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante mais qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine [7].

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

Cependant cette approximation ne suffit pas elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree-Fock.

La résolution de l'équation de *Born-Oppenheimer* se fait par les étapes suivantes dans l'organigramme suivant

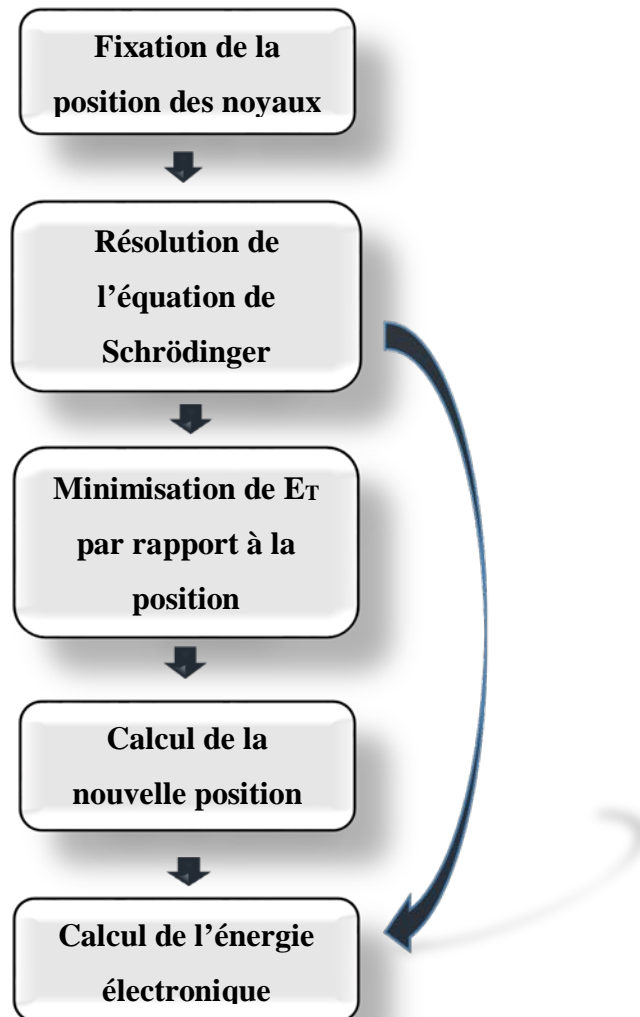


Figure II.1 : Algorithme de l'approximation de Bron Oppenheimer.

II.4 Approximation de Hartree et de Hartee-Fock

L'équation de Schrödinger 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'électrons indépendant à un système d'électrons on interaction [8], l'une des premières approximations de résolution l'équation de Schrödinger est proposé par Hartree, qui consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen crée par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendant dans un champ moyen crée par les autres électrons et noyaux [9], la

Fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que :

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

La seconde méthode de résolution approchée de (II. 1) consiste à réduire un système de plusieurs corps à un seul corps, ou chaque électron soumis à un potentiel effectif généré par les autres électrons. Notamment pour les systèmes de plusieurs électrons les calculs doivent être difficiles c'est pour ça on passe à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

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

Les concepts de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et le fait que l'énergie d'un système électronique peut être exprimé en fonction de la densité et que le problème à N électrons est étudié dans la classe de $\rho(r)$, qui est une fonction d'onde Ψ de dimension 3 au lieu de la classe [10]. La propriété des systèmes d'écriture utilisant la densité électronique comme existé, cependant, notez que DFT est en fait construite à partir de la théorie fondamentale précise de Hohenberg-Kohn puis étendue par Kohn et Sham.

II.5.1 Modèle de Thomas-Fermi

Créé par Thomas et Fermi en 1927, le modèle est une théorie de mécanique quantique pour la structure d'un système à plusieurs corps. Ce modèle statique a été développé séparément de la théorie de la fonction d'onde en étant formulé en termes de densité électronique. L'idée de modèle est qu'étant donné un grand atome, avec de nombreux électrons on peut le modéliser approximativement par un simple problème non linéaire pour une densité de charge spécifiée. Le modèle de Thomas-Fermi est défini par la fonctionnelle énergétique de l'énergie de l'état fondamentale du système pour une certaine quantité d'électrons dans un atome avec une charge particulière [11].

Ce modèle présente une faiblesse car il décrit quantitativement les propriétés des molécules et des solides. Slater, Hohenberg et Kohn ont proposé une théorie plus précise, le DFT, comme méthode de détermination de la densité de l'état fondamental. DFT peut gérer une variété de problèmes et est suffisamment précis [12]

II.5.2 Equations de Kohn-Sham

Cette approche va permettre de laisser un terme non déterminé, constituant la plus faible contribution de l'énergie totale du système nommé le terme d'change corrélation. Deux approximations vont être mises en place. En 1965, Kohn et Sham ont décrit la densité électronique comme une somme de densités à une particule, et pour déterminer l'état fondamental de n'importe quel système, ils ont utilisé un principe variationnelle.

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

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

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

La fonctionnelle de l'énergie Kohn-Sham est exprimée par l'expression suivante :

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

Avec :

$V_{ext}(\mathbf{r})$: l'action du potentiel externe agissant sur les particules.

T_{KS} : l'énergie cinétique, exprimée par l'équation suivante :

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

E_H : l'énergie d'Hartree selon l'expression suivante :

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

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

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

Où le potentiel effectif est défini par :

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

Avec le potentiel d'échange et de corrélation :

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

Où le terme de l'énergie d'échange et de corrélation est défini comme tel :

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

$E_{xc}[n(r)]$ 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 résolution de l'équation de Kohn et Sham, n'est pas possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation, les approximations les plus utilisées sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [13].

II.5.3 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction ou est constant) par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeable toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie lentement) [14].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \mathcal{E}_{xc}^{LDA}(\rho(r)) dr \quad (\text{II. 13})$$

Où $\mathcal{E}_{xc}(\rho(r))$ peut être exprimée analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision utilisant la technique de Monte Carlo par Carperley et Alder.

II.5.4 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla L|$. Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman et al. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées.

L'approximation du gradient généralisé GGA vient pour renforcer le caractère local de la vision de la densité, le terme d'échange et de corrélation n'est non seulement une fonction locale de la densité électronique mais dépend aussi de son gradient [15].

L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit dans la forme générale suivante :

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

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

II.6 Code de calcul Wien2k

Le code de simulation WIEN2K a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwartz K., Sorintin P. et Trickey S.B en 1990 [16,17]. Quelques temps après, ce code a été soumis à plusieurs mises à jour, des versions originales de ce dernier ont été développées. Chaque nouvelle version est nommée selon l'année de sa naissance.

WIEN2K permet le calcul de la structure électronique basé sur la théorie de la fonction de la densité (DFT), qui est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique. Conçu pour effectuer des calculs de structures cristallines à l'état solide, en particulier pour les matériaux comportant des éléments lourds tels que les terres rares et les actinides. Le package WIEN2K est écrit avec le langage de programmation FORTRAN

(Mathematical FORMula TRANslating system), et fonctionne avec le système d'exploitation LINUX.

Le code WIEN2k est un ensemble de programmes informatiques indépendants liés par C-SHELL SCRIPT :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEM : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

1. **LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.
2. **LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
3. **LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
4. **LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.
5. **MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

Pour simplifier tout ça voici une illustration d'un organigramme qui représente les programmes dans WIEN2K (Figure II.2) :

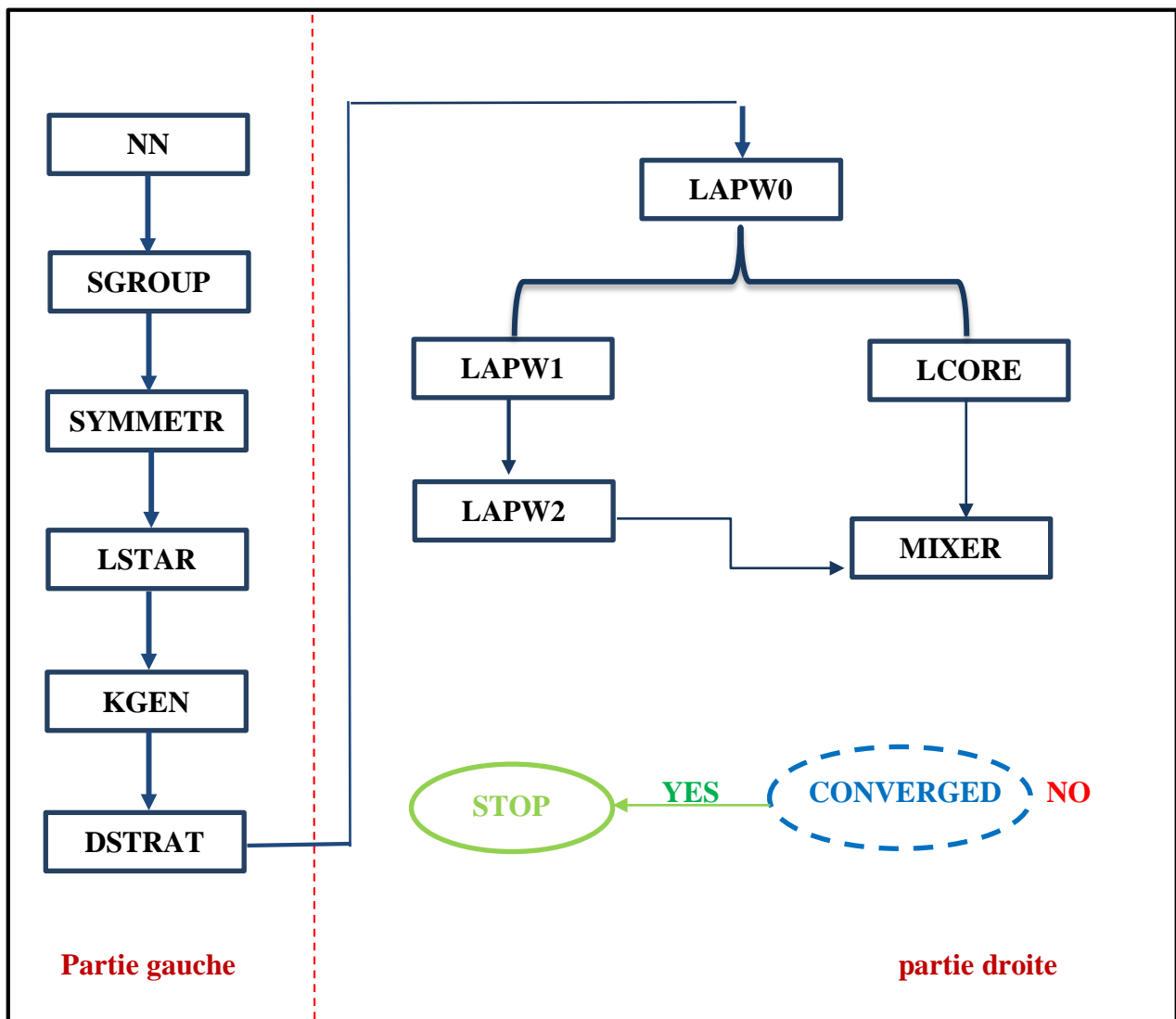


Figure II.2 : Organigramme des Programmes dans WIEN2k.

Comme le montre la figure II.2 WIEN2k comporte deux parties principales, la première partie (partie gauche) est l'initialisation qui sert à vérifier si :

- ✓ Les sphères MT chevauchent.
- ✓ Génère un nouveau fichier de structure en fonction de son groupe d'espace.
- ✓ Détecte ses opérations de symétrie.
- ✓ Génère un k-mesh dans la zone de Brillouin BZ.
- ✓ Obtient la densité d'essai d'entrée.

II.7 Logiciel BoltzTraP2

Boltztrap2 (les propriétés de transport de Boltzmann), est une implémentation moderne de l'algorithme d'interpolation de fourrier lissé pour les bandes électrique qui ont formé la base originale du code BoltzTraP. Plusieurs de ses fonctionnalités sont amplement utilisées.

Les utilisations les plus typiques de BoltzTraP sont le calcul des coefficients de transport thermoélectrique en fonction de la température semi classique des matériaux, le calcul des structures de bande électrique à partir des premiers principes, et le calcul du potentiel chimique dans l'image à bande rigide.

Cependant, de nombreuses autres fonctionnalités sont disponibles notamment des traces 3D de surfaces de fermi basés sur les bandes reconstruites, le code utilise un maillage d'énergie de bande auto-cohérente et est interfacé avec les programmes wien2K, AB-initio [18]

II.7. 1 Coefficients de transport

Le déplacement des charges sous un champ électrique engendre un courant électrique, pour lequel la densité est donnée par :

$$J_e = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) f(k) dk \quad (\text{II. 22})$$

Ou $f(k)$ est donnée par l'équation qui constitue la fonction de distribution de fermi-Dirac, de la même façon, la densité de courant de chaleur produite par les électrons, est obtenue par :

$$J_Q = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) [E - \mu] f(k) dk \quad (\text{II. 23})$$

Avec :

- μ : le potentiel chimique.

En substituant l'équation (II. 21) dans les deux équations (II. 23) et (II. 22), et en négligeant le terme f^0 dans l'équation (II. 21) on obtient :

$$J_e = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) v(k) \tau(k) - \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \left[e\varepsilon - \nabla\mu + \frac{E - \mu}{T} (-\nabla T) \right] dk \quad (\text{II. 24})$$

$$J_Q = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) v(k) \tau(k) - \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \left[e\varepsilon - \nabla\mu + \frac{E - \mu}{T} (-\nabla T) \right] \int [E - \mu] dk \quad (\text{II. 25})$$

En définissant l'intégrale :

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \int v(k) v(k) \tau(k) (E - \mu)^n \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dk \quad (\text{II. 26})$$

L'équation (II. 24) et (II. 25) peuvent être exprimées en terme de K_n

$$J_e = e^2 K_0 \varepsilon + \frac{ek_1}{T} (-\nabla T) \quad (\text{II. 27})$$

$$J_Q = eK_1 \varepsilon + \frac{k_2}{T} (-\nabla T) \quad (\text{II. 28})$$

Quand il n'y a pas de gradient de température, c'est-à-dire $\nabla T = 0$ dans l'équation (II. 27), on obtient :

$$J_e = \sigma \varepsilon \quad (\text{II. 29})$$

Où σ est la conductivité électrique, qui prend la forme :

$$\sigma = e^2 K_0 \quad (\text{II. 30})$$

Lorsqu'il n'y a pas de champ électrique mais seulement un gradient de température, on pourrait penser que la conductivité thermique peut être obtenue simplement en la prenant comme coefficient de gradient thermique dans l'équation (II. 28), c'est-à-dire sous la condition de champ électrique externe nul. Dans ce cas-là, aucun courant ne passe à travers le matériau et donc la relation $J_e = 0$ dans l'équation (II. 27) devient valide.

On remplace l'équation (II. 27) dans l'équation (II. 28) pour supprimer le rendement de champ électrique.

$$J_Q = K(-\nabla T) \quad (\text{II. 31})$$

Avec :

\mathbf{k} : la conductivité thermique électrique, selon l'équation :

$$K = \frac{1}{T} K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \quad (\text{II. 32})$$

Si on suppose qu'il existe un gradient de température à travers le matériau dans une condition de circuit ouvert, alors il n'y aura pas de courant mais un champ électrique est produit :

$$\varepsilon = \frac{K_1}{e T K_0} \nabla T \quad (\text{II. 33})$$

A partir de la définition de Seebeck, on obtient :

$$S = \frac{K_1}{e T K_0} \quad (\text{II. 34})$$

II.8 Conclusion

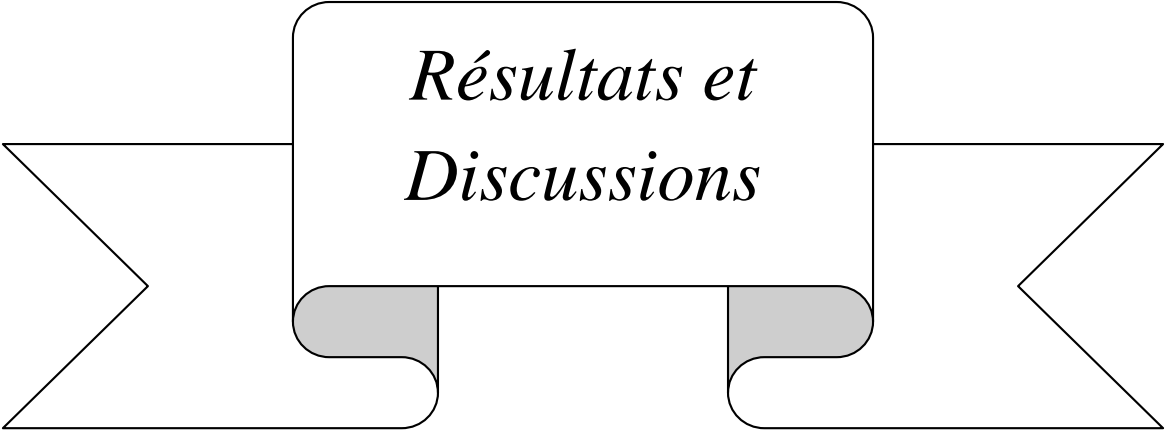
Dans ce chapitre, nous avons illustré les principales méthodes et approximations utilisées afin de résoudre l'équation de Schrödinger. Nous avons ainsi abordé le formalisme de la DFT, qui est basé sur la densité électronique comme une variable de base au lieu de la fonction d'onde. Le principe de ce formalisme (DFT) nécessite la connaissance de la forme exacte de l'énergie d'échange pour obtenir une densité électronique très exacte, cela signifie que la densité sera connue avec précision seulement si la connaissance de l'énergie d'échange est très précise.

Pour conclure ce chapitre, nous avons évoqué le code WIEN2k en décrivant le fonctionnement de l'ensemble de ses programmes. Enfin ce code est nécessaire pour notre étude dans le chapitre qui suit afin de connaître les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de notre matériau.

Références

- [1] Mokhtari Jihad, Contribution à l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques et optiques des composés d'Heusler, Thèse doctorat, Université Mohamed Boudiaf - M'silla, (2019).
- [2] T. Clark, 'Handbook of Computational Chemistry', Edition, Wiley, London, 1985.
- [3] B .samah, étude ab initio des propriétés thermodynamique et thermoélectriques d'un matériau demi-heusler, mémoire master académique, université Abdelhamid ibn Badis Mostaganem, (2022).
- [4] S.Noui, les alliages d'heusler demi-métallique : études théorique des propriétés magnétiques et électroniques, thèse doctorat, université Batna 1, (2019).
- [5] NouriToufik, Etudes des propriétés structurales, élastique, électronique et magnétique du composé heusler quaternaire TIZrRhAl : FP-LAPW, université de Dr. TAHAR MOULAY de Saïda, Mémoire académique, (2019).
- [6] J. F. Hamilton, Adv. Phys. 37, 359 (1988).
- [7] B. E. Mellan der, Phys. Rev. B 26, 5886 (1982).
- [8] D.R.HARtree, proc.combridge philos.Soc.24, 89(1928).
- [9] M.A.Geel, D.Ninno, M.Jaros, M.J.Wolford, PhysRev, (1987).
- [10] L.H.Thomas, proc.combridge philos.Soc.23, 542 (1927).
- [11] A.Kumer,a, a brif introduction to Thomas Fermi model in partial differntial equations, université Montreal QC, 16-12-2012.
- [12] E. Fermi, Z .phys.Rev.53,(1951).
- [13] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol 71, No. 5, p 1253 (1999).
- [14] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. 22:807, (1969)
- [15] J.P. Perdew and Y.Wang, Phys.Rev.B 45, 13244 (1992).
- [16] Blaha, P., et al. An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, WIEN2K, 2008, Austria Vienna.
- [17] Madsen, GKH et SINGH, Dj, calcul.phys.commun.2006 175,67.
- [18] F. Tran, P. Blaha and K. Schwars, J. Phy. Condens. Matter 19 (2007) 196208.

CHAPITRE III



*Résultats et
Discussions*

III.1 Introduction

À l'égard du développement récent de la physique de la matière condensée, beaucoup d'effort ont été déployés afin d'obtenir de bon résultats pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Pour cela la simulation joue un rôle très important dans les études des propriétés des matériaux. L'intérêt de celle-ci est de minimiser les dépenses pour des expériences coûteuses ainsi que de prédire les propriétés et comportement du matériau étudié, elle nous permet de modéliser les phénomènes difficiles ou même impossible à réaliser expérimentalement [1].

Dans ce chapitre, nous allons suivre l'étude, la contribution et la détermination des propriétés structurale, électronique, thermoélectrique et magnétique du composé CsCaGe en utilisant des résultats obtenue grâce au code WIEN2k à partir de la méthode des ondes planes augmentées a potentiel total (FP-LAPW) basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), nous adopterons donc le type d'approximation GGA (gradient généralisé) pour le potentiel d'échange et de corrélation.

Configuration électronique : il est nécessaire de déterminer la configuration électronique de chaque élément de notre composé.

- [Cs]₅₅: 1S² 2S² 2P⁶ 3S² 3P⁶ 4S² 3d¹⁰ 4P⁶ 5S² 4d¹⁰ 5P⁶ 6S¹.
- [Ca]₂₀ : 1S² 2S² 2P⁶ 3S² 3P⁶ 4S².
- [Ge]₃₂: 1S² 2S² 2P⁶ 3S² 3P⁶ 4S² 3d¹⁰ 4P².

III.2 Propriétés structurales

Les alliages d'Heusler sont des intermétalliques magnétiques avec une structure cristalline cubique a face centrée (cfc), avec un groupe d'espace 216-F43m et une composition stœchiométrique XYZ de type 1 :1 :1 (Half-Heusler). Dans notre cas les éléments X et Y sont le césium(Cs), calcium(Ca) respectivement, ces derniers sont des alcalins. Quant à l'élément Z, c'est un élément du groupe III, IV, V, dans le cas présent c'est le germanium (Ge).

Tout d'abord l'étape importante dans un calcul ab-initio, est la détermination des propriétés structurales du matériau donné dans son état fondamental. La connaissance de ces informations nous permettent par la suite d'accéder à d'autres propriétés physique, électronique [2]. Les paramètres structuraux obtenus sont calculés à l'équilibre statique (0K et 0GPa).

Notre alliage demi-Heusler CsCaGe peut avoir trois configurations possibles qui sont indiquées dans le tableau III.1

Tableau III.1: configurations possibles pour le composé CsCaGe.

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

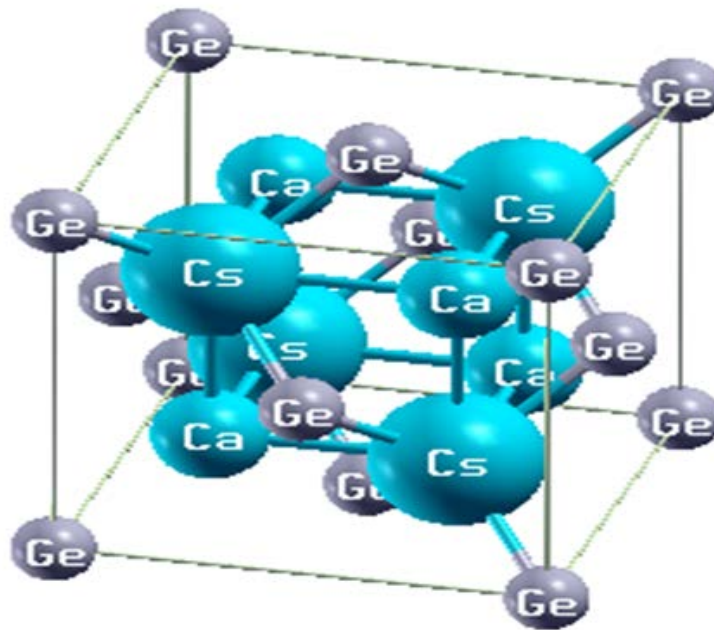


Figure III.1: Structure cristalline de CsCaGe du type I.

Le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir de la variation du volume par l'optimisation de l'équation d'état de MURNAGHAN [3] Définie comme tel :

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

Les paramètres qui correspondent à l'état d'équilibre tels que : le paramètre de réseau $a(\text{Å})$, le volume V (Bohr^3), le module de compressibilité B (GPa), sa première dérivée de pression

B et l'énergie totale minimal $E(RY)$ sont calculés en utilisant l'approche (GGA), ces derniers sont groupés dans le tableau III.2.

Tableau III. 2 : Le paramètre de réseau a (Å), le module de compressibilité B (Gpa), sa première dérivée de pression B' , le volume V (Bohr)³ et l'énergie totale minimale $E(Ry)$.

| Composé | a (Å) | B (Gpa) | B' | E_0 (Ry) |
|---------|--------------------|-----------|------|-------------|
| CsCaGe | 8.00 | 16.44 | 4.85 | -21139.5274 |

L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume (V), d'après la figure III.2 on observe que notre composé est plus stable au niveau de la courbe du type I, car l'énergie correspondante est plus stable.

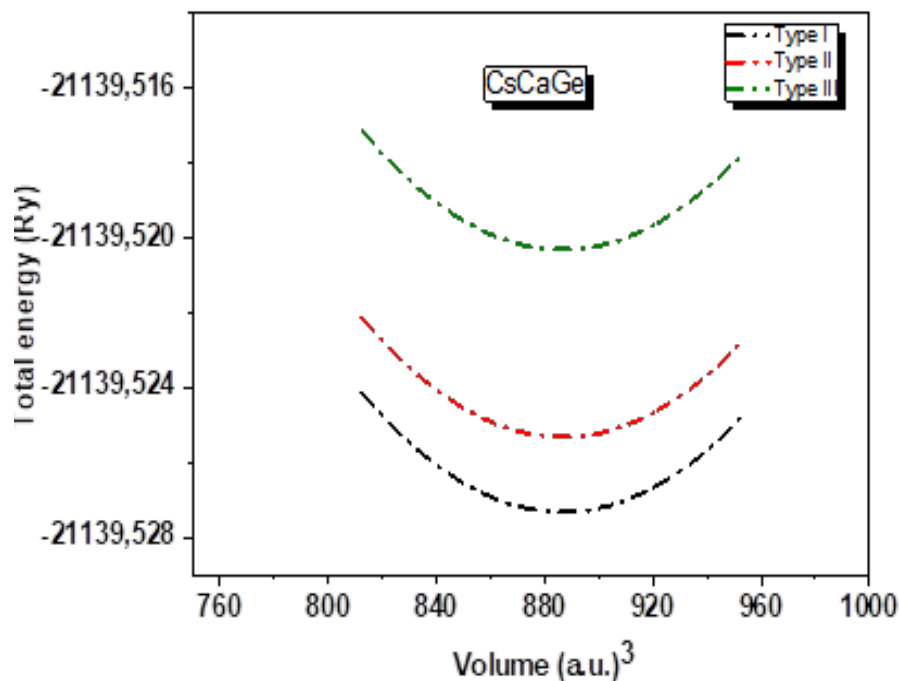


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale du composé CsCaGe en fonction du volume.

III.3 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques nous permettent de comprendre la nature d'énergie de liaison, l'énergie de GAP ainsi que la distribution de charges. Pour le système magnétique les calculs à spin polaires sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-

Down, en utilisant la méthode (FP-LAPW) et l'approximation (GGA). On calculera donc la structure de bande électronique ainsi que la densité d'état (DOS) de notre composé (CsCaGe) en suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

III.3.1 Structure de bande

La bande interdite (le GAP d'énergie) représente la différence entre les valeurs d'énergie maximale de la bande de valence et les valeurs d'énergie minimale de la bande de conduction, ceci pourrait nous définir les utilisations potentielles pour les applications de différents dispositifs.

On observe sur la figure III.3 que pour le spin up les courbes de dispersions d'énergie autour du niveau de fermi (E_f) du composé CsCaGe, présentent un GAP d'énergie de 0.42eV, il se produit entre la bande de conduction et la bande de valence.

Ceci-dit il n'existe pas de symétrie entre le minimum et le maximum des deux bandes, cela veut dire que dans la bande de conduction le minimum se situe sur l'axe Γ , alors que dans la bande de valence le maximum est présent sur l'axe X. ceci confirme le caractère semi-conducteur de CsCaGe, contrairement au spin up, le spin down dévoile un chevauchement au niveau de fermi (E_f) entre les courbes de la bande de valence et celle de la bande de conduction, dans ce cas le GAP est nul, ceci affirme que notre composé est un métal dans le sens spin-down. On conclue donc que CsCaGe présente un caractère ferromagnétique appelé demi-métal.

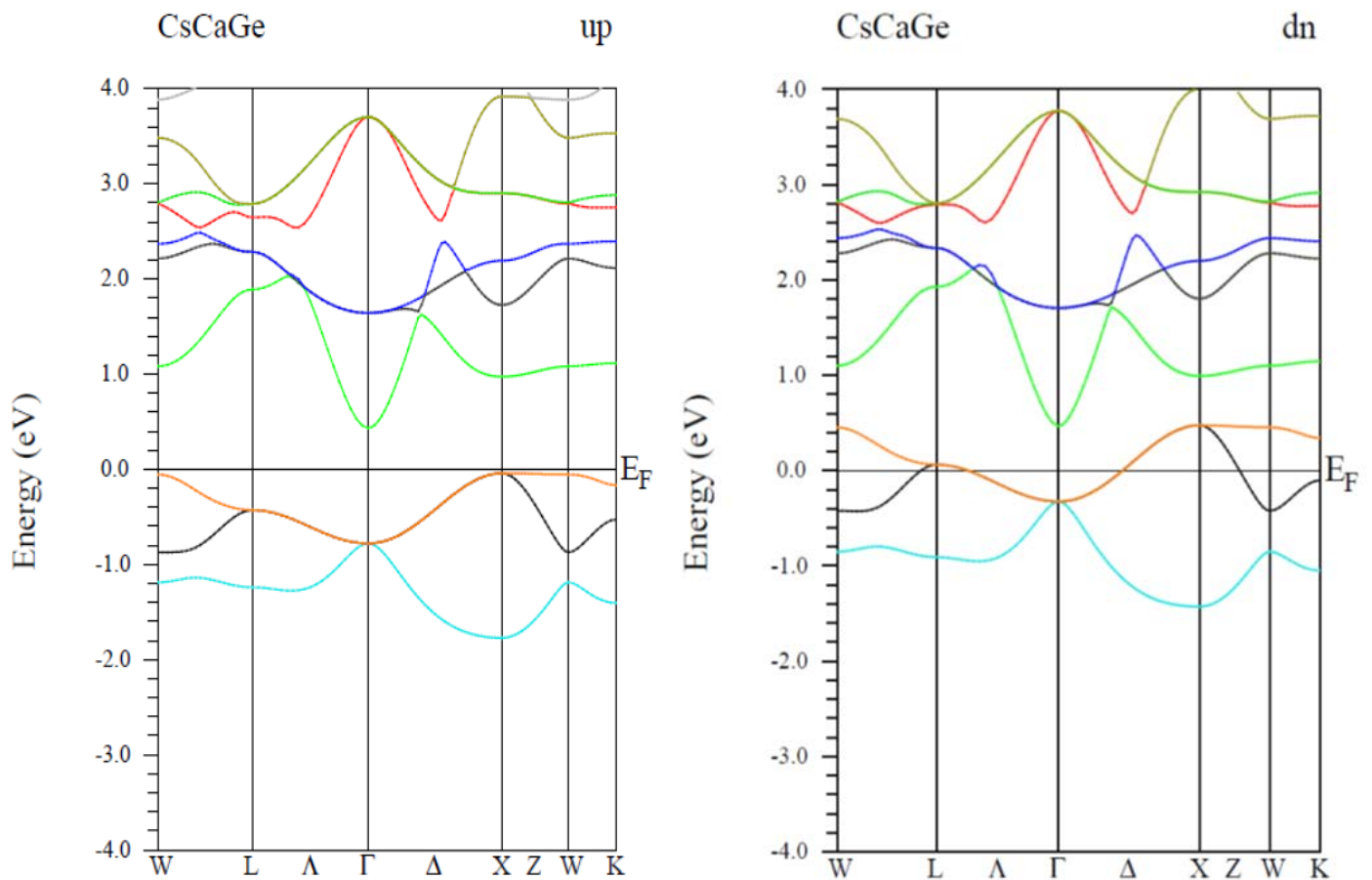


Figure III. 3: Structure de bandes du composé CsCaGe.

III.3.2 Densité d'états (DOS)

La densité d'état est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés du matériau à étudier [4], elle sert à préciser les types des orbitales qui contribuent au transport électrothermique, mais aussi à calculer la distribution d'énergie des électrons dans la bande de valence ainsi que la bande de conduction [5]. Ces calculs sont effectués en utilisant l'approximation GGA.

A partir de la figure III.4 on aperçoit quatre régions qui décrivent les tracés de la densité totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé CsCaGe. Pour les tracés de la densité partielle (PDOS) entre l'intervalle [-2 ; 2 eV] les spins minoritaires et majoritaires représentent une forte intensité

Dominé par l'orbitale **P** pour l'élément Ge et une faible intensité dominé par la contribution de l'orbitale **S** pour les éléments Ca et Cs.

Concernant le tracé de la densité totale (TDOS), on observe une asymétrie autour du niveau de fermi (E_f) qui est fixé à 0eV, avec un gap indirecte. Ce qui confirme le ferromagnétisme de notre composé.

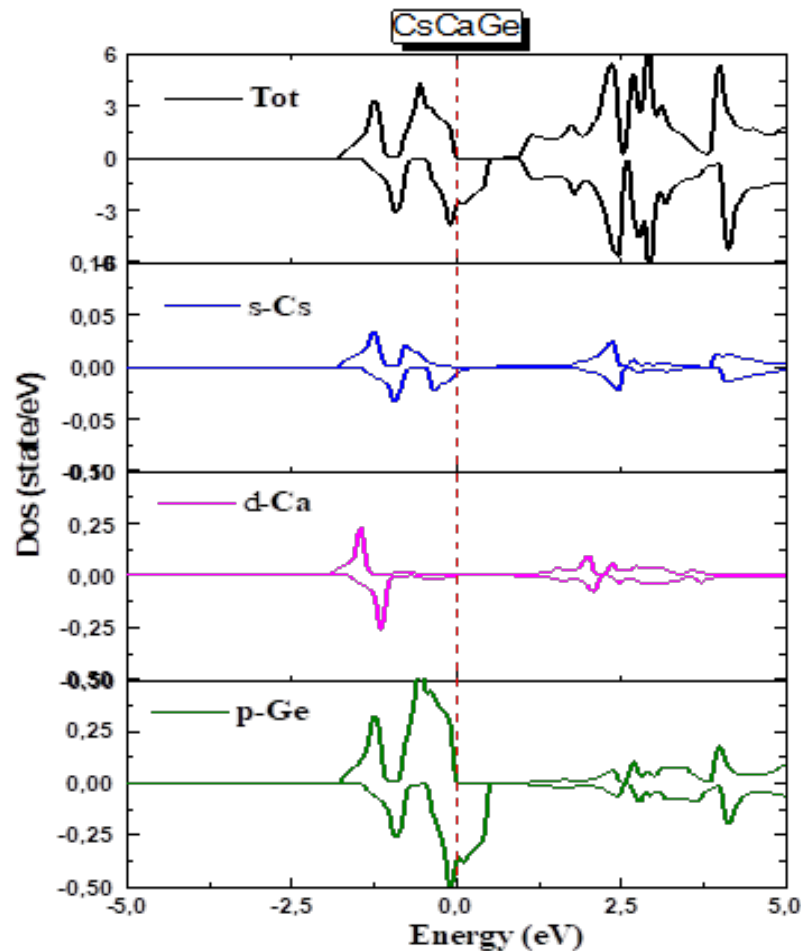


Figure III. 4: Densité totale et partielle des états du composé CsCaGe.

III.4 Propriétés magnétiques

Le moment magnétique est défini par la différence entre le nombre d'occupation totale des orbitales up (\uparrow) et down (\downarrow). Les moments magnétiques : totale (M_{tot}), interstitiel (M_{int}) et atomique du composés demi-Heusler CsCaGe, ont été calculé en utilisant l'approximation (GGA) [6]. Les résultats obtenus sont interprété sur le tableau III.3 on remarque que la contribution de l'élément Ge est très importante contrairement à celle de l'élément Cs qui est faible.

Tableau III. 3 Moment magnétique total et partiel en (μB) du CsCaGe.

| Composé | M_{Int} (μB) | M_{Cs} (μB) | M_{Ca} (μB) | M_{Ge} (μB) | M_{tot} (μB) | E_g (eV) | Gap | Classification |
|---------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------|----------|----------------|
| CsCaGe | 0.54 | 0.02 | 0.06 | 0.38 | 1.00 | 0.42 | Indirect | HMF |

On note donc que le moment magnétique total est égal à 1 (μB) pour notre composé, ceci satisfait la règle de Slater-Pauling [7] qui est interprété comme suit :

$$M_t = 8 - Z_t \quad (III.2)$$

Avec (M_t) qui indique le moment magnétique totale, or (Z_t) désigne le nombre total des électrons de valence.

En interprétant la configuration électronique de chaque élément on obtient la couche de valence de ces derniers : (Cs= $6S^1$; Ca= $4S^2$; Ge= $4S^2, 4P^2$).

On déduit alors que la valeur de (Z_t) du composé CsCaGe est égale à 7, cela signifie que sept électrons de valence contribuent aux liaisons et au magnétisme et donc le moment magnétique est égal à 1 (μB) ce qui est en accord avec les résultats du tableau III.3. Comme le résultat obéit à la règle de Slater-Pauling et en ayant la valeur du moment magnétique total (M_t) comme nombre entier cela signifie que notre composé est un matériau semi-métallique.

III.5 Propriétés thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques déterminent la capacité d'un matériau à produire une tension électrique en réponse à une différence de température. Cette propriété comprend le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et thermique ainsi que le nombre de mérite (Z_t). Cette partie du travail est attribué à l'étude des propriétés thermoélectriques du composé CsCaGe dans un intervalle de température qui débute de 50 à 800 K.

III.5.1 Coefficient de Seebeck

Le coefficient de Seebeck (S) caractérise la capacité d'un matériau à générer la force électromotrice à partir du gradient de température appliqué sur le matériau, en d'autre terme il détermine l'efficacité des thermocouples ou le mouvement des électrons libre se déplace de la région la plus chaude à la région la plus froide. Dans le cas de notre matériau l'effet Seebeck a été étudié en fonction de la température dans un intervalle de [50 ; 800K], pour une bonne conductivité électrique le coefficient de Seebeck (S) doit être élevé.

D'après la figure III.5 on déduit que les valeurs les plus élevées du coefficient de Seebeck totale sont situées dans les deux points qui suivent ($T= 50\text{k} ; S= 55 \mu\text{V/K}$), ($T= 800\text{k} ; S=50\mu\text{V/K}$), étant des valeurs positives on comprend qu'il existe un excès de trous.

On conclue donc que le composé CsCaGe est un excellent matériau qui pourrait avoir divers applications tel que les capteurs de température sensible dans des équipements électroniques pour surveiller la variation de celle-ci ou l'ajuster.

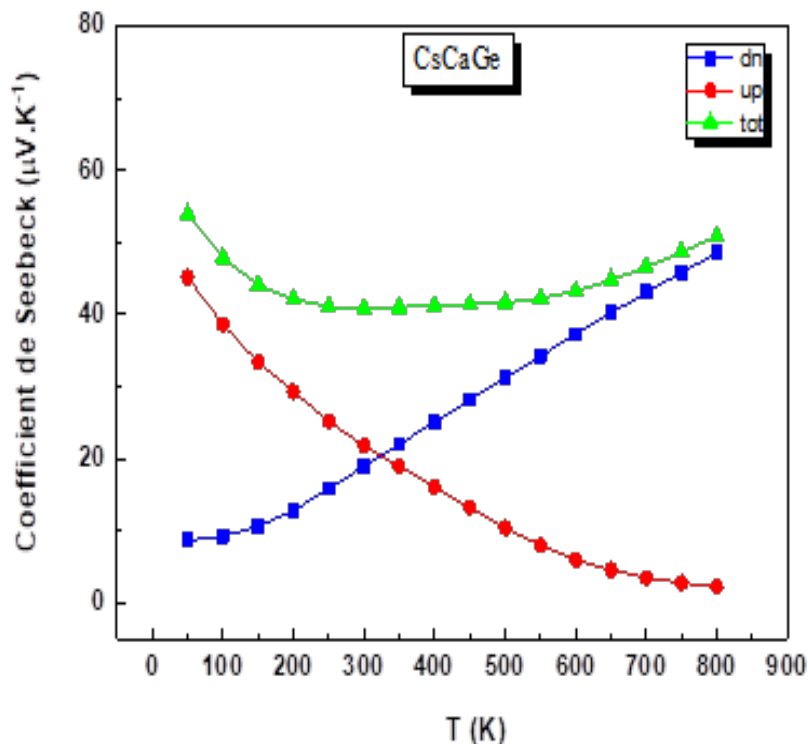


Figure III. 5 : Variation du coefficient de Seebeck de CsCaGe en fonction de la température.

III.5.2 Conductivité électrique (σ/τ)

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

La variation de la conductivité électrique pour CsCaGe en fonction de la température est présentée dans la figure III.6. Nous observons une conductivité électrique très importante pour des températures allant jusqu'à 800K. Les valeurs maximales de la conductivité électrique pour le tracé total sont $2,24 ; 2,25 \times 10^{+20} (\Omega.ms)^{-1}$ qui sont situés sur les températures suivantes [50 ; 800K]

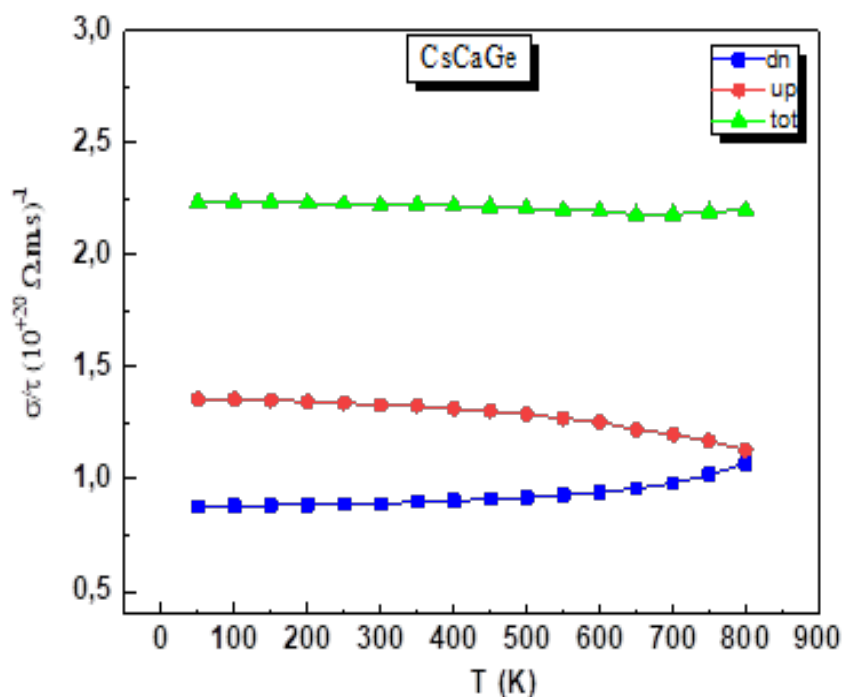


Figure III. 6 : Variation de la conductivité électrique de CsCaGe en fonction de la température.

III.5.3 Conductivité thermique (K/τ)

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

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

Où la conductivité thermique (K) est définie comme : $K = K_e + K_l$, où K_e et K_l sont respectivement les vibrations électriques et du réseau de la conductivité thermique totale K [9]. D'après la figure III.7 la conductivité thermique à $T=50k$ est de $0,2 \times 10^{+14}$ W/m.k.s.a. et à $T=800k$ elle est de $4,9 \times 10^{+14}$ W/m. K.s. On remarque alors que plus la température est élevée plus la conductivité thermoélectrique l'est aussi. Ce comportement est dû au caractère métallique et semi-conducteur du composé $CsCaGe$.

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).

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).

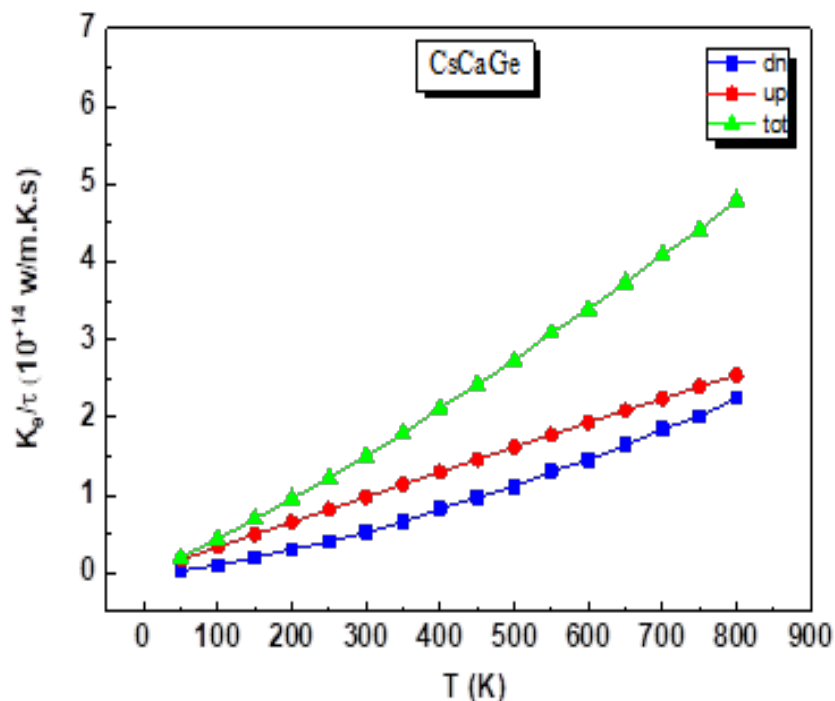


Figure III. 7 : Variation de la conductivité thermique de CsCaGe en fonction de la température.

III.5.4 Facteur de mérite (ZT)

Le facteur de mérite (ZT) définit si le matériau a de bonnes propriétés thermoélectriques ou non.

L'efficacité de la conversion d'énergie thermoélectrique TE dépend des coefficients de transport des matériaux constitutifs à travers la valeur de mérite $ZT = S^2 \sigma T / K$, où S, σ , K et T sont le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et la température absolue, respectivement [10].

Plus le facteur de mérite est élevé plus le matériau est bon [11]. Cela signifie qu'un matériau défini par un ZT supérieur ou égal à l'unité (1) représente le meilleur élément pour les dispositifs thermoélectriques [12,13].

Sur la figure III.8 une représentation du ZT est faite en fonction de la température pour le composé CsCaGe. On observe qu'à T=50k la valeur de ZT est de 0.9 une valeur qui tend vers 1, ceci est due au caractère semi-conducteur du composé, tandis qu'à T=800k la valeur de Zt est égale à 1, un bon résultat obtenue grâce au caractère métallique du CsCaGe.

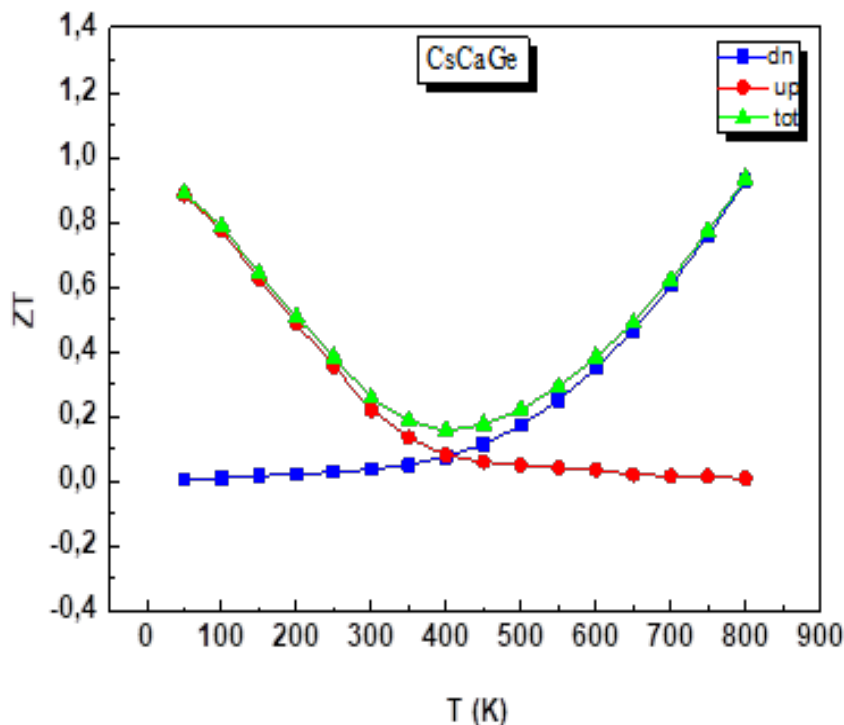


Figure III. 8 : Variation du facteur de mérite de CsCaGe en fonction de la température.

III.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons examiné plusieurs propriétés du composé *CsCaGe* parmi eux les propriétés structurales constitué de : paramètre de réseau a (Å), le module de compressibilité $B(\text{Gpa})$ et sa première dérivée de pression B' .

Ensuite les propriétés électroniques comme la structure de bandes et la densité d'états totale et partielle.

Et enfin les propriétés thermoélectrique pour l'alliage demi-Heusler *CsCaGe*. Les résultats obtenus montrent que ce composé est un bon candidat thermoélectrique et magnétique.

Références

- [1] P.Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K : An Augmented plane wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties, ISBN :3-9501031-1-2,2001.
- [2] B.bentata Soumia hafsa, études ab-initio propriétés structurales, électronique et thermoélectrique du composé heusler par la théorie de la densité fonctionnelle, mémoire master ,univ de Mostaganem, 15-7-2019.
- [3] H. Zenani, H.I.Faraoun, C. Esling, journal of magnetism and magnetic materials 333 (2013) 162-168.
- [4] Ascri Rachid, étude des propriétés physique des chalcopyrites CuInSe_2 , CuGaSe_2 , Cu(In, Ga)Se_2 , mémoire de magister, usto MB, 2011.
- [5] S.Noui, les alliages d'heusler semi-métallique : étude théorique des propriétés magnétique et électronique, thèse doctorat, université de batna1, 29-11-2019.
- [6] N.Toufik, étude des propriétés structurales, élastique, électronique et magnétiques du composé heusler quaternaire TIZrRhAl : FP-LAPW, mémoire master, université Dr TAHAR MOULAY DE Saida, 12-6-2019.
- [7] Slater, J., Slater, J.C, *phys.rev.*49,537(1936). *Phys.Rev.* 1936.49 : p.537.
- [8] B. Behrametal. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 41, 297–303 (2016).
- [9] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* 7, (2008) 105.
- [10] H.J. Goldsmid, in: D.M. Rowe (Ed.), *Conversion Efficiency and Figure-of Merit, CRC Handbook of Thermoelectrics*, Boca Raton, (1995).
- [11] Roux-Briffaud Jonas MP1 A2, *La Thermoélectricité* (2008).
- [12] Rabina. O, Y.M. Lin, and M.S. Dresselhaus, Anomalously high thermoelectric figure of merit in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ nanowires by carrier pocket alignment. *Applied Physics Letters*, 79(1), (2001) 81-83.
- [13] Takeuchi, T., Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials. *Materials transactions*, 50(10), (2009) 2359-2365.

Conclusion générale

Ce mémoire de master a été effectué au sein du laboratoire de technologie et propriétés des solides *LTPS*, département de génies des procédés, faculté de la science et de la technologie, université Abdelhamid ibn Badis Mostaganem.

Nous nous sommes intéressés à l'étude des alliages demi-Heusler en raison de leurs intérêts techniques et industriels pour divers applications comme la spintronique, les cellules solaires, les applications de refroidissement ou de génération d'électricité à partir de la chaleur résiduelle (comme les centrales thermiques ou les moteurs à combustion interne), cela permet d'améliorer l'efficacité globale du système en récupérant une partie de l'énergie thermique qui serait perdue autrement. Cette technologie de génération contribue ainsi à une utilisation plus efficace de l'énergie et à une réduction des émissions de gaz à effet de serre.

En outre, le principe de ce travail était de déterminer la qualité de notre matériau afin d'avoir une idée plus objective sur l'application de ce dernier en spintronique.

En conclusion notre travail était d'étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques du composé demi-Heusler *CsCaGe*. Nos calculs ont été effectués en utilisant le code de calcul ab-initio wien2k basé sur *DFT* 'la fonctionnelle de la densité de spin', avec la méthode de *FP-LAPW* 'full potential linear augmented plane wave', en appliquant l'approximation de gradient généralisé *GGA*.

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

- ✓ Les propriétés structurales : tels que le paramètre de réseau a (A^0), le module de compressibilité B (Gpa), sa première dérivée de pression B' , qui sont en accord avec les résultats théoriques et expérimentaux, cette propriété nous a aussi montré que le composé *CsCaGe* peut avoir trois types de structures différentes.
- ✓ La propriété électronique : telle que la structure de bande qui montre la présence d'un gap indirect au spin up montre un caractère semi-conducteur et un caractère métallique au spin down, en ce qui concerne la densité d'état DOS on indique la contribution d'état de chaque orbitale ceci résulte que notre composé est un semi-métal
- ✓ Les propriétés magnétiques : nous avons calculé le moment magnétique total (Mt) de *CsCaGe* selon la règle de Slater nous avons obtenu le résultat d'un nombre entier qui est en accord avec

Les valeurs trouvées expérimentalement, cela prouve la présence d'un état magnétique et que notre composé est un semi-métal.

- ✓ Les propriétés thermoélectriques : telles que le coefficient de Seebeck, le facteur de mérite, la conductivité électrique et thermique. On déduit que notre composé est un bon matériau pour la conversion thermoélectrique et donc il est considéré comme un matériau thermoélectrique.

D'une manière générale les valeurs trouvées pour chaque propriété de notre composé *CsCaGe* étaient à la hauteur de nos attentes, montrant un éventail de choix pour l'application de ce dernier.