

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique
Département de Physique



**Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico
Mécanique et Métallurgique des Matériaux**



THESE

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Physique
Spécialité : Physique
Option : Physique des Matériaux

Présenté par

BEHAR Fatima Zohra

Etude et simulation de la réponse des matériaux thermoélectriques par l'augmentation de la pression uni-axiale

Soutenue le 25/06/2025 devant le Jury :

Pr. SENOUCI Khaled	Président	Univ- Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
DR. ASSALI Abdenacer	Examineur	UROF – CDTA, Sétif
Dr. MEHTOUGUI Nabila	Examineur	Univ- Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Pr. MESKINE Said	Encadreur	Univ- Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

Dédicace

À mes parents,

Je vous dédie ce travail avec amour et gratitude. Vos sacrifices, votre soutien inébranlable et votre confiance m'ont donné la force d'avancer. Ce travail est autant le vôtre que le mien, car sans vous, rien n'aurait été possible.

À mes frères, Younes, Mustapha et Abdelmadjid,

Je vous remercie pour votre présence constante et votre soutien indéfectible. Vos encouragements, vos paroles réconfortantes et votre soutien moral m'ont donné la force de persévérer, même dans les moments de doute. Chacun de vous, à sa manière, a été une source de courage et d'inspiration.

À Nourelhouda,

Merci pour ton amitié précieuse et ton soutien constant. Tu as su être présente dans les moments de doute et de fatigue, toujours prête à m'encourager avec ta bienveillance et ta sagesse.

À ma moitié, Noussayba,

Partie trop tôt, tu resteras à jamais gravée dans mon cœur. Ton sourire, ta joie de vivre et ta présence bienveillante me manquent profondément. Ce travail est également un hommage à toi, afin de garder vivante l'empreinte que tu as laissée dans ma vie.

Ce travail est dédié à ma famille et à mes proches, avec toute mon affection et ma gratitude éternelle. Vous êtes ma force et ma lumière, et cette thèse reflète tout ce que vous m'avez apporté et inspiré. Merci pour votre soutien inconditionnel et votre amour précieux

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Professeur *Saïd MESKINE*, pour sa guidance experte, sa patience et son soutien constant. Ses précieux conseils, sa rigueur scientifique, son engagement et ses qualités humaines ont grandement contribué à l'aboutissement de cette thèse dans les meilleures conditions.

Je remercie le directeur du laboratoire, Professeur *Abdelkader BOUKORTT*, pour sa précieuse contribution, son implication et son accompagnement tout au long de ce parcours.

Je remercie chaleureusement les membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur *Khaled SENOUCI*, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de soutenance de ma thèse. Je remercie également Monsieur *Abdenacer ASSALI*, Directeur de Recherche à UROP – CDTA, Sétif, pour avoir accepté d'examiner mon travail, ainsi que Madame *Nabila MEHTOUGUI*, Docteure à l'Université de Mostaganem, pour avoir évalué ma thèse. Vos remarques et suggestions seront précieuses pour enrichir mes recherches futures.

Je remercie l'ensemble des enseignants-chercheurs et du personnel du **Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico Mécanique et Métallurgique des Matériaux (ECP3M)** pour leur accueil chaleureux et leur soutien. Un grand merci également à mes collègues doctorants pour les échanges enrichissants et les moments conviviaux partagés.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma famille, mes proches et mes amis pour leur soutien indéfectible tout au long de ces années de thèse. Un merci particulier à mes parents pour leur amour inconditionnel et leur confiance sans faille.

Enfin, je remercie chaleureusement toutes les personnes qui ont croisé mon chemin et apporté leur précieuse contribution à cette aventure académique. Votre soutien, vos encouragements et votre présence ont joué un rôle essentiel dans cette réussite.

À toutes et à tous, un immense merci !

Résumé

Dans le contexte actuel de développement technologique, la disponibilité d'une énergie durable et renouvelable est devenue une question cruciale qui mobilise de nombreux efforts de recherche. Les composés Mg_2X ($X = Si, Ge, \text{ et } Sn$) revêtent une importance notable dans les domaines industriel et technologique, en particulier pour les applications thermoélectriques. Cette thèse vise à réaliser des calculs de premier principe, en s'appuyant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K, associée à la théorie du transport semi-classique de Boltzmann. L'objectif est d'examiner les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés Mg_2X soumis à une compression uni-axial, en utilisant les approximations du gradient généralisé et de Beck-Johnson modifiées (GGA+mBj). Ce cadre théorique permet de prédire la réponse de ces matériaux sous l'effet de la pression uni-axiale.

Il a été observé que l'écart d'énergie de la bande interdite des composés Mg_2Si, Mg_2Ge et Mg_2Sn diminue sous l'effet de la pression uni-axiale appliquée, entraînant un changement de direction du gap de $\Gamma-X$ à $\Gamma-K$. Les fréquences des phonons montrent que ces matériaux restent dynamiquement stables sous des contraintes uni-axiales allant jusqu'à -10 %. Par ailleurs, la compression uni-axiale et la variation en température de l'énergie libre de Gibbs, de la capacité thermique, et du coefficient de dilatation thermique ont été analysées dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique. La méthode semi-classique de Boltzmann a permis d'étudier le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique, ainsi que le facteur de mérite ZT en fonction de la température et de la pression uni-axiale. Les résultats indiquent que le coefficient de Seebeck diminue avec l'augmentation de la pression, tandis que la conductivité thermique augmente. Ces variations entraînent une diminution de la valeur de ZT , ce qui se traduit par une réduction des performances thermoélectriques de ces matériaux.

Mots-clés : ab-initio, GGA + mBJ, Mg_2X ($X = Si, Ge \text{ et } Sn$), thermoélectrique, thermodynamique, pression uni-axiale.

Abstract

In the current context of technological development, the widespread availability of clean, renewable energy has become a crucial issue, driving many research efforts. Mg_2X compounds ($X = Si, Ge, \text{ and } Sn$) are of notable importance in industrial and technological fields, especially for thermoelectric applications. This thesis aims to conduct first-principles calculations based on density functional theory (DFT) as implemented in the Wien2K code, combined with the semi-classical Boltzmann transport theory. The objective is to examine the structural, electronic, thermodynamic, and thermoelectric properties of Mg_2X compounds under uniaxial compression, using generalized gradient approximation and modified Beck-Johnson (GGA+mBJ) methods. This theoretical framework allows for predicting the response of these materials to uniaxial pressure.

It was observed that the bandgap of the Mg_2Si , Mg_2Ge , and Mg_2Sn compounds decreases under applied uniaxial pressure, resulting a change in the bandgap direction from Γ -X to Γ -K. The phonon frequencies indicate that these materials remain dynamically stable under uniaxial compressive strains of up to -10%. Additionally, the uniaxial compression and temperature variation of the Gibbs free energy, heat capacity, and thermal expansion coefficient were analyzed within the framework of the quasi-harmonic approximation. The semi-classical Boltzmann method was used to study the Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity, and figure of merit ZT as functions of temperature and uniaxial pressure. The results show that the Seebeck coefficient decreases with increasing pressure, while the thermal conductivity increases, leading to a decrease in the ZT value and thus reduced thermoelectric performance of these materials.

Keywords: ab-initio, GGA + mBJ, Mg_2X ($X = Si, Ge \text{ and } Sn$), thermoelectric, thermodynamic, uniaxial pressure

ملخص

في السياق الحالي للتطور التكنولوجي، أصبح توفر الطاقة المستدامة والمتجددة قضية حاسمة ومحركة للعديد من الجهود البحثية. تُعد المركبات Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) ذات أهمية ملحوظة في المجالات الصناعية والتكنولوجية خاصةً في التطبيقات الكهروحرارية. يهدف هذا العمل إلى إجراء حسابات مبدئية استنادًا إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في Wien2K، إلى جانب نظرية النقل شبه الكلاسيكية Boltzmann منها دراسة الخواص الهيكلية والإلكترونية والديناميكية الحرارية والكهروحرارية للمركبات Mg_2X التي تتعرض لضغط أحادي المحور، يُستخدم هذا الإطار النظري للتنبؤ باستجابة هذه المواد تحت ضغط أحادي المحور.

وقد لوحظ أن فجوة الطاقة في المركبات Mg_2Si و Mg_2Ge و Mg_2Sn تنخفض تحت تأثير الضغط الأحادي المحور المطبق، مما يؤدي إلى تغيير اتجاه الفجوة من $\Gamma-X$ إلى $\Gamma-K$. كما تُظهر ترددات الفونونات أن هذه المواد تظل مستقرة ديناميكيًا تحت تأثير ضغوط أحادية المحور تصل إلى -10%. علاوة على ذلك، تم تحليل تأثير الضغط الأحادي المحور والتغير في درجة الحرارة على طاقة غيبس الحرة، والسعة الحرارية، ومعامل التمدد الحراري في إطار التقريب شبه التوافقي. وقد أتاحت الطريقة شبه الكلاسيكية لبولتزمان دراسة معامل سيببك، والموصلية الكهربائية، والموصلية الحرارية، بالإضافة إلى معامل الجدارة ZT كدالة لدرجة الحرارة والضغط الأحادي المحور. تشير النتائج إلى أن معامل سيببك ينخفض مع زيادة الضغط، بينما تزداد الموصلية الحرارية. تؤدي هذه التغيرات إلى انخفاض في قيمة ZT ، مما ينعكس سلبيًا على الأداء الكهروحراري لهذه المواد.

الكلمات الرئيسية: الكهروحرارية و Mg_2X ($X = Si$ و Ge و Sn) و GGA+mbJ و ab-initio و الديناميكية الحرارية و الضغط أحادي المحور.

Tables des matières

Dédicace	<i>ii</i>
Remerciements	<i>iii</i>
Résumé	<i>iv</i>
Tables des matière	<i>vii</i>
Liste des figures	<i>ix</i>
Liste des tableaux	<i>xi</i>
Introduction générale	1
Chapitres I La thermoélectricité et les matériaux thermoélectriques	
I.1 Introduction	5
I.2 Les effets thermoécctriques	5
I.2.1 Historique	5
I.2.2 L'effet Seebeck	6
I.2.3 L'effet Peltier	8
I.2.4 L'effet Thomson	9
I.2.5 Les relations de Kelvin	10
I.3 Le facteur de mérite ZT	11
I.4 Propriétés de transport des matériaux	12
I.4.1 Le coefficient Seebeck (S)	14
I.4.2 La conductivité électrique (σ)	14
I.4.3 La conductivité thermique (κ)	15
I.4.3.1 La conductivité thermique électronique κ_e	16
I.4.3.2 La conductivité thermique de réseau κ_L	16
I.5 Les matériaux thermoécctriques conventionnels	17
I.5.1 Basses températures	17
I.5.2 Moyennes températures	18
I.5.3 Hautes températures	19
I.6 Les nouveaux matériaux thermoécctriques	21
I.6.1 Les Half-Heusler	21
I.6.2 Les Skutterudites	22
I.6.3 Les Clathrates	23
I.6.4 phases Zintl	24
I.6.5 Les Oxydes	25
I.7 Du matériau au dispositif thermoélectrique	26
I.7.1 Le couple thermoélectrique	26
I.7.2 Le module thermoélectrique	27
I.8 Application des matériaux	28
I.8.1 Application dans le secteur automobile	29
I.8.2 aérospatiales	29
I.8.3 Applications médicales	30
I.8.4 Autres	31
I.9 Conclusion	32

Chapitre II Propriétés et applications des composés Mg_2X (L'état de l'art)

II.1 Introduction	33
II.2 Classification des matériaux selon leurs propriétés électriques	34
II.3 Concept de Structure de bandes	35
II.4 Gap direct et gap indirect	37
II.5 Etats de l'art sur les composés Mg_2X (X= Si, Ge et Sn)	38
II.6 Présentation générale des matériaux	38
II.7 La structure cristalline de ces matériaux	39
II.8 Étude théoriques des propriétés des composants	40
II.8.1 Structure de bandes	40
II.8.2 Caractéristique élastiques	42
II.8.3 Propriétés thermodynamiques	43
II.8.4 Propriétés thermoélectriques	44
II.9 Solutions solides $Mg_2Si - Mg_2Sn - Mg_2Ge$	45
II.10 Conclusion	48

Chapitre III Résultats et discussions

III.1 Introduction	49
III.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	49
III.3 La méthode (FP-LAPW)	52
III.4 Programme de simulation Wien2K	53
III.5 Les propriétés des matériaux Mg_2X (X=Si, Ge et Sn) sous pression uni-axiale	54
III.6 Propriétés Structurales	54
III.7 Les propriétés mécanique de la structure du système	59
III.5 Propriétés Electroniques	64
III.5.1 Structure de bande	64
III.6 Propriétés Thermodynamiques	68
III.6.1 Courbe de dispersion	68
III.6.2 Énergie libre de Gibbs	69
III.6.3 Capacité thermique	70
III.6.4 Coefficient de dilatation thermique	72
III.7 Propriétés thermoélectriques	74
III.7.1 Le coefficient de Seebeck	75
III.7.2 La conductivité électrique	76
III.7.3 La conductivité thermique	77
III.7.4 Le facteur de mérite	78
III.8 Conclusion	80
Conclusion générale	81

Liste des figures

Chapitre I

Figure 1 Chronologie des figures importantes de la thermoélectricité.....	6
Figure 2 Schéma descriptif de l'effet Seebeck.....	7
Figure 3 Schéma descriptif de l'effet Peltier.....	9
Figure 4 Représentation schématique de l'effet Thomson.....	10
Figure 5 facteur de mérite en fonction de la température pour les principaux matériaux thermoélectriques.....	11
Figure 6 L'évolution du coefficient de Seebeck, de la conductivité électrique et de la conductivité thermique en fonction de la concentration des porteurs de charge.....	13
Figure 7 Ordres de grandeur de la conductivité thermique selon les différentes catégories de matériaux.....	15
Figure 8 Structure cristalline de Bi_2Te_3	18
Figure 9 Évolution de la figure de mérite ZT en fonction de la température pour des matériaux thermoélectriques conventionnels.....	20
Figure 10 : Structure cristalline des alliages Half-Heusler.....	22
Figure 11 : Structure cristalline de la Skutterudite binaire MX_3	23
Figure 12 Structure cristalline des Clathrates.....	24
Figure 13 Structure cristalline des phase Zintl.....	25
Figure 14 Schémas d'un thermocouple génération d'électricité (a) et réfrigération thermoélectrique (b).....	27
Figure 15 Schéma représentant un module thermoélectrique.....	28
Figure 16 Description a) d'un RTEG dans le domaine de l'aérospatial, et b) d'une pastille de ^{238}Pu utilisée dans certains RTEG.....	30
Figure 17 Illustration de la conception d'un module TEG flexible pour des applications de circuits autoalimentés.....	31

Chapitre II

Figure 1 Structure en bandes d'énergie des matériaux : Isolants, Semi-conducteurs et Métaux.....	35
Figure 2 : Structure de bande dans les semi-conducteurs (cas du silicium : Si), bande de valence, bande de conduction et bande interdite.....	36
Figure 3 (a) Semi-conducteurs à gap direct, (b) Semi-conducteurs à gap indirect.....	37
Figure 4 Structure cristalline du composé Mg_2X (X= Si, Ge et Sn). Les atomes de Mg en bleu occupent les sites tétraédriques et les atomes de X (Si, Ge et Sn) en gris occupent les sites cfc.....	39
Figure 5 La zone de Brillouin (BZ) de la structure CaF.....	40
Figure 6 Structure de bandes des composés Mg_2Si (a), Mg_2Ge (b) et Mg_2Sn (c).....	41
Figure 7 Variation des constantes élastiques (C11, C12, et C44) ainsi que du module de compressibilité (B) pour les composés Mg_2X (X=Si, Ge, Sn) en fonction de la pression.....	42
Figure 8 Effets de la température et de la pression sur les coefficients d'expansion thermique (α) pour les composés Mg_2X (X =Ge, Si et Sn).....	44
Figure 9 ZT calculé de Mg_2Si (a), Mg_2Ge (b) et Mg_2Sn (c) en fonction de la concentration de porteurs de 10^{19} à 10^{21} cm^3 à 500 K, 600 K et 800 K.....	45

Figure 10 Structure cristalline de solutions solides $Mg_2Sn_{1-x}Ge_x$, $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ et $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ **46**

Figure 11 Conductivité thermique du réseau en fonction de la composition des alliages ternaires à base de magnésium à température ambiante..... **47**

Chapitre III

Figure 1 Structure cristalline de Mg_2X sans (a) et avec (b) compression uni-axiale, les grandes sphères oranges représentent les atomes de Mg tandis que les petites sphères vertes représentent les atomes de X (X= Si, Ge et Sn)..... **57**

Figure 2 Énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire pour les composés Mg_2X (X = Si, Ge et Sn), Les courbes sont obtenues en ajustant les données calculées à l'équation de Murnaghan..... **57**

Figure 3 Constantes de réseau a et c de Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn en fonction de la déformation uni-axiale compressive appliquée (ϵ)..... **59**

Figure 4 Structures de bandes de Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn pour chaque pression uni-axiale dans les approximations (GGA+mBJ). La ligne pointillée rouge indique le niveau de Fermi..... **66**

Figure 5 Evolution de l'énergie de gap en fonction de la déformation uni-axiale pour Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn **67**

Figure 6 Courbes de dispersion en fonction de la déformation uni-axiale pour les composés Mg_2X . Les courbes foncées indiquent des déformations faibles tandis que les courbes claires indiquent des déformations plus élevées..... **69**

Figure 7 Énergie libre de Gibbs G de Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn en fonction de la température et pour différentes déformations uni-axiales (ϵ)..... **70**

Figure 8 Capacité thermique C_V de Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn en fonction de la température à l'équilibre et d'une déformation uni-axiale de -10%..... **71**

Figure 9 Coefficient de dilatation thermique α de Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn en fonction de la température et pour différentes déformations uni-axiales ϵ **73**

Figure 10 Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la déformation en compression uni-axiale pour une température de 300 K..... **74**

Figure 11 Coefficient Seebeck S de Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn en fonction de la température et pour différentes déformations uni-axiales ϵ **76**

Figure 12 Conductivité électrique σ de Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn en fonction de la température et pour différentes déformations uni-axiales ϵ **77**

Figure 13 Conductivité thermique κ de Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn en fonction de la température et pour différentes déformations uni-axiales ϵ **78**

Figure 14 Figure de mérite ZT de Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn en fonction de la température et pour différentes déformations uni-axiales ϵ **79**

Liste de tableaux

Chapitre II

Tableau 1 Propriétés physico-chimiques des composés Mg_2X	40
--	-----------

Chapitre III

Tableau 1 Les paramètres d'entrée inclus dans le calcul correspondant à chaque composé étudié.....	55
Tableau 2 Constante de réseau d'équilibre calculée (a) et module apparent (B) obtenus par l'approximation	58
Tableau 3 Constantes élastiques C_{11} , C_{44} , C_{12} , module de compressibilité B obtenu par l'équation Murnaghan, facteur d'anisotropie A , module de cisaillement $G(GPa)$, module de Young $E(GPa)$, coefficient de poisson ν et le rapport G/B pour Mg_2X ($X=Si$, Ge et Sn) sans pression uni axial.....	61
Tableau 4 Constantes élastiques C_{11} , C_{44} , C_{12} , module de compressibilité B obtenu par l'équation Murnaghan, facteur d'anisotropie A , module de Young (E), module de cisaillement(G), coefficient de poisson ν et le rapport G/B pour ces composés avec pression uniaxiale.....	63

Introduction générale

La demande énergétique, résultant de l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre, a suscité une attention particulière. Par ailleurs, la croissance économique et l'augmentation de la population mondiale sont à l'origine de l'accroissement de la demande énergétique jusqu'en 2050 [1]. Pour répondre à ces défis, et notamment dans le cadre de la récupération de chaleur résiduelle pour sa conversion en énergie électrique, les recherches récentes se concentrent sur des solutions innovantes en énergies renouvelables ou encore la thermoélectricité afin de réduire la dépendance aux combustibles fossiles [2]. L'adoption de matériaux thermoélectriques (TE) à grande échelle constitue une voie prometteuse pour répondre à ces besoins. Capables de convertir directement l'énergie thermique en électricité et inversement, les matériaux (TE) offrent un potentiel considérable pour récupérer la chaleur perdue, contribuant ainsi à l'efficacité énergétique et pouvant également servir de systèmes de refroidissement à l'état solide [3].

Aujourd'hui, le développement de la thermoélectricité remonte à un siècle, les premières recherches se sont focalisées sur les propriétés de transport des métaux, qui ont révélé des performances thermoélectriques limitées en raison de leur faible coefficient Seebeck et de leur conductivité thermique élevée, ce qui a empêché leur utilisation pratique dans les applications de conversion d'énergie ou de pompe à chaleur. L'intérêt pour cette technologie a diminué jusqu'aux années 1950, où la découverte du potentiel des semi-conducteurs fortement dopés en tant que matériaux thermoélectriques a relancé les recherches dans ce domaine. L'avancement de cette technologie a été progressif mais constant au cours des trois décennies suivantes, avec l'alliage Bi-Te, qui est aujourd'hui reconnu comme le matériau thermoélectrique commercial de référence [4,5]. Bien que le tellurure de bismuth offre une meilleure efficacité thermoélectrique par rapport à d'autres matériaux et soit largement utilisé dans l'industrie pour la conversion de l'énergie thermoélectrique, son utilisation comporte plusieurs inconvénients. Parmi ceux-ci incluent sa disponibilité limitée, une stabilité insuffisante à des températures de fonctionnement importantes (>250°C) et un coût de fabrication relativement élevé. De plus, la forte toxicité du tellurure de

bismuth représente une préoccupation environnementale importante [6]. Contrairement aux alliages de tellure de bismuth, les composés intermétalliques Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$) suscitent un grand intérêt en raison de leurs avantages écologiques. Ils se caractérisent par leur légèreté et l'abondance naturelle de leurs éléments constitutifs. De plus, en tant que semi-conducteurs à gap étroit avec d'excellentes propriétés mécaniques, ces matériaux présentent un potentiel considérable pour les applications thermoélectriques [7,8,9].

Les constituants Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$), bien que sensibles à la pression uni-axiale, présentent des applications prometteuses dans des secteurs où la conversion de la chaleur en électricité est essentielle. Par exemple, dans les générateurs thermoélectriques (TEG), ils permettent de récupérer l'énergie thermique résiduelle dans des environnements tels que les centrales électriques, les usines ou les moteurs automobiles, où des gradients de température importants sont présents [10,11]. Ils sont également utilisés dans la récupération d'énergie industrielle, où ils convertissent la chaleur perdue en électricité dans des environnements à haute pression et haute température, comme les turbines à vapeur ou les systèmes de combustion. En refroidissement avancé, ces matériaux sont employés dans des dispositifs de gestion thermique pour l'électronique de pointe, tels que les satellites ou les sondes. Dans les secteurs aérospatial et militaire, ils assurent la gestion thermique et la production d'énergie dans des conditions extrêmes [12]. Enfin, dans l'industrie automobile, ils sont intégrés dans des systèmes de récupération d'énergie des gaz d'échappement, contribuant à améliorer l'efficacité des véhicules hybrides ou électriques. Cependant, l'efficacité réduite sous pression nécessite des optimisations afin de maintenir leurs performances dans ces applications critiques [13].

De plus, les intermétalliques de Mg_2X et leurs solutions solides ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs performances thermoélectriques dans la gamme des températures moyennes, de leur faible densité, de leur stabilité thermique, de leur non-toxicité et de leur capacité à fournir des conceptions de type n et p [14]. Jusqu'à présent, la plupart des études sur ce groupe de matériaux se limitent au type n et à leur forme massive, alors que pour développer un bon générateur thermoélectrique, des matériaux de type n et p sont nécessaires, et il est important que ces deux types de éléments puissent être fabriqués à partir d'un système de matériaux similaire afin de réduire tout décalage de contrainte thermique susceptible d'entraîner une défaillance du module thermoélectrique [15]. D'autre part, la synthèse des matériaux sous forme de couche minces devrait

être intéressante à deux points de vue : premièrement, les performances thermoélectriques globales pourraient être améliorées en contrôlant les couches minces et la nanostructure. Deuxièmement, du point de vue de l'application, les couches minces réduisent la taille des dispositifs thermoélectriques actuels afin de les utiliser dans des applications miniaturisées telles que les systèmes microélectroniques et mécaniques et l'internet des objets [16,17].

- Organisation du manuscrit

Les efforts de recherche sont orientés vers le développement d'un système de récupération énergétique durable dans le domaine de la thermoélectricité. Dans ce cadre, une étude est menée sur la réponse des matériaux thermoélectriques sous l'effet de la pression uni axiale. Ce manuscrit se présente comme suit :

Dans cette optique, le premier chapitre présente un aperçu des concepts de base de la thermoélectricité. Nous commencerons par une exploration générale des effets thermoélectriques, puis nous examinerons les diverses approches utilisées pour améliorer les propriétés thermoélectriques des matériaux. Enfin, nous illustrerons quelques exemples d'applications pratiques de ces avancées dans différents domaines.

Le deuxième chapitre de l'état de l'art se concentre sur les composés Mg_2X ($X = Si, Ge$ et Sn) en mettant en lumière leurs propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques sous divers dans des applications avancées en électronique et en thermoélectricité.

Le troisième chapitre présente les résultats des calculs effectués sur les matériaux Mg_2X ($X=Si, Ge$ et Sn) sous l'effet de la pression uni-axiale. Il aborde d'abord les modifications des propriétés structurales, en étudiant l'évolution des paramètres de maille et du volume. Ensuite, il analyse les changements dans la structure de bande électronique, notamment la variation du gap, ainsi que les propriétés thermodynamiques, telles que la capacité thermique et l'enthalpie. Les performances thermoélectriques des matériaux, incluant le facteur de mérite et le coefficient

Seebeck, sont également évaluées. Ces résultats sont ensuite comparés avec les données disponibles, mettant en évidence les implications et les limites des calculs réalisés.

Finally, nous terminerons par une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus, et également par quelques perspectives à envisager.

Chapitre I

La thermoélectricité et les matériaux thermoélectriques

Il est crucial de développer de nouveaux matériaux thermoélectriques avec des caractéristiques améliorées, telles qu'une conversion plus efficace de la chaleur en électricité et une plus grande durabilité, afin de rendre cette technologie plus accessible. De plus, la production de ces matériaux à un coût compétitif est indispensable pour permettre leur adoption à grande échelle. En investissant dans la recherche et l'innovation, il serait possible de favoriser l'émergence d'applications variées dans des domaines comme l'énergie durable, l'optimisation des systèmes de chauffage et de refroidissement, et la récupération de la chaleur perdue dans les processus industriels. Cette démarche contribuerait ainsi à accélérer la transition vers un avenir énergétique plus respectueux de l'environnement.

I.1 Introduction :

La thermoelectricité, découverte et développée en Europe occidentale entre 1820 et 1920 par des chercheurs universitaires, désigne les phénomènes qui relient le flux de charges électriques au transfert de chaleur à l'intérieur d'un matériau. Ce phénomène réversible permet de convertir directement l'énergie thermique en énergie électrique, ou inversement. Par conséquent, ces deux grandeurs sont directement liées aux propriétés thermiques et électroniques du matériau thermoélectrique concerné [18]. Depuis 1970, le besoin croissant de sources d'énergie fiables et autonomes a conduit à l'adoption des matériaux thermoélectriques dans des applications spécifiques, comme les missions d'exploration spatiale (par exemple, Voyager et Curiosité), bien que les solutions énergétiques classiques restent plus performantes. Toutefois, l'intérêt pour la thermoélectricité s'est renouvelé dans les années 1990, stimulé par l'émergence de nouvelles approches, notamment l'ingénierie des structures à l'échelle nanométrique [19]. La recherche croissante de solutions énergétiques alternatives à l'échelle mondiale a stimulé l'intérêt pour les applications commerciales et le développement de matériaux thermoélectriques à la fois économiques et écologique.

I.2 Les effets thermoélectriques :

I.2.1 Historique :

Au nombre de trois, sont des phénomènes physiques qui caractérisent dans certains matériaux, permettant la conversion réversible et directe de l'énergie thermique en énergie électrique. Ces effets jouent un rôle clé dans diverses applications technologiques. Bien que leur découverte remonte au XIXe siècle, des observations préliminaires avaient été faites dès 1794 par

Alessandro Volta, qui avait observé l'apparition de forces électriques lorsqu'une différence de température était appliquée [20,21].

C'est toutefois le physicien Thomas Johann Seebeck qui a découvert le premier phénomène thermoélectrique en observant l'apparition d'une différence de potentiel électrique dans un circuit fermé constitué de deux conducteurs différents soumis à des températures distinctes. Par la suite, Jean-Charles Athanase Peltier a mis en évidence l'absorption ou la production de chaleur lorsqu'un courant électrique traverse l'interface entre deux conducteurs distincts. Enfin, William Thomson, également connu sous le nom de Lord Kelvin, a décrit un troisième phénomène thermoélectrique et a établi les relations entre les différents effets. Ces phénomènes ont d'abord été observés dans les conducteurs métalliques, avant d'être identifiés également dans les semi-conducteurs [22].

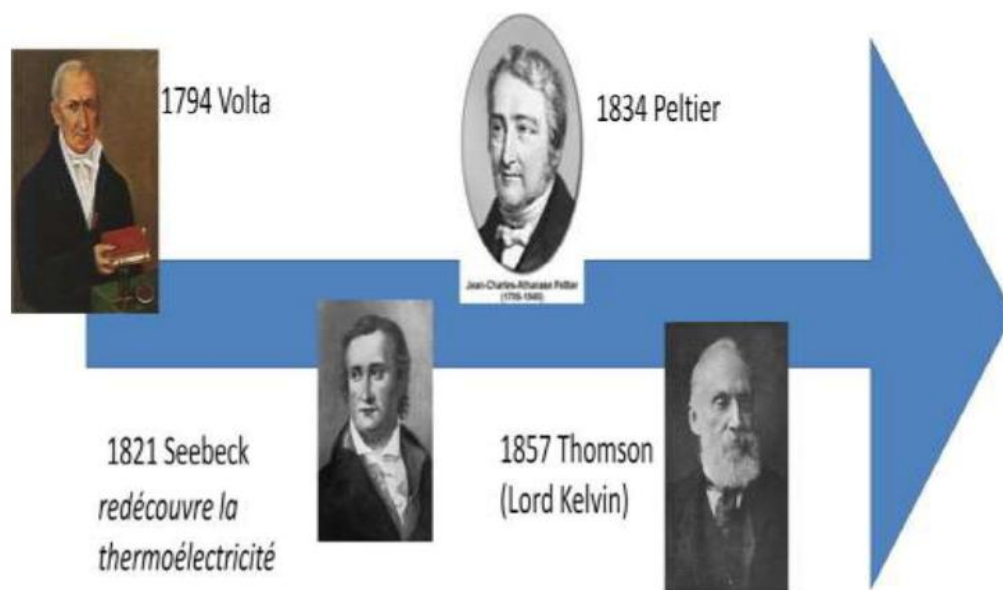


Figure 1 Chronologie des figures importantes de la thermoélectricité

I.2.2 L'effet de Seebeck :

L'effet Seebeck a été découvert en 1821 par Thomas Johann Seebeck, qui observa une différence de potentiel lorsque deux conducteurs de nature différente sont soumis à un gradient de température [23,24].

La différence de température entre les deux extrémités du matériau induit un gradient thermique interne, provoquant la diffusion des porteurs de charge de la zone chaude vers la zone froide : ce mouvement crée une différence de potentiel (ΔV) entre les extrémités qui dépend des propriétés du matériau et est proportionnelle à la différence de température ($\Delta T = T_1 - T_2$). Cette influence des propriétés est quantifiée par le coefficient Seebeck noté S ou α , généralement mesuré en unités de VK^{-1} et la relation donnée par l'équation (I.1).

$$S_{AB} = S_A - S_B = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (I.1)$$

Avec : S_{AB} : coefficient Seebeck du couple de matériau (VK^{-1}).

ΔV : différence de potentiel mesurée (V).

ΔT : différence de température appliquée (K).

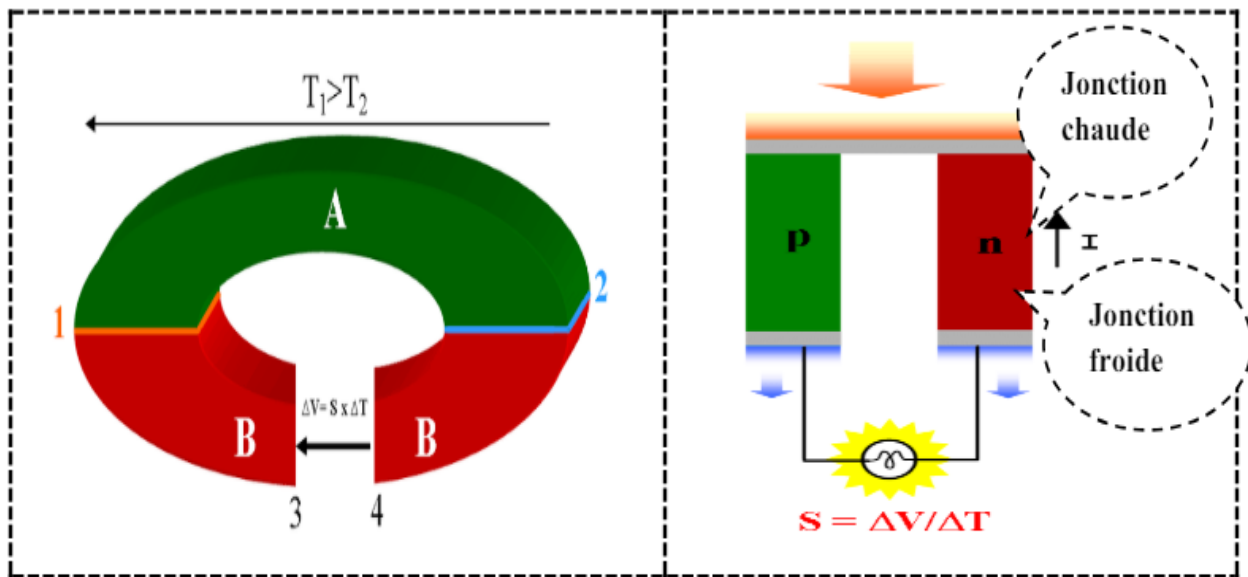


Figure 2 Schéma descriptif de l'effet Seebeck

Le coefficient de Seebeck, qui peut être soit positif soit négatif, dépend du type de porteurs de charge majoritaires présents dans un matériau. Lorsque $S < 0$, cela signifie que les électrons, porteurs de charge négatifs, dominent, ce qui caractérise un matériau de type n. En revanche, lorsque $S > 0$, ce sont les trous, porteurs de charge positifs, qui prédominent, définissant ainsi un matériau de type p [25].

Cet effet thermoélectrique joue un rôle clé dans diverses applications, notamment dans les thermocouples, où il permet de mesurer la température en générant une différence de potentiel proportionnelle au gradient thermique entre deux matériaux de coefficients Seebeck différents. En outre, cet effet est exploité dans les systèmes de génération d'électricité thermoélectriques, où les variations de température sont converties directement en énergie électrique, offrant ainsi des solutions innovantes pour récupérer de la chaleur résiduelle ou produire de l'énergie dans des environnements difficiles.

I.2.3 L'effet de Peltier :

Le deuxième effet thermoélectrique, connu sous le nom d'effet Peltier, a été découvert par Jean-Charles Peltier en 1834. Ce phénomène se manifeste lorsqu'un courant électrique circule à travers un circuit formé de deux conducteurs distincts connectés par des jonctions [26]. Lorsque le courant électrique traverse un circuit constitué de deux conducteurs différents reliés par des jonctions, cela entraîne un transfert de chaleur. Une jonction se refroidit tandis que l'autre se réchauffe, et le sens de ce transfert thermique dépend de la direction du courant, permettant ainsi d'inverser le phénomène. Le coefficient Peltier, noté Π_{AB} , est défini comme le rapport entre la chaleur Q absorbée ou dégagée à la jonction des matériaux A et B et le courant électrique I traversant cette jonction. Cette relation peut être formulée par l'équation suivante [27] :

$$\Pi_{AB} = \frac{dQ}{dI} = \pi_A - \pi_B \quad (\text{I.2})$$

Avec : Π_{AB} : coefficient Peltier du couple

Q : chaleur mesurée

I : courant électrique imposé

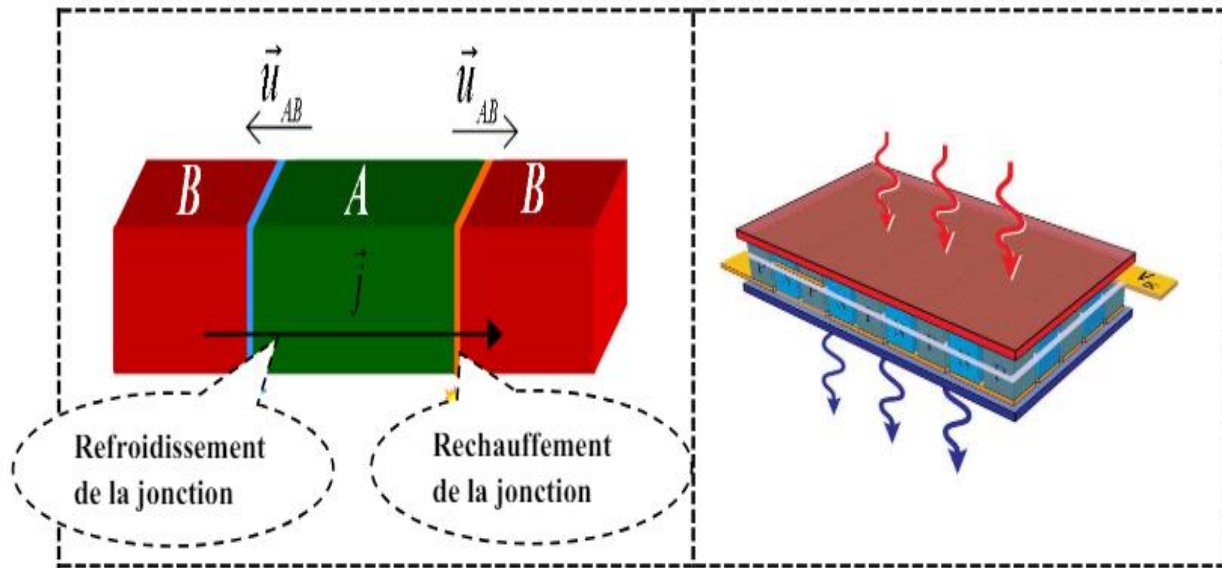


Figure 3 Schéma descriptif de l'effet Peltier

L'effet Peltier est lié au transfert d'entropie des porteurs de charge (électrons ou trous) dans un matériau. Lorsque les porteurs traversent une jonction A, leur entropie augmente, entraînant l'absorption de chaleur à cette jonction. À l'inverse, en traversant une jonction B, leur entropie diminue, ce qui libère de la chaleur. Cet effet est utilisé dans des dispositifs thermoélectriques pour générer du refroidissement ou du chauffage local, en modulant le courant électrique traversant les jonctions [28].

I.2.4 L'effet de Thomson :

L'effet Thomson est un phénomène thermoélectrique découvert par William Thomson en 1851. Il décrit la quantité de chaleur absorbée ou libérée par unité de temps lorsqu'un courant électrique (I) traverse une zone d'un matériau présentant un gradient de température [29].

Le flux de chaleur émis ou absorbé par unité de volume peut être quantifié à l'aide de la formule suivante :

$$\Delta Q = \tau \cdot I \cdot \Delta T \quad (\text{I.3})$$

Avec : Le coefficient de Thomson (τ) est défini comme le rapport de la modification réversible du contenu thermique (Q) et du gradient de température (ΔT) par unité de courant électrique (I).

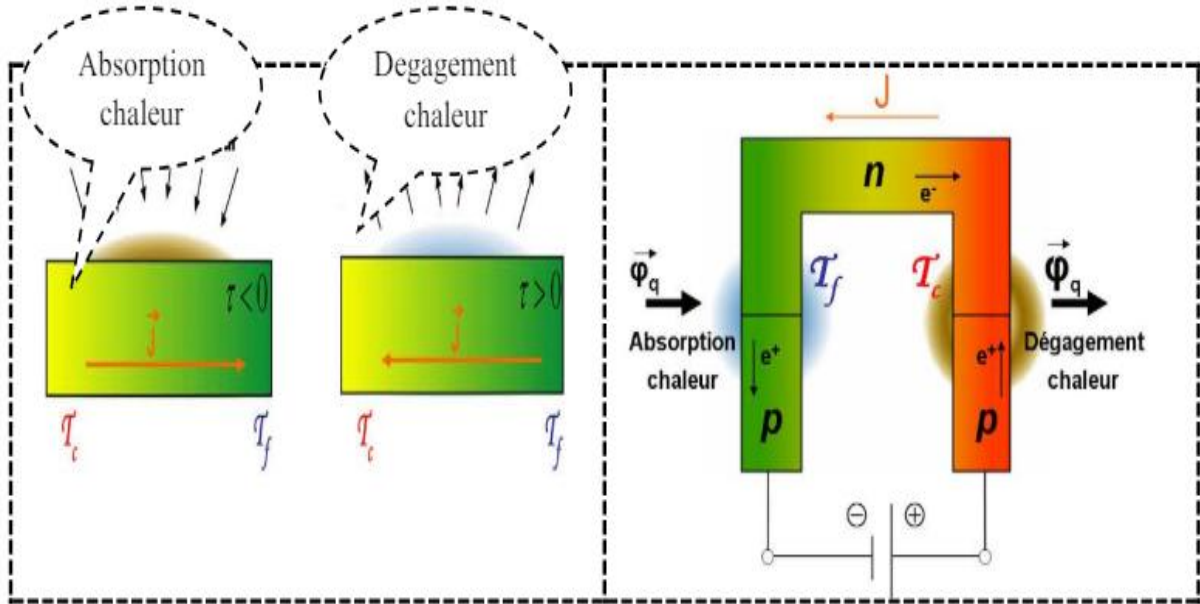


Figure 4 Représentation schématique de l'effet Thomson

L'effet Thomson est utilisé pour améliorer la précision et l'efficacité des systèmes thermoélectriques en prenant en compte les écarts de température importants et en optimisant le fonctionnement des éléments thermoélectriques [30].

I.2.5 Les relations de Kelvin :

Les trois coefficients thermoélectriques mentionnés précédemment, le coefficient de Seebeck (S), le coefficient de Peltier (Π) et le coefficient de Thomson (τ) sont reliés par deux relations fondamentales connues sous le nom de relations de Kelvin [31]. Ces relations expriment la dépendance entre ces coefficients dans le contexte des phénomènes thermoélectriques. Voici les détails des relations :

$$\tau = T \cdot \frac{dS}{dT} \quad (I.4)$$

$$\Pi = T \cdot S \quad (I.5)$$

I.3 Le facteur de mérite ZT :

L'évaluation des performances des matériaux thermoélectriques est effectivement liée à un paramètre adimensionnel appelé facteur de mérite, souvent noté ZT. Et c'est en se basant sur ces trois propriétés de transport qu'au milieu du XXème siècle, A. Ioffe, physicien russe, introduisit la notion de « paramètre de qualité thermoélectrique » connu aujourd'hui comme le « facteur de mérite thermoélectrique » ZT, une grandeur sans dimension définie par la relation suivante [32,33] :

$$ZT = \frac{\sigma \times S^2}{\kappa} T \tag{I.6}$$

Où σ , S, κ et T représentent respectivement la conductivité électrique du matériau (S/m), le coefficient de Seebeck ($\mu\text{V/K}$), la conductivité thermique (W/m. K) et la température absolue (K).

Le produit σS^2 est appelé facteur de puissance.

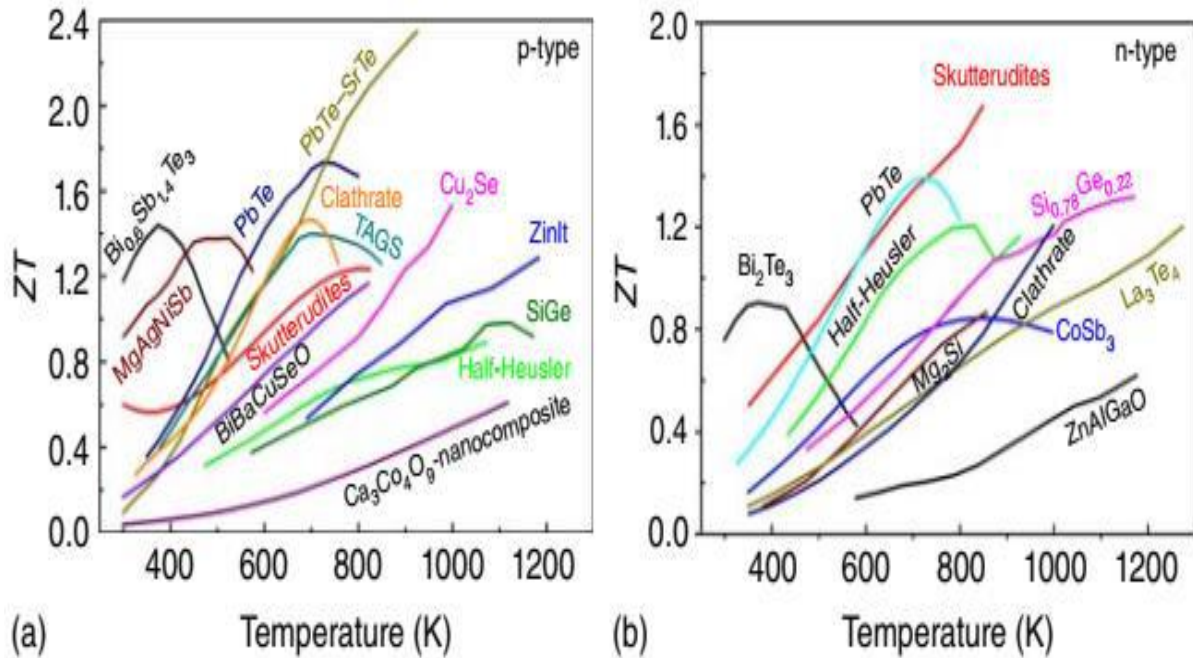


Figure 5 facteur de mérite en fonction de la température pour les principaux matériaux thermoélectriques

Pour que les systèmes thermoélectriques soient compétitifs avec les technologies classiques, il est crucial d'atteindre un facteur de mérite ZT compris entre 0,9 et 2. Cela implique d'optimiser des matériaux, en augmentant le coefficient Seebeck et la conductivité électrique tout en réduisant la conductivité thermique [34]. Cette optimisation permet d'améliorer l'efficacité thermoélectrique en maximisant le facteur ZT . La figure I-4 illustre les variations de ce facteur en fonction de la température pour divers matériaux thermoélectriques, mettant en évidence leurs performances relatives sur des plages de température spécifiques [34,35].

I.4 Propriétés de transport :

Les propriétés de transport des matériaux décrivent le déplacement des particules, comme les électrons, ions, et phonons, au sein du matériau. Ces propriétés incluent la conductivité électrique (la capacité du matériau à transporter un courant électrique), la conductivité thermique (sa capacité à transférer la chaleur), et le coefficient de Seebeck (qui quantifie la tension générée par une différence de température). Les paramètres σ , S , et κ doivent être reliés à des propriétés fondamentales telles que la concentration de porteurs de charge, leur masse effective, et le temps de relaxation des phonons. Ces propriétés sont cruciales pour évaluer le comportement des matériaux dans des systèmes où le transfert d'énergie, thermique ou électrique, est central, comme dans les technologies des semi-conducteurs, les dispositifs thermoélectriques, et les applications mécaniques [36].

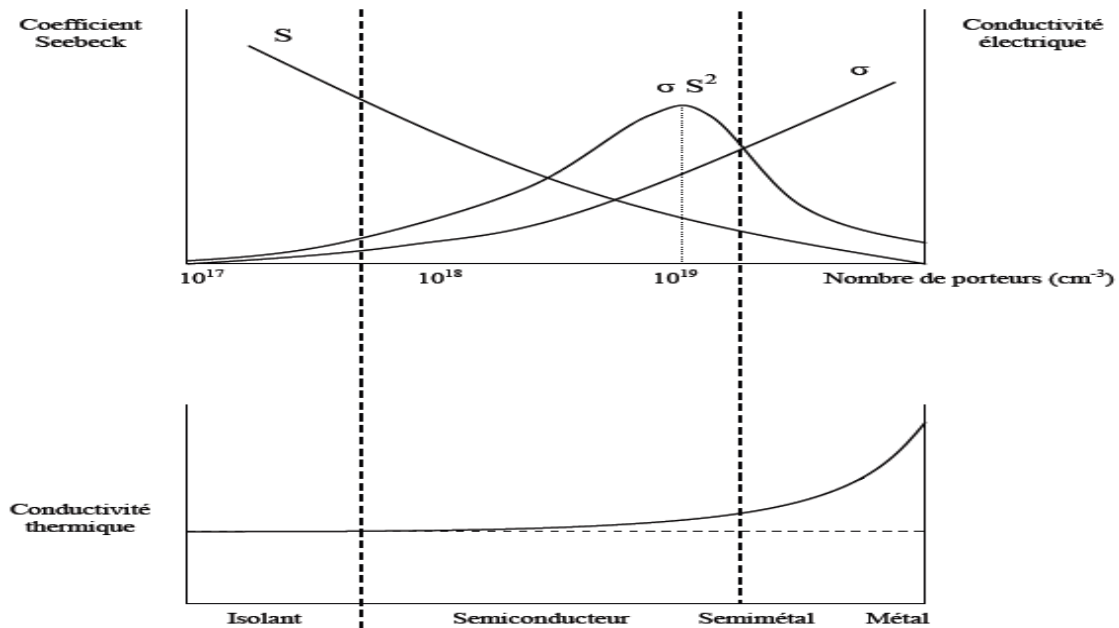


Figure 6 L'évolution du coefficient de Seebeck, de la conductivité électrique et de la conductivité thermique en fonction de la concentration des porteurs de charge.

La figure I-6 illustre l'évolution des propriétés de transport, telles que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et thermique, en fonction de la concentration des porteurs de charge pour différents matériaux : isolants, semi-conducteurs, semi-métaux et métaux. Les isolants présentent un coefficient de Seebeck très faible et une conductivité électrique proche de zéro, limitant leur utilisation dans des applications thermoélectriques. En revanche, les semi-conducteurs montrent une variation significative du coefficient de Seebeck, souvent élevée à des concentrations modérées de porteurs de charge, avec une conductivité électrique qui augmente et une conductivité thermique généralement plus faible, ce qui les rend attrayants pour ces applications. Les semi-métaux possèdent des caractéristiques intermédiaires, tandis que les métaux, bien qu'ayant une conductivité électrique élevée, affichent un coefficient faible et une conductivité thermique élevée, limitant ainsi leur efficacité thermoélectrique. L'interaction entre ces propriétés est cruciale pour optimiser les performances thermoélectriques et évaluer l'adéquation de chaque type de matériau pour des applications spécifiques [37].

I.4.1 coefficient Seebeck S :

Dans les semi-conducteurs, le coefficient de Seebeck (S) représente la tension générée dans un matériau en réponse à un gradient thermique, par rapport à la différence de température appliquée. Ce coefficient est typiquement de l'ordre de quelques centaines de $\mu\text{V/K}$ pour ces matériaux. Dans le cas des semi-conducteurs dégénérés, il peut être exprimé à l'aide du modèle de Boltzmann par l'équation suivante [38] :

$$S = \frac{8\pi^2 K_B}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (\text{I.7})$$

Où K_B , la constante de Boltzmann ; e, la charge élémentaire ; h, la constante de Planck ; T, la température ; m^* , la masse effective de la charge et n, la concentration de porteurs.

On peut ainsi constater que le coefficient est proportionnel à la masse effective m^* , à la température T, et inversement proportionnel à la concentration en porteur de charge n (en accord avec la Figure I.6). Ainsi, un important coefficient Seebeck passe par :

- Une importante masse effective m^* .
- Une faible concentration en porteur de charge, contrairement à la conductivité électrique.

I.4.2 La conductivité électrique σ :

L'équation suivante définit la conductivité électrique, σ , d'un semi-conducteur [39] :

$$\sigma = ne\mu = ne^2 \frac{\tau}{m^*} \quad (\text{I.8})$$

Où n est la concentration en porteur de charge (cm^{-3}), μ leur mobilité ($\text{cm}^2/\text{V.s}$), e la charge élémentaire de l'électron (C), le temps de relaxation des électrons (s) et m^* la masse effective.

Il existe deux approches principales pour améliorer la conductivité électrique : l'une consiste à augmenter la concentration des porteurs de charge, par exemple en réduisant la largeur de la bande interdite, tandis que l'autre cherche à augmenter leur mobilité. Cependant, ces approches entrent souvent en contradiction avec l'optimisation du coefficient de Seebeck. Comme nous pouvons le

déduire de l'équation I.8, la conductivité électrique dépend principalement du temps de relaxation des électrons.

I.4.3 La conductivité thermique κ :

La conductivité thermique d'un matériau correspond à sa capacité à transmettre la chaleur lorsqu'il est soumis à un gradient de température. Ce transfert s'opère grâce à deux mécanismes principaux : la conductivité thermique électronique, qui résulte du mouvement des charges électriques, et la conductivité thermique du réseau, liée aux vibrations du réseau cristallin, également appelées phonons. La conductivité thermique totale κ est ainsi la somme de ces deux contributions [40] :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_L \tag{I.9}$$

Avec κ_e et κ_L respectivement les conductivités thermiques électronique et de réseau

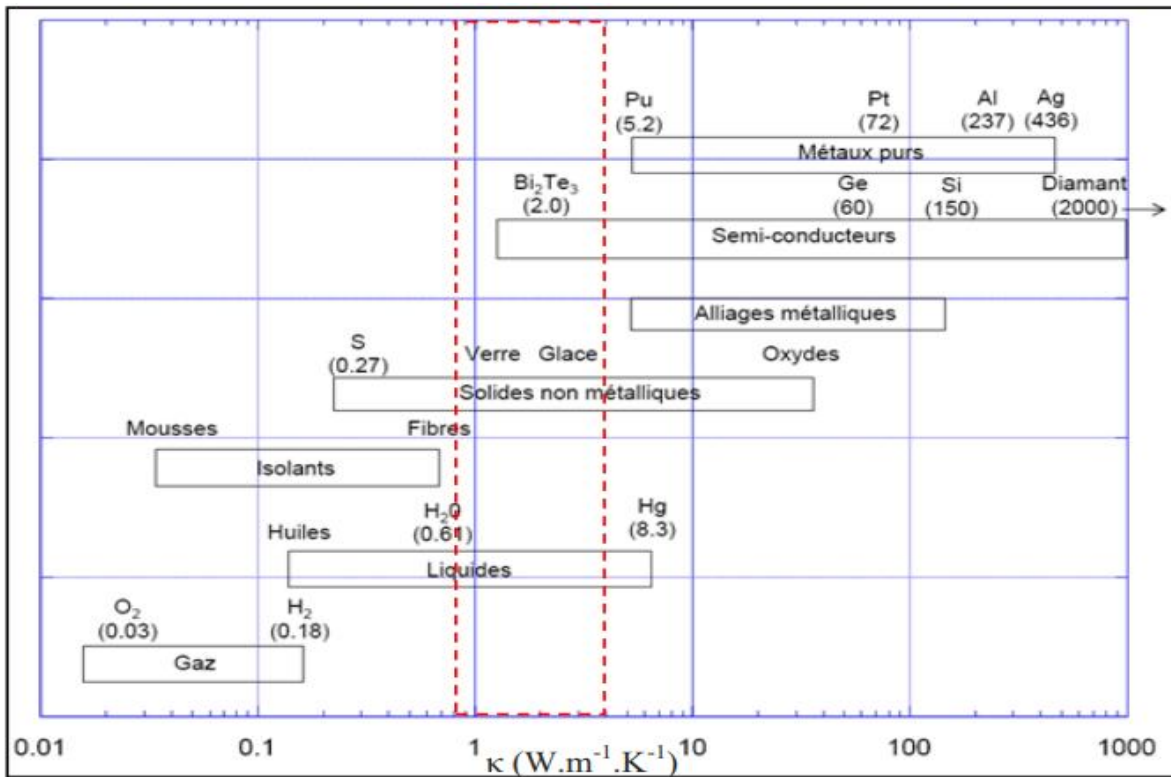


Figure 7 Ordres de grandeur de la conductivité thermique selon les différentes catégories des éléments

I.4.3.1 La conductivité thermique électronique κ_e :

La conductivité thermique électronique est proportionnelle à la conductivité électrique, selon la loi de Wiedemann-Franz [41].

$$\kappa_e = L_0 \sigma T = ne\mu L_0 T \tag{I.10}$$

Où σ est la conductivité électrique (S/m), L_0 le nombre de Lorentz (V^2/K^2) et T la température, (K). Le nombre de Lorentz est une constante définie par :

$$L_0 = \frac{\pi^2 K_B^2}{3e^2} \approx 2.45 \times 10^{-8} V^2/K^2 \tag{I.11}$$

Cette équation illustre la dépendance de la conductivité thermique électronique à la concentration des porteurs de charge. À mesure que la concentration de porteurs varie, la conductivité thermique ainsi que la conductivité électrique augmentent ou diminuent simultanément. Cependant, ces deux grandeurs ont un effet opposé sur le facteur de mérite thermodynamique, ZT . Par conséquent, il est difficile de réduire la conductivité thermique électronique sans affecter également la conductivité électrique.

I.4.3.2 La conductivité thermique de réseau κ_L :

La conductivité thermique d'un réseau peut être exprimée à l'aide de l'équation de Boltzmann sous la forme suivante :

$$\kappa_L = \frac{C_v v_s I_{ph}}{3} \tag{I.12}$$

Avec C_v est la chaleur spécifique des phonons (quantité d'énergie thermique stockée par unité de volume), v_s est la vitesse moyenne des phonons (vitesse de propagation des vibrations dans le matériau) et I_{ph} est le libre parcours moyen des phonons (distance moyenne avant qu'un phonon ne soit dispersé) [42].

Cette composante de la conductivité thermique est indépendante de la concentration des porteurs de charge, mais elle est influencée par divers facteurs, notamment la structure cristalline et les paramètres du réseau. Elle pourrait ainsi, en principe, être ajustée sans affecter le facteur de puissance. La majorité du transfert de chaleur est assurée par les phonons acoustiques [43].

I.5 Les matériaux thermoélectriques conventionnels :

Aujourd'hui, avec l'accroissement des champs d'application potentiels des domaines, les matériaux thermoélectriques doivent relever un défi majeur : concevoir des composés plus performants, non toxiques et durables, afin de promouvoir une technologie plus pratique et respectueuse de l'environnement. Une vaste gamme de matériaux thermoélectriques est désormais disponible, certains étant en usage depuis plusieurs décennies, tandis que d'autres sont issus de recherches récentes. Ces matériaux se classent selon divers critères, notamment leur structure cristalline, leur efficacité de conversion, leur coût et leur intervalle de température. Ces matériaux peuvent être classés selon leur gamme de température optimale de fonctionnement [44].

I.5.1 Basses températures (200 – 450 K) :

Aux alentours de la température ambiante, les matériaux à base de tellure de bismuth se distinguent par leur haute efficacité, ce qui les rend particulièrement adaptés aux systèmes de réfrigération ainsi qu'à la génération d'énergie sous de faibles gradients thermiques. Le Bi_2Te_3 est largement reconnu comme l'un des matériaux thermoélectriques les plus performants à basse température. Sa structure cristalline rhomboédrique, appartenant au groupe spatial (R3m), se caractérise par un empilement ordonné de couches atomiques selon le motif : Te(1) -Bi-Te(2) -Bi-Te(1). Ces propriétés confèrent au tellure de bismuth un rôle essentiel dans diverses applications industrielles et commerciales. [45].

La composition chimique de cette phase donne la possibilité d'obtenir des coefficients Seebeck, qui peuvent être négatifs (matériaux du type n) ou positifs (matériaux du type p), en ajustant légèrement la stoechiométrie sans insertion de dopants. Le composé Bi_2Te_3 avec 60 at.% de Te est de type p. Avec l'augmentation de la proportion de Te, le coefficient Seebeck diminue progressivement vers zéro, puis devient négatif aux alentours de 63 % at. de Te. En ce qui concerne la conductivité thermique, celle-ci reste indépendante de la composition. Par conséquent, le facteur de mérite maximal pour Bi_2Te_3 est de 0,86 pour le type n et de 0,75 pour le type p [46].

Ce matériau peut être amélioré par substitution de deux manières :

En remplaçant le tellure par du sélénium, ce qui permet de former des solutions solides de type $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ et en substituant le bismuth par de l'antimoine pour former des solutions solides de type $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$.

Les composés à base de Bi_2Te_3 sont bien adaptés pour des applications de refroidissement dans une gamme de température allant de 200 K à 450 K, mais leurs performances diminuent au-delà de cette gamme [47].

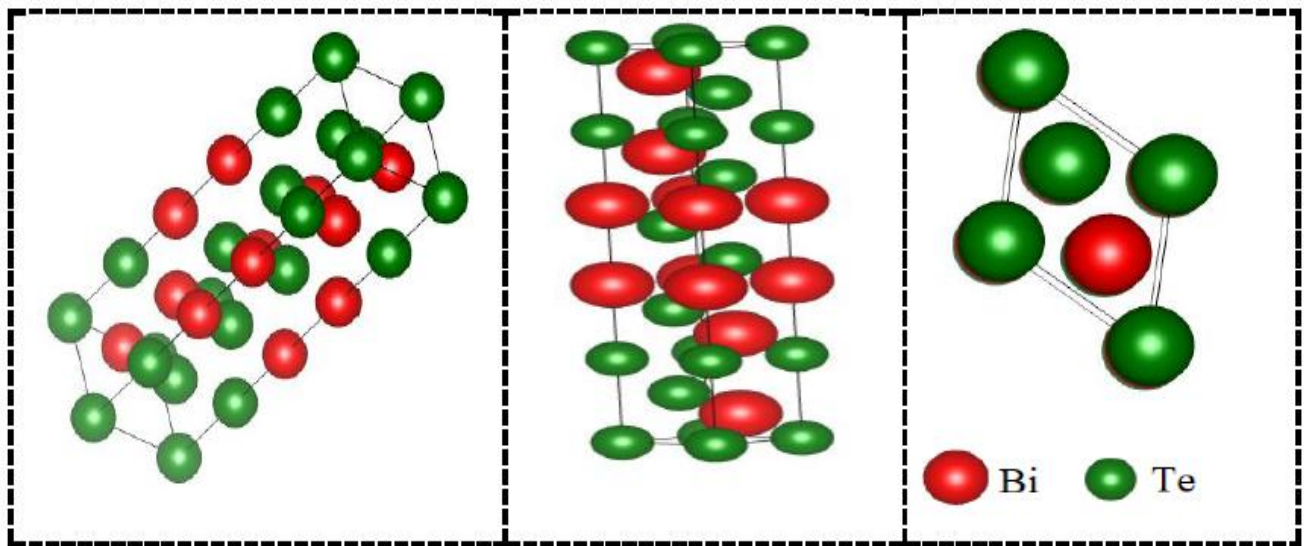


Figure 8 Structure cristalline de Bi_2Te_3

I.5.2 Moyennes températures (450 – 800 K) :

Les alliages de tellure de plomb, considérés comme des semi-conducteurs, servent à la fabrication de modules qui produisent de l'électricité au-delà de 450 K. Ces matériaux sont de formule générale PbTe possèdent une structure cubique ($Fm\bar{3}m$) avec un site en $(0, 0, 0)$ pour le Pb et un site en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour le Te. Ils peuvent être améliorées en formant des solutions solides par substitution partielle du plomb (Pb) par de l'étain (Sn) ou une partie du tellure (Te) par du sélénium (Se) afin d'améliorer les propriétés thermoélectriques et d'obtenir des substances de types p ou n. Des ZT de 1 pour les matériaux de type n et de 1,2 pour ceux de type p entre 700 et 800 K ont été mesurés contre 0,8 pour PbTe [48].

Néanmoins, tout comme l'alliage de Bi-Te, ces substances présentent une grande toxicité. Actuellement, de nombreuses investigations cherchent à remplacer ces alliages par de nouveaux. Depuis longtemps, les composés Mg_2X ($X = Si, Ge$ ou Sn) et leurs solutions solides ont été perçus comme des matériaux thermoélectriques prometteurs pour la gamme de températures de 600 à 850 K [49,50].

On retrouve également dans la même catégorie les composés TAGS (Tellurium-Antimony-Germanium-Silver), qui sont issus de solutions solides issues des alliages $AgSbTe_2$ et $GeTe$. Il présente une structure en forme de rock-salt, similaire à celle du $PbTe$ à des températures hautes. On peut les exprimer par la formule $(AgSbTe_2)_{1-x}(GeTe)_x$, dans laquelle x est de 0,80 et x est de 0,85. Ces dernières ont des valeurs de ZT élevées associées à des caractéristiques optimales pour le transport électrique et thermique. Par ailleurs, ces compositions se distinguent par d'intéressantes caractéristiques mécaniques, un bénéfice pour leur intégration dans des modules thermoélectriques [51].

Dans la même gamme que le matériau $PbTe$, les matériaux $\beta-FeSi_2$, bien que présentant des performances thermiques et électroniques relativement modestes, offrent des avantages significatifs en termes de coût et de stabilité chimique, les rendant particulièrement adaptés à certaines applications spécifiques. Contrairement aux matériaux TAGS, composés d'éléments coûteux tels que le tellure d'argent, le germanium et l'antimoine, le $\beta-FeSi_2$ est constitué d'éléments peu coûteux, ce qui réduit les coûts de production. Par ailleurs, ce matériau présente une excellente stabilité à haute température, résistant efficacement aux phénomènes de dégradation tels que la corrosion, la sublimation et la diffusion. Cette combinaison de stabilité thermique et chimique confère au $\beta-FeSi_2$ un potentiel notable pour des applications en environnement contraignant, où la durabilité et la fiabilité à long terme sont primordiales [52].

I.5.3 Hautes températures (1000 – 1300 K) :

Les alliages de silicium-germanium (Si-Ge) sont des matériaux thermoélectriques performants capables de fonctionner jusqu'à des températures de 1300 K sans subir de dégradation notable. Deux semi-conducteurs, le silicium et le germanium, se distinguent par leurs caractéristiques électriques remarquables et une conductivité thermique importante, ce qui les rend particulièrement appropriés aux générateurs thermoélectriques à radio-isotope utilisés dans

l'exploration spatiale. Afin d'améliorer leurs performances, il est possible de réduire la conductivité thermique de ces alliages en formant une solution solide de type $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ et la composition $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ présente la réduction la plus significative de la conductivité thermique. Cette composition est le meilleur compromis entre performances TE et coût [53].

Par ailleurs, le dopage au bore et au phosphore permet d'obtenir des matériaux de type p et n, respectivement. Les formulations thermoélectriques les plus prometteuses ont été observées dans les matériaux de type n à base de Si-Ge nanostructurés, atteignant un facteur de mérite (ZT) de 1,3 à une température de 1173 K. De même, un ZT de 0,95 à 1173 K a été rapporté pour des matériaux $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ nano-structurés de type p [54].

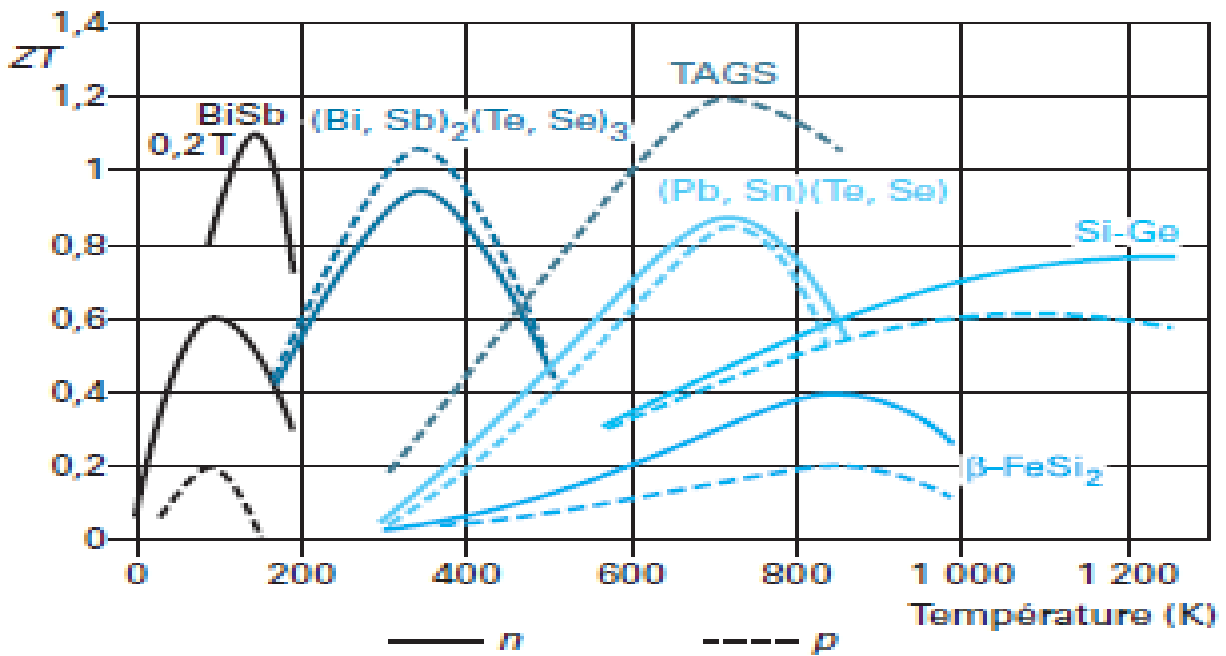


Figure 9 Le facteur de mérite ZT évolue en fonction de la température pour les matériaux thermoélectriques classiques.

La figure 1.9 représente le facteur de mérite pour différents matériaux thermoélectriques selon leur température d'utilisation (zone chaude). Une première classe, composée de matériaux basés sur le bismuth et l'antimoine, convient aux températures similaires à celles de l'ambiante. Les alliages de tellure sont plus adaptés aux températures moyennes, tandis que pour des températures autour de 800 °C, les alliages de silicium-germanium (Si-Ge) se présentent comme les candidats les plus appropriés.

I.6 Les nouveaux matériaux :

Ces dernières années, la thermoélectricité suscite un intérêt croissant, principalement en raison des enjeux environnementaux et énergétiques auxquels notre planète est confrontée. Dans ce cadre, l'identification de nouveaux composés, caractérisés par une faible toxicité, un coût réduit et de meilleures performances, est devenue impérative, en particulier avec l'essor des recherches sur les énergies renouvelables. Parallèlement, l'émergence de concepts novateurs tels que la basse dimensionnalité et le PGEC (Phonon Glass and Electron-Crystal) a permis l'identification d'un grand nombre de matériaux prometteurs. Au cours des années récentes, un développement substantiel de nouveaux matériaux a été observé, orienté vers les différentes gammes de température ; toutefois, c'est la gamme de températures intermédiaires qui a enregistré le plus grand nombre d'innovations. Dans ce sens plusieurs familles de matériaux TE sont identifiées et étudiées [55] :

I.6.1 Les Half-Heusler :

Les composés de type Half-Heusler, qui se distinguent par une formule globale XYZ dans laquelle X et Y symbolisent des métaux de transition tandis que Z est un métalloïde ou un métal, présentent une structure cristalline cubique à face centrée. La particularité de ces composés réside dans le fait que la substitution de certains atomes Y, par rapport aux phases d'Heusler traditionnelles (XY_2Z), engendre la formation d'un réseau ordonné de lacunes. Cette configuration unique confère aux matériaux des propriétés semi-conductrices, et dans certains cas, semi-métalliques.

En conséquence, les composés Half-Heusler se caractérisent par leurs facteurs de puissance (PF) relativement élevés, tant pour les conducteurs de type n que pour ceux de type p. Cette caractéristique est cruciale pour les applications thermoélectriques, où l'efficacité de la transformation d'énergie thermique en énergie électrique est essentielle. De plus, la flexibilité dans les substitutions et le dopage des éléments permet d'ajuster de manière précise les caractéristiques de transport, ainsi que le type de conduction électrique, offrant ainsi des opportunités pour l'optimisation des performances des composants. Toutefois, un défi majeur réside dans la structure cristalline relativement simple de ces matériaux. En raison de cette simplicité, ils présentent des conductivités thermiques élevées, ce qui constitue une limitation significative pour leurs

performances thermoélectriques. En effet, les valeurs de ZT , un indicateur clé de l'efficacité thermoélectrique, demeurent généralement autour de 0,7 dans la plage de température de 700 à 800 K. Cette situation rend difficile l'atteinte de performances thermiques supérieures à l'unité, un objectif essentiel pour le développement de dispositifs thermoélectriques efficaces [56,57,58].

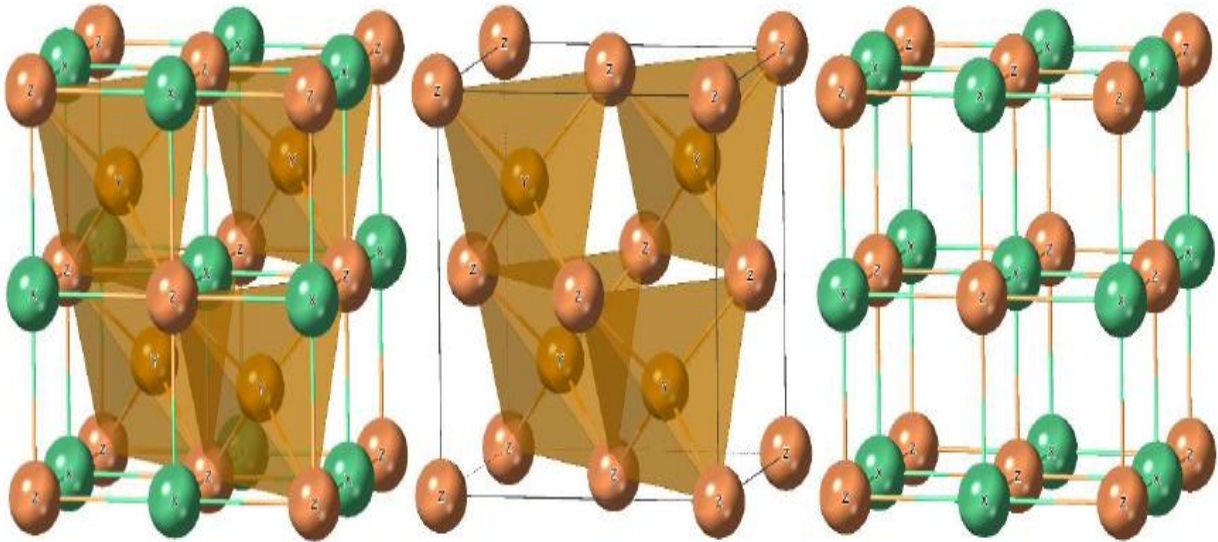


Figure 10 : Structure cristalline des alliages Half-Heusler.

I.6.2 Les Skutterudites :

Les Skutterudites sont parmi les matériaux les plus prometteurs pour des applications à température intermédiaire, typiquement dans la plage de 600 à 900 K. Ces matériaux se caractérisent par leur formule binaire générale MX_3 , où M représente un métal de transition tel que le cobalt (Co), le rhodium (Rh) ou l'iridium (Ir), et X est un atome du groupe V, connu sous le nom de pnictogène (phosphore (P), arsenic (As) ou antimoine (Sb)).

Les Skutterudites offrent de nombreuses possibilités de substitution, tant au niveau des sites métalliques que des sites de pnictogènes, leur conférant une grande diversité de propriétés physiques. En plus de leur performance en thermoélectricité, ces matériaux se distinguent également par des propriétés remarquables en magnétisme et en Supraconductivité.

Ces composés se décrivent généralement par la formule M_4X_{12} , où X représente une lacune structurelle. Ces lacunes peuvent être remplies par des atomes tels que des métaux alcalins, des alcalino-terreux ou des éléments des terres rares, permettant ainsi d'ajuster leurs propriétés fonctionnelles.

Parmi les composés de cette famille, $CoSb_3$ et ses dérivés se distinguent par leurs performances thermoélectriques exceptionnelles, avec des valeurs de facteur ZT proches de l'unité à 773 K. Ces matériaux font actuellement l'objet de recherches approfondies par la NASA en vue de leur utilisation dans des générateurs thermoélectriques à radio-isotope (RTG), soulignant leur potentiel pour des applications avancées de transformation d'énergie [59,60,61].

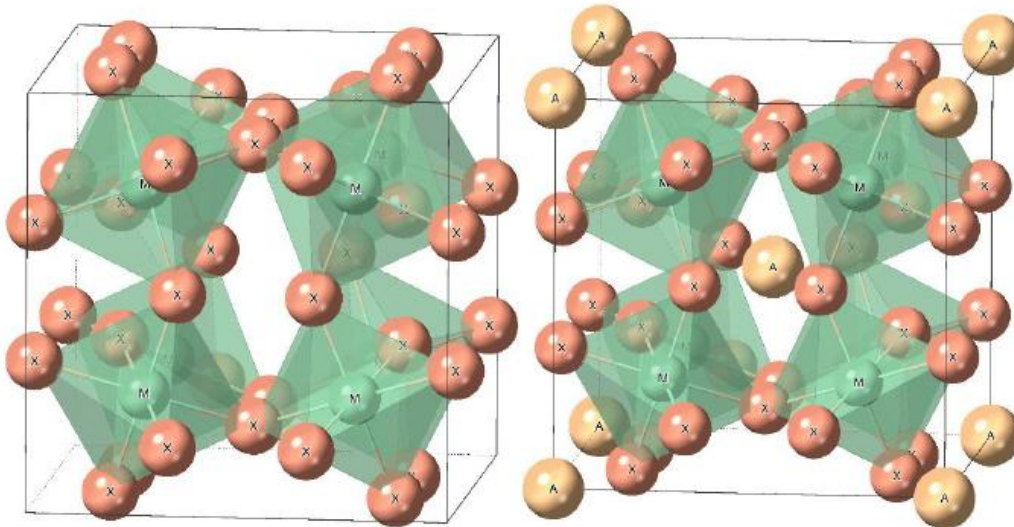


Figure 11 : Structure cristalline de la Skutterudite binaire MX_3

I.6.3 Les Clathrates :

Les Clathrates sont des matériaux aux structures ouvertes constituées de tétraèdres formés de métalloïdes tels que le carbone (C), le silicium (Si), le germanium (Ge) ou l'étain (Sn). Ces tétraèdres créent des cages capables d'accueillir des atomes électropositifs, notamment des métaux alcalins, alcalino-terreux ou des terres rares divalentes. On distingue principalement deux types : les Clathres de type I, décrits par la formule générale $X_2Y_6E_{46}$, et ceux de type II, composés de cages polyédriques E_{20} et E_{28} . Ces structures particulières réduisent efficacement la conductivité thermique grâce à l'interaction des phonons avec les atomes encapsulés dans les cages, ce qui leur confère des propriétés prometteuses pour des applications thermoélectriques. Dans ces structures,

les atomes encapsulés jouent un rôle clé dans la réduction de la conductivité thermique en dispersant les phonons, un effet renforcé par la configuration ouverte des polyèdres. Les propriétés électroniques de ces composés peuvent être optimisées en remplaçant le métalloïde par des métaux tels que le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le palladium (Pd), l'argent (Ag), le cadmium (Cd), le platine (Pt), l'or (Au), l'aluminium (Al), le gallium (Ga) ou l'indium (In). Ces ajustements permettent d'atteindre des performances remarquables à haute température, avec des facteurs de mérite ZT culminant à 1,2 pour les alliages de type n à 1000 K, et à 0,61 pour les alliages de type p à 760 K. Par ailleurs, certains Clathrates possèdent une « structure cage » dérivée du composé binaire A_8X_{46} , où le réseau d'atomes X, composé de silicium, de germanium ou de GaGe, peut accueillir des atomes lourds A, comme des terres rares ou des alcalino-terreux. Cette structure cristalline, marquée par un fort désordre atomique, diminue fortement la conductivité thermique, augmentant ainsi le facteur ZT, qui atteint des valeurs proches de l'unité aux alentours de 500 °C [62,63,64].

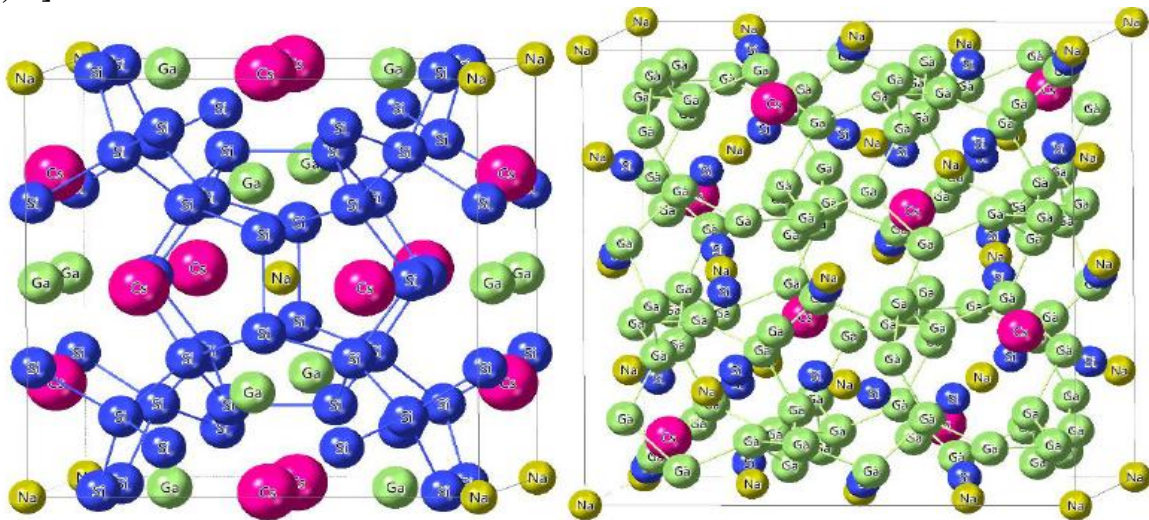


Figure 12 Représentation de la structure cristalline des Clathrates

I.6.4 phases Zintl :

Les phases de Zintl, décrites par la formule générale $A_{14}MPn_{11}$ (où A est un élément divalent, M un métal de transition, et Pn un pnictogène), telles que $Yb_{14}MnSb_{11}$, se distinguent comme des candidats prometteurs pour des applications à des températures dépassant 1000 K. Leur structure cristalline complexe favorise une faible conductivité thermique tout en permettant des ajustements de composition chimique [65,66]. Grâce à des facteurs de mérite thermoélectriques

(ZT) supérieurs à 1, ces composés constituent une alternative envisageable aux alliages Si-Ge dans les générateurs thermoélectriques, bien que leur coût, notamment lié à l'ytterbium (Yb), reste un frein majeur. Plus récemment, un nouveau membre de la famille Zintl, $Mg_3(Sb,Bi)_2$, a démontré un ZT remarquable de 1,51 à 716 K. Cette performance est attribuée à un réseau de conduction électronique isotrope et au désordre Sb/Bi, qui réduit efficacement la conductivité thermique des phonons sans compromettre le transport électronique [67,68].

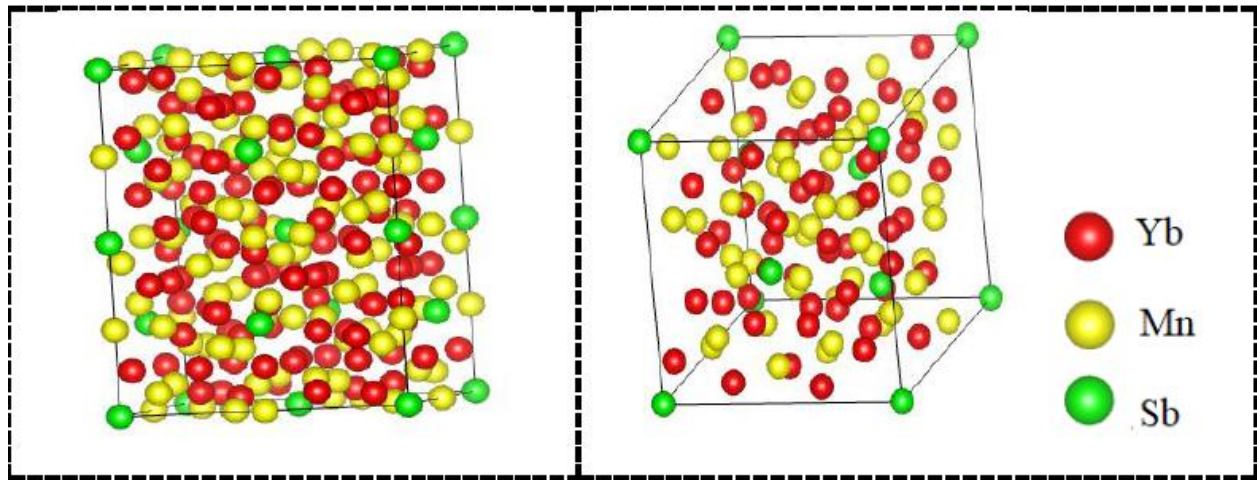


Figure 13 Structure cristalline des phase Zintl

I.6.5 Les Oxydes :

Les composants d'oxydes se distinguent par leur remarquable stabilité thermique et chimique à haute température. Bien qu'ils présentent une faible conductivité thermique, ils n'ont pas été initialement envisagés comme candidats pour des applications thermoélectriques, en raison de leur conductivité électrique limitée. Cependant, la découverte d'oxydes tels que le $NaCo_2O_4$, qui possèdent des propriétés thermoélectriques prometteuses, a suscité un nouvel intérêt.

Les oxydes étudiés pour ces applications comprennent à la fois des composés à bande étroite, tels que $NaxCoO_2$, $BiCuSeO$, $Ca_3Co_4O_9$, $CaMnO_3$ et $SrTiO_3$, et des composés à large bande, comme ceux à base de ZnO , SnO_2 et In_2O_3 . Les propriétés électroniques de ces matériaux peuvent être modifiées pour passer d'un comportement isolant à un comportement métallique, grâce à des manipulations de leur composition chimique par le dopage et de modifications de leur structure

crystalline [69]. Les recherches actuelles se concentrent sur les oxydes multicouches à base de cobalt, tels que $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ et $\text{BiSr}_3\text{Co}_2\text{O}_x$, qui présentent des structures en couches mal ajustées. Par exemple, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ possède une structure en couches relativement simple, alternant entre des couches de CoO_2 et des atomes de sodium désordonnés. Dans cette configuration, les couches de CoO_2 fonctionnent comme de bons conducteurs d'électrons, tandis que la couche de sodium perturbe le transport des phonons à travers la matrice [70].

I.7 Du matériau au dispositif thermoélectrique :

I.7.1 Le couple thermoélectrique :

Les récents développements dans les études théoriques et expérimentales sur les propriétés thermoélectriques des matériaux offrent de nouvelles opportunités pour une large gamme d'applications. La plupart comportent de nombreux couples thermoélectriques composés de matériaux de type n (électrons comme porteurs de charge) et de type p (trous comme porteurs de charge), connectés thermiquement en parallèle et électriquement en série pour une efficacité optimale. L'électrode supérieure, généralement appelée liaison thermoélectrique, relie les matériaux de type n et de type p. Lorsqu'un gradient de température est appliqué, les porteurs de charge mobiles se diffusent dans le sens de ce gradient, produisant un courant électrique pour la génération d'énergie ou, dans l'autre sens, pour un refroidissement réversible. Cette configuration permet d'exploiter efficacement les propriétés de conversion thermique pour des usages variés, de l'énergie renouvelable au refroidissement portable et à la récupération de chaleur dans les processus industriels [71,72].

Le principe de fonctionnement d'un générateur thermoélectrique est illustré à la figure I.12.a. Lorsqu'un gradient de température est appliqué au dispositif, les porteurs de charge se déplacent du côté chaud vers le côté froid, générant ainsi une tension électrique (ou un courant) par effet Seebeck.

La configuration pour la réfrigération est présentée à la figure I.12.b. Lorsqu'un courant électrique est appliqué par le générateur, il crée un gradient de température par l'effet Peltier. Le côté froid du module absorbe la chaleur, qui est ensuite rejetée dans le milieu extérieur par la face

chaude. Dans cette configuration, le flux de chaleur s'oppose à celui de la conduction thermique [73].

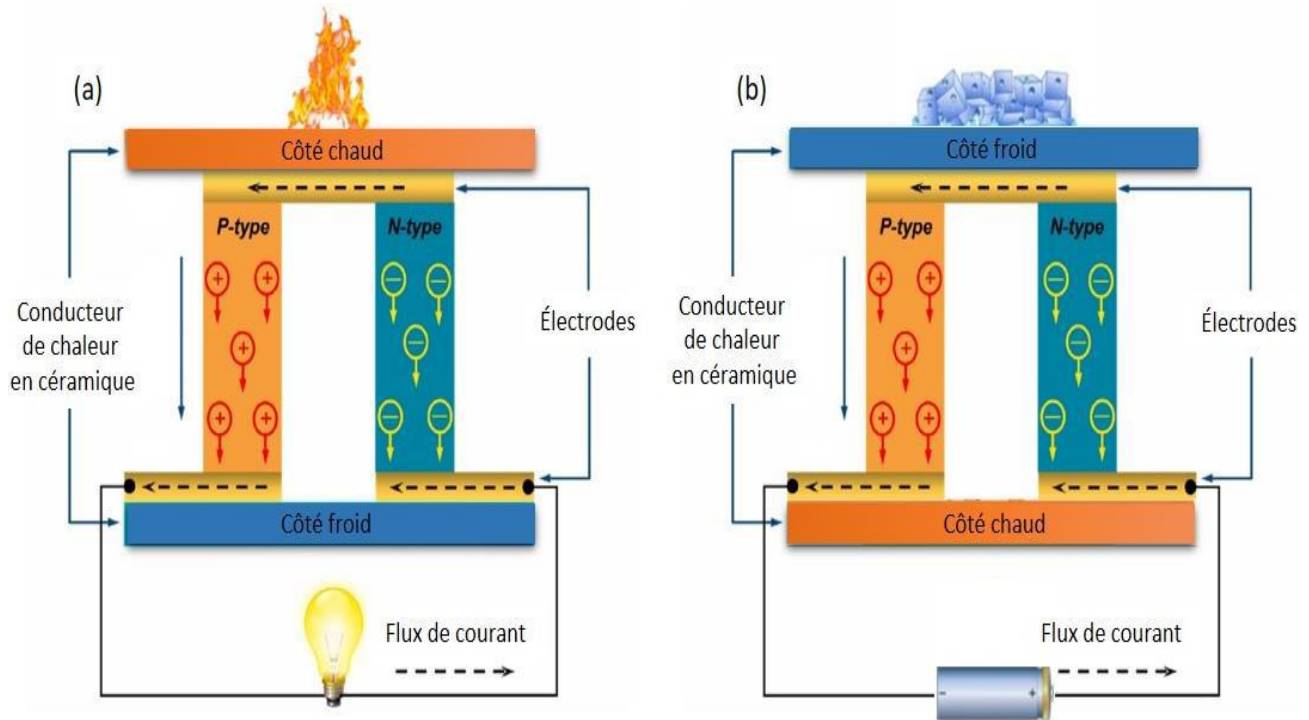


Figure 14 Schémas d'un thermocouple génération d'électricité (a) et réfrigération thermoélectrique (b)

I.7.2 Le module thermoélectrique :

Pour les applications actuelles, un seul couple thermoélectrique n'offre généralement pas une performance de conversion suffisante. Ainsi, il est nécessaire de combiner plusieurs couples de semi-conducteurs de type p et n dans un ensemble, appelé module, pour atteindre des niveaux de performance adéquats. Ces couples sont disposés entre deux plaques de céramique, qui sont électriquement isolantes mais thermiquement conductrices (voir Figure 15). En mode de génération, une différence de température appliquée aux interfaces produit un courant électrique. En mode de réfrigération, le passage du courant à travers le module provoque une absorption de chaleur d'un côté et une dissipation de l'autre, assurant ainsi la fonction de refroidissement [74].

Bien que leurs performances soient encore perfectibles, les modules thermoélectriques trouvent déjà leur place dans divers équipements grâce à leurs nombreux atouts par rapport aux technologies conventionnelles. Leur fonctionnement silencieux, leur faible encombrement, et l'absence de pièces mobiles, qui supprime les vibrations et réduit les besoins en maintenance, en font une option attrayante. Actuellement, ces modules sont largement utilisés pour le refroidissement par effet Peltier. Cependant, leur utilisation pour la conversion de chaleur à haute température reste limitée à des domaines de niche en raison des coûts élevés liés aux matériaux et aux procédés de fabrication. De nombreuses recherches s'emploient aujourd'hui à développer de nouveaux matériaux et générateurs thermiques pour optimiser la récupération de chaleur Latente et sa conversion en électricité [75].

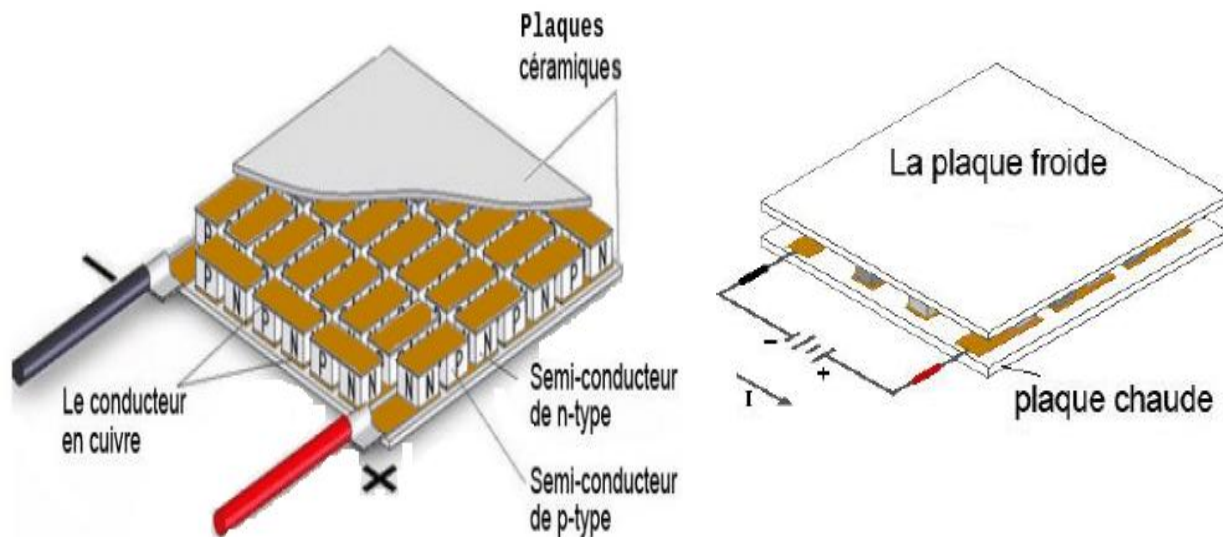


Figure 15 Schéma représentant un module thermoélectrique

I.8 Application des systèmes thermoélectriques :

Les composants thermoélectriques présentent un fort potentiel pour les micro-sources d'énergie, notamment dans les capteurs sans fil et les appareils portables. Dans ce cadre, les modules thermoélectriques se révèlent particulièrement adaptés et même optimaux pour certaines applications spécifiques. En 2019, le marché des dispositifs thermoélectriques était estimé à 460 millions de dollars US, avec des prévisions de croissance significatives. Les applications de la

thermoélectricité couvrent divers secteurs industriels, tels que l'automobile, la santé, les biens de consommation et les industries de haute technologie. Cette section met en avant des applications principales de la thermoélectricité, qui apportent des avantages actuels dans différents domaines, tout en explorant les opportunités d'optimisation et les perspectives de développement pour les applications futures de cette technologie [76].

I.8.1 Applications dans le secteur automobile :

Les transports, étant parmi les principaux émetteurs de gaz à effet de serre, encouragent les constructeurs automobiles à diminuer les émissions de CO₂ et la consommation de carburant. Les dispositifs thermoélectriques, basés sur l'effet Seebeck, offrent une solution prometteuse pour récupérer la chaleur perdue des moteurs à combustion. En intégrant des modules de génération thermoélectrique (TEG), il est possible de convertir la chaleur provenant des systèmes d'échappement et de refroidissement en électricité, réduisant ainsi la dépendance à l'alternateur. Bien que les modules au tellure de bismuth (Bi₂Te₃) présentent de bonnes performances, leur coût élevé souligne la nécessité de développer des matériaux plus économiques et abondants. La thermoélectricité peut également être appliquée dans le transport maritime pour remplacer les générateurs diesel et améliorer le confort des passagers grâce à l'effet Peltier, déjà exploité pour chauffer et refroidir les sièges dans certains véhicules de luxe. En revisitant les systèmes de chauffage, ventilation et climatisation (CVC) avec une technologie thermoélectrique plus efficace, on pourrait réduire le nombre de composants, alléger le poids, et accroître la fiabilité des systèmes [76,77].

I.8.2 Dans aérospatiales :

Les modules thermoélectriques à radio-isotopes (TEG) se sont avérés être une source d'énergie fiable pour de nombreuses missions d'exploration spatiale, débutant avec le tout premier module lancé en orbite en 1961. Parmi les missions emblématiques ayant utilisé des TEG, on compte les missions lunaires Apollo et les missions d'exploration spatiale lointaine Voyager, cette dernière étant encore active aujourd'hui. Plus récemment, en 2020, la NASA a équipé le rover martien Persévérance d'un module TEG à base de PbTe/TAGS, capable de produire environ 110 W d'électricité [78]. La popularité des RTEG repose sur leur fiabilité exceptionnelle : l'absence de pièces mobiles réduit les risques de panne, et les isotopes radioactifs comme le plutonium 238,

avec leur longue demi-vie, fournissent une source stable de chaleur. En outre, ces modules sont particulièrement adaptés aux conditions complexes des missions martiennes, où ils doivent résister aux tempêtes de sable et produire de l'énergie indépendamment de l'ensoleillement, défi auquel les cellules solaires ne peuvent répondre efficacement [79].

En outre, sur terre, les avions commerciaux et militaires utilisent actuellement des modules RTEG pour alimenter une série d'appareils tels que des capteurs, des réfrigérateurs et des congélateurs. La chaleur résiduelle des moteurs à réaction pourrait être utilisée à l'avenir, de la même manière que dans les applications automobiles et marines, à condition que les exigences en matière d'efficacité et les normes de sécurité puissent être respectées [77].

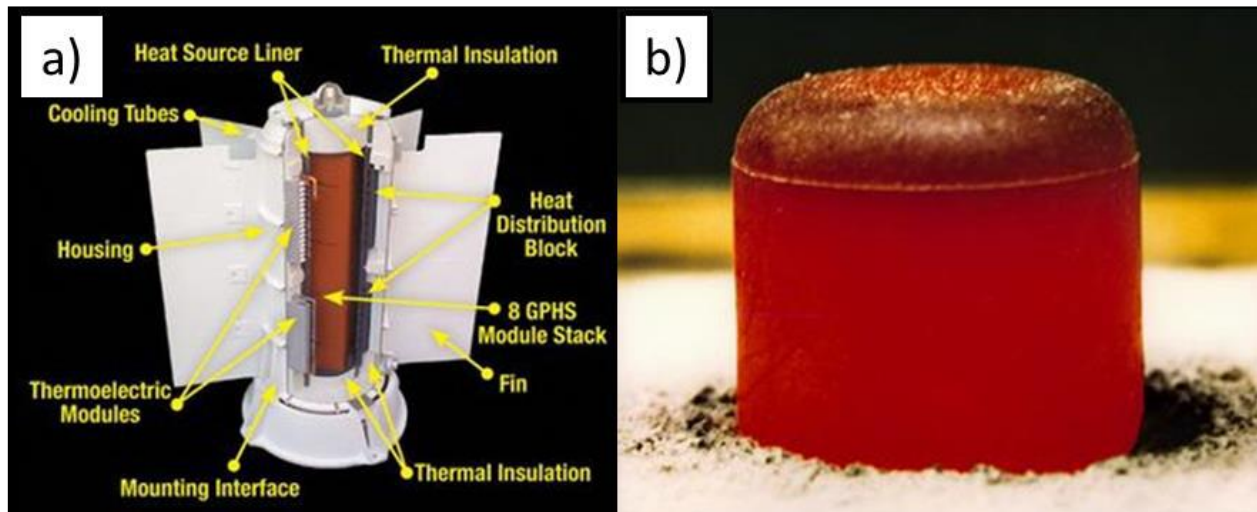


Figure 16 Description a) d'un RTE dans le domaine de l'aérospatial et b) d'une pastille utilisée dans RTE.

I.8.3 Utilisations médicales :

La thermoélectricité joue un rôle clé dans les applications médicales, notamment à travers les dispositifs de refroidissement thermoélectriques (TEC), utilisés sous forme de réfrigérateurs portables de qualité médicale. Ces appareils se sont révélés particulièrement utiles pour le transport sécurisé des vaccins Covid-19. Des entreprises comme CoolMed ont ainsi fourni plus de 500 réfrigérateurs de ce type au NHS durant la pandémie [80]. Ces dispositifs permettent de conserver les vaccins en toute sécurité et facilitent leur transport pour des campagnes de vaccination, y compris dans les zones isolées. Grâce à la miniaturisation des dispositifs TEC, de petites glaciers portables peuvent être transportées par une seule personne, augmentant l'accès aux patients dans

les régions éloignées. L'utilisation des refroidisseurs thermoélectriques portables s'étend également au transport d'autres substances essentielles, telles que le sang. De plus, ces réfrigérateurs fonctionnent sans pièces mobiles ni gaz, ce qui élimine les risques de fuites et réduit les pannes. [81,82].

I.8.4 Autres :

Les modules thermoélectriques offrent de nombreuses applications intéressantes, notamment dans les réseaux de capteurs sans fil (WSN) pour les foyers, le suivi sportif, le diagnostic médical et la surveillance industrielle. La plupart des dispositifs sont constitués de substituants thermoélectriques de type n et p assemblés en série entre des plaques de céramique, bien que leur conception puisse être adaptée à des usages spécifiques grâce à des techniques de fabrication innovantes, comme les dispositifs à couche mince ou flexibles. Ces adaptations sont particulièrement utiles dans des contextes à faibles gradients thermiques, permettant ainsi une réduction des matériaux requis. Cependant, la fabrication de ces modules pose des défis en termes de qualité et de coût. Par ailleurs, la thermoélectricité représente une opportunité pour améliorer l'efficacité énergétique et réduire l'impact environnemental, notamment dans le secteur nucléaire, où la récupération de chaleur résiduelle pourrait augmenter le rendement des réacteurs. Enfin, la chaleur géothermique des plateformes pétrolières désaffectées pourrait être exploitée pour produire de l'énergie, à condition que des rendements économiquement viables soient atteints. [83,84,85].

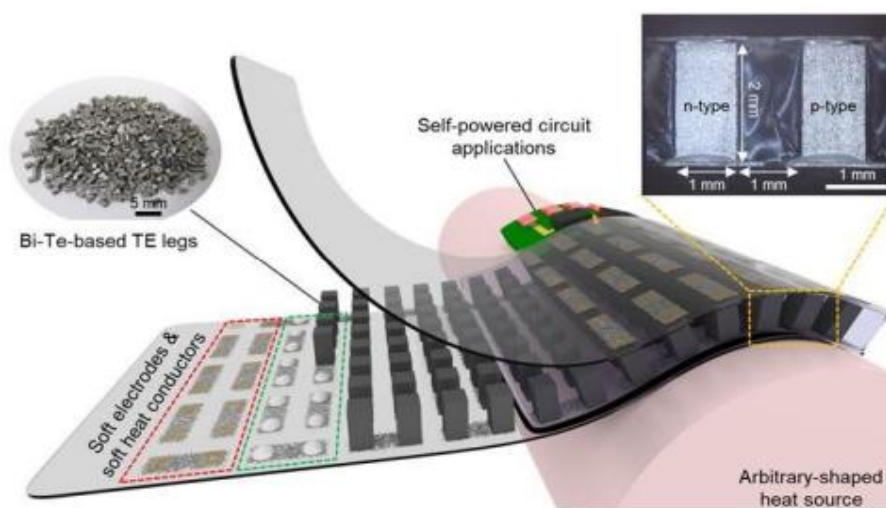


Figure 17 Illustration de la conception d'un module TEG flexible pour application de circuits auto-alimentés.

I.9 Conclusion :

En conclusion, la thermoelectricite émerge comme une technologie durable et porteuse d'un potentiel considérable pour l'avenir. Elle permet une conversion directe et réversible de la chaleur en électricité, et inversement, en utilisant des matériaux – principalement des semi-conducteurs – dont les caractéristiques se sont continuellement optimisées. Face à une demande énergétique mondiale en forte croissance, les efforts de recherche pour perfectionner ces matériaux et maximiser le facteur de mérite ZT sont cruciaux. Ils visent non seulement à augmenter l'efficacité énergétique de cette technologie, mais aussi à en assurer la viabilité économique, ouvrant ainsi la voie à des applications élargies et à un impact significatif sur la transition énergétique mondial.

Les approches novatrices, telles que la nano-structuration des matériaux et l'ingénierie des bandes électroniques, sont actuellement explorées afin de surmonter les limites inhérentes aux matériaux existants et d'améliorer leurs performances. Dans ce contexte, l'exploration de nouveaux matériaux et l'optimisation de ceux déjà identifiés deviennent des priorités stratégiques. Si ces efforts de recherche aboutissent, la thermoélectricité pourrait constituer une solution déterminante pour la récupération de chaleur résiduelle et contribuer de manière significative à l'émergence de systèmes énergétiques plus propres et plus efficaces. À terme, cette technologie pourrait jouer un rôle central dans les stratégies de gestion durable de l'énergie et dans les dispositifs de refroidissement de nouvelle génération.

Chapitre II

Propriétés et applications des composés Mg_2X (L'état de l'art)

Dans ce contexte de thèse, se focalise sur les propriétés théoriques et les applications des composés Mg_2X , où X représente un élément non métallique tel que le silicium, le germanium ou l'étain. Le chapitre aborde également leurs principales applications, incluant les dispositifs thermoélectriques en soulignant l'importance de ces matériaux dans les technologies énergétiques et électroniques modernes. Une compréhension théorique approfondie de ces matériaux ouvre la voie à une meilleure évaluation de leur potentiel pour des innovations futures dans les domaines de l'électronique, des matériaux composites et des systèmes énergétiques.

II.1 Introduction :

Les composés à base de magnésium Mg_2X se distinguent comme des matériaux prometteurs pour la conversion efficace de la chaleur en électricité grâce à leurs propriétés uniques. Ils offrent une excellente résistance aux hautes températures, une forte résistance à la corrosion et un point de fusion élevé. De plus, leur composition à base de substances non toxiques en fait des matériaux respectueux de l'environnement. Les composés Mg_2X , où X représente des éléments non métalliques tels que le silicium Si, le germanium Ge et l'étain Sn, possèdent des caractéristiques théoriques remarquables qui les rendent adaptés à diverses applications, en particulier dans les dispositifs thermoélectriques. Leur aptitude à convertir des gradients de température en énergie électrique via l'effet Seebeck, combinée à leur faible conductivité thermique, favorise un maintien optimal du gradient thermique, ce qui est essentiel pour maximiser leur efficacité énergétique [86]. L'amélioration de leur conductivité électrique par dopage pave le chemin vers des avancées majeures dans les technologies énergétiques et électroniques modernes, où la valorisation de la chaleur perdue est essentielle. Ces matériaux pourraient être utilisés pour produire de l'électricité à partir de la chaleur résiduelle dans les environnements industriels, alimenter des dispositifs portables en exploitant la chaleur corporelle, ou encore offrir des solutions innovantes pour le refroidissement des équipements électroniques sans recours à des pièces mobiles. De plus, les recherches continues sur ces composés ont le potentiel de redéfinir les technologies énergétiques en permettant le développement de matériaux composites à la fois plus performants et plus durables, renforçant ainsi leur contribution à la transition vers des sources d'énergie plus respectueuses de l'environnement. Une analyse approfondie de leurs propriétés théoriques est donc

indispensable pour exploiter pleinement leur potentiel et encourager des avancées significatives dans les domaines de l'électronique et des systèmes énergétique [87,88].

II.2 Classification des matériaux selon leurs propriétés électriques :

Les matériaux sont répartis en trois catégories principales selon leurs propriétés électriques : conducteurs, isolants et semi-conducteurs, comme le montre la Figure. II.1.

- a. Conducteurs :** Les métaux tels que le cuivre (Cu), l'or (Au), l'argent (Ag), le fer (Fe) et l'aluminium (Al) présentent une excellente conductivité électrique grâce à la présence d'électrons libres dans leurs couches externes. Cela leur confère une conductivité élevée et une résistivité (ρ) extrêmement faible, généralement inférieure ou égale à $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$. [89].
- b. Isolants :** Les matériaux non conducteurs, tels que le verre, le mica, la silice (SiO_2) et le diamant (carbone), sont caractérisés par une résistivité très élevée, généralement supérieure à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, en raison de la forte liaison des électrons à leurs noyaux, ce qui empêche leur mouvement libre. Cette faible mobilité des électrons rend leur conductivité électrique (σ) extrêmement faible, les rendant idéaux pour des applications nécessitant une isolation électrique, comme dans les câbles et composants électroniques [90].
- c. Semi-conducteurs :** Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la résistivité (ρ) se situe dans une plage intermédiaire entre celle des métaux (conducteurs) et des isolants (non conducteurs), généralement comprise entre $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ et $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. Leur conductivité électrique résulte de la présence d'électrons libres et de trous mobiles, qui agissent comme porteurs de charge. On distingue deux catégories principales : les matériaux intrinsèques, constitués de substances pures, et les extrinsèques, dont les propriétés sont modifiées par l'ajout d'impuretés spécifiques (dopage). Cette particularité leur attribue une conductivité ajustable, essentielle dans de nombreuses applications électroniques [91].

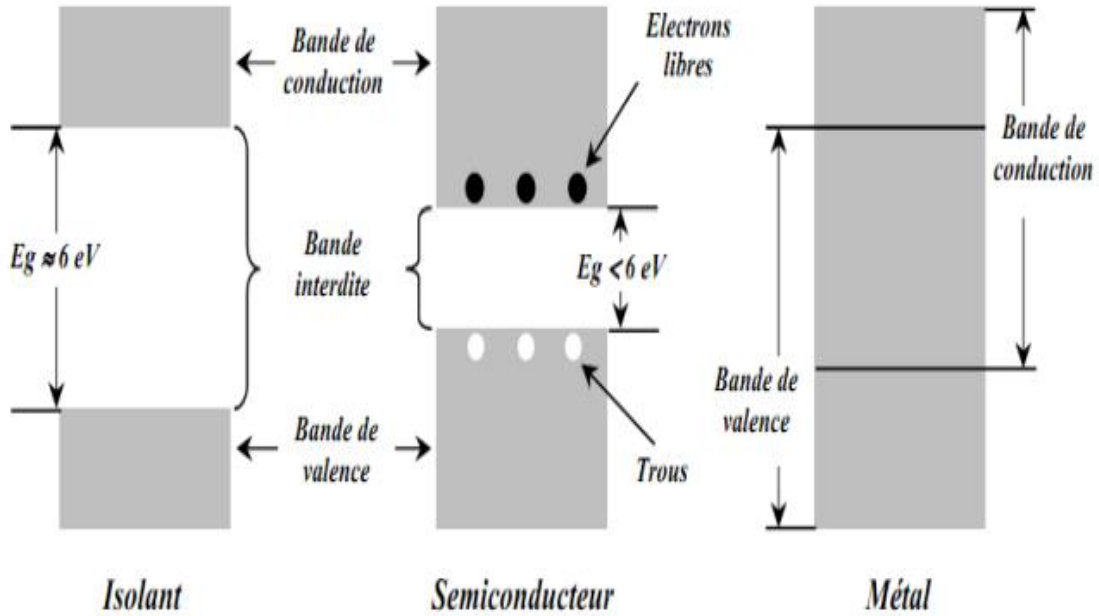


Figure 1 : Structure en bandes d'énergie pour trois catégories

II.3 Concept de Structure de bandes :

Les électrons se trouvent à des niveaux d'énergie différents dans un atome isolé. Lorsque deux atomes se rapprochent à une distance de l'ordre de la distance interatomique (environ quelques angströms $d \approx \text{Å}$), on observe un dédoublement des niveaux d'énergie. En présence d'un groupe de plusieurs atomes, comme c'est le cas dans les cristaux ou les matériaux massifs, la dégénérescence de ces niveaux conduit à la formation de bandes d'énergie continues. Dans les semi-conducteurs, ces bandes sont connues sous le nom de bande de valence (BV) et de bande de conduction (BC), séparées par une bande interdite (BI) dont la largeur est appelée E_g [92].

La formation des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) résulte de la diminution de la distance interatomique (d_i), ce qui entraîne une modification des niveaux d'énergie atomiques. Par exemple, dans un atome isolé de silicium, les électrons de valence $3s^23p^2$ se combinent pour former $4N$ états dans la bande de valence et $4N$ états dans la bande de conduction, où N correspond au nombre d'atomes.

Lorsque la distance interatomique diminue, les électrons des niveaux s génèrent N états liants, occupés par N électrons, ainsi que N états anti-liants, également remplis par N électrons. Concernant les niveaux p , ils produisent $3N$ états liants, occupés par $2N$ électrons, tandis que les $3N$ états anti-liants demeurent vides [93].

Dans un cristal de silicium massif, la distance interatomique correspond au paramètre de maille a_0 . À cette distance, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une bande interdite, d'une largeur E_g qui définit l'écart énergétique entre ces deux bandes [94].

À la température de zéro absolu (0K), la bande de conduction est entièrement vide, tandis que la bande de valence est complètement remplie. Cette situation se vérifie pour les éléments de la colonne IV du tableau périodique, tels que le silicium et le germanium. Il est évident que le nombre d'électrons périphériques (4 électrons) correspond à la moitié du nombre total d'états disponibles (8 états). Cette condition peut également s'appliquer aux semi-conducteurs composés binaires, ternaires, voire quaternaires [94,95].

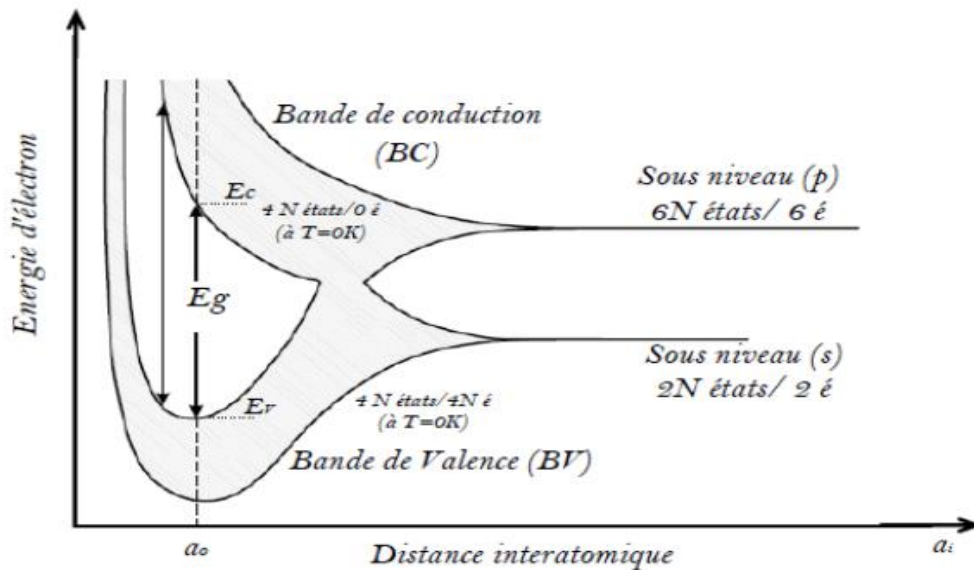


Figure 2 : Structure de bande dans les semi-conducteurs (cas du silicium : Si)

II.4 Gap direct et gap indirect :

Un semi-conducteur est classé comme ayant un gap direct lorsque le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au même point, c'est-à-dire à la même valeur du vecteur d'onde k dans la zone de Brillouin (ZB). Cela signifie que la transition électronique entre ces deux bandes peut se faire sans variation de la quantité de mouvement, caractéristique des semi-conducteurs à gap direct [96].

Si, au contraire, le maximum et le minimum de la bande de conduction n'ont pas la même valeur du vecteur d'onde k , c'est-à-dire que le vecteur d'onde n'est pas conservé, on dit que le semi-conducteur possède un gap indirect. C'est le cas du silicium et du germanium.

La distinction entre les gaps directs et indirects revêt une grande importance, en particulier pour le choix des matériaux destinés aux applications thermoélectriques.

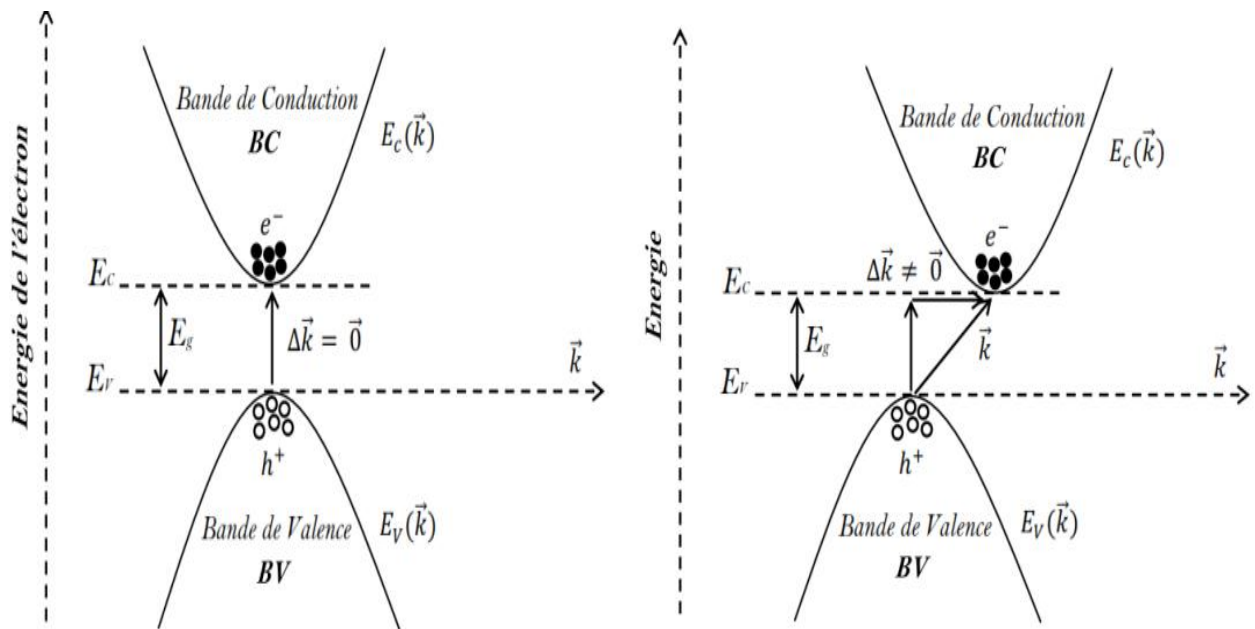


Figure 3 : (a) Semi-conducteurs à gap direct, (b) Semi-conducteurs à gap indirect

II.5 Etats de l'art sur les composés Mg_2X (X= Si, Ge et Sn) :

Des progrès spectaculaires ont été récemment réalisés avec la découverte de matériaux présentant des facteurs de mérite de 2 à 3. Cependant, leur application à l'échelle industrielle nécessite encore des efforts considérables, notamment en ce qui concerne l'amélioration de leur stabilité chimique et thermique, les méthodes de synthèse, ainsi que la réduction des coûts de production. Malgré ces avancées, les modules thermoelectriques commerciaux reposent principalement sur des composés tels que le bismuth-tellure (Bi-Te), le plomb-tellure (Pb-Te) et le silicium-germanium (Si-Ge). En plus de l'optimisation du facteur de mérite, il est essentiel de prendre en compte des considérations économiques et environnementales pour l'industrialisation de ces matériaux. Ils doivent répondre à des exigences strictes en matière de stabilité thermique et chimique sur toute la plage de températures d'application, ainsi qu'à la disponibilité des ressources naturelles nécessaires à leur fabrication. De plus, la toxicité et la nocivité des éléments constitutifs sont des facteurs critiques ; par exemple, les compositions à base de Bi-Te et Pb-Te sont défavorisées en raison de la toxicité du plomb, qui est interdit dans plusieurs pays, tout comme le bismuth et le tellure. Dans ce contexte, le siliciure de magnésium (Mg_2X (X= Si, Ge et Sn)) a suscité un grand intérêt pour ses applications en thermoelectricité. Ce matériau se distingue non seulement par un facteur de mérite comparable à celui des matériaux conventionnels, mais également par la disponibilité et la non-toxicité des éléments qui le composent, à savoir le magnésium et le silicium. Cette combinaison favorable positionne le Mg_2X comme un candidat prometteur pour le développement de technologies thermoelectriques durables et respectueuses de l'environnement [86,97].

II.6 Présentation générale des matériaux :

- ✓ **Le Silicium** : c'est un élément chimique de la famille des cristallogènes de symbole Si et de numéro atomique 14. Il appartient à la colonne 14 du tableau périodique, c'est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène [97].
- ✓ **Le Magnésium** : c'est un élément chimique métallique blanc de symbole Mg et de numéro atomique 12. Le magnésium appartient au groupe IIA (colonne 2) du tableau périodique. Il fut découvert en 1755 par le chimiste et physicien britannique Joseph Black. Il est abondant

dans la croûte terrestre et existe combiné à d'autres éléments, en particulier dans les minéraux tels que la magnésite ($MgCO_3$) ainsi que dans de nombreux silicates [98].

- ✓ **L'étain** : Dans le domaine de la chimie, Sn est le symbole de l'élément étain, qui a le numéro atomique 50. L'étain est un métal blanc, léger et malléable, utilisé dans divers alliages et applications industrielles [99].
- ✓ **Le germanium** : du symbole Ge, avec le numéro atomique 32, est un semi-métal gris-blanc découvert en 1886 par le chimiste allemand Clemens Winkler. Il possède des propriétés intermédiaires entre les métaux et les non-métaux [99].

II.7 La structure cristalline de ces matériaux Mg_2X

Pour comprendre la structure cristalline de cette famille de matériaux, il est important d'étudier leur formation. Les matériaux Mg_2X , où X représente des éléments non métalliques tels que le silicium (Si), le germanium (Ge) et l'étain (Sn), cristallisent dans une structure anti-fluorite, caractérisée par un réseau de Bravais cubique à faces centrées et le groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (225). Dans cette configuration, les atomes de magnésium occupent les sites interstitiels tétraédriques aux positions $(1/4, 1/4, 1/4)$, tandis que les atomes de X se trouvent aux positions régulières du réseau cubique à faces centrées $(0, 0, 0)$. Le paramètre de la maille augmente avec le rayon atomique des atomes X, et sa valeur est de $\sim 6,35$ Å pour Mg_2Si , $\sim 6,38$ Å pour Mg_2Ge , et $\sim 6,75$ Å pour Mg_2Sn [100].

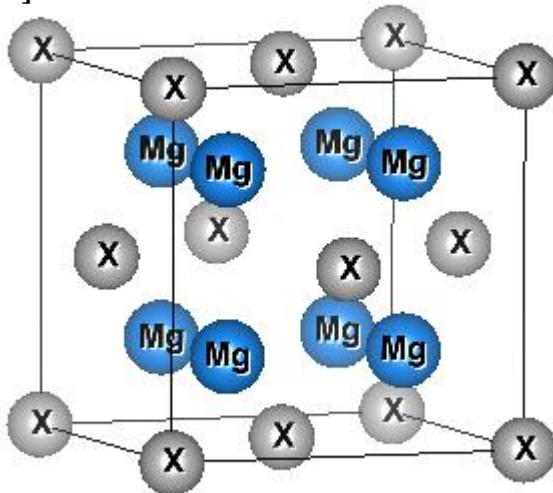


Figure 4 : Structure cristalline du composé Mg_2X (X= Si, Ge et Sn).

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques de ces composés.

Composé	Température de fusion (K)	Paramètre de maille (Å)	Densité (g cm ⁻³)
Mg ₂ Si	1375	6.338	1.88
Mg ₂ Ge	1388	6.384	3.08
Mg ₂ Sn	1051	6.75	3.57

II.8 Étude théoriques des propriétés des composés Mg_2X :

II.8.1 Structure de bandes :

Les calculs des structures de bandes électroniques pour les composés sont effectués en explorant les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Ces points sont essentiels pour analyser les propriétés électroniques du matériau, telles que les bandes de conduction et de valence. Pour le CaF₂ (fluorure de calcium), qui a une structure cristalline cubique de type fluorite (CFC), la zone de Brillouin est représentée par un polyèdre avec des points de haute symétrie comme Γ , X, et M. Ces calculs permettent de mieux comprendre les comportements électroniques du cristal et d'analyser ses propriétés conductrices. La figure 5 montre cette zone de Brillouin. [92,93].

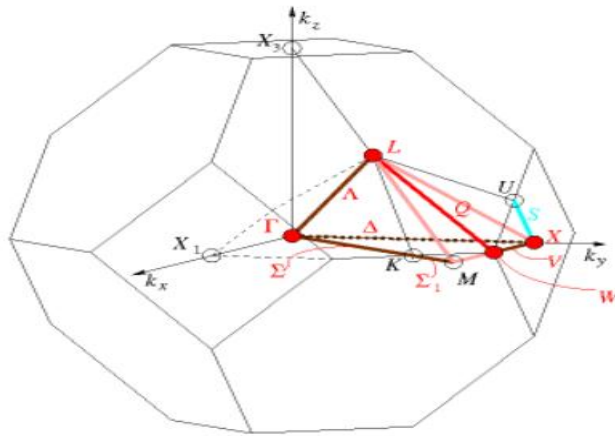


Figure 5 : La zone de Brillouin (BZ) de la structure CaF₂.

Concernant les propriétés électroniques, les composés Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$) sont classés comme des semi-conducteurs à faible gap indirect, comme l'illustre la structure de bande présentée dans la Figure 6. Leur structure de bande et leurs caractéristiques électriques montrent des similarités avec celles des semi-conducteurs du groupe IV. Des mesures de propriétés électriques ont conduit à des valeurs du gap de l'ordre de 0.7 eV pour Mg_2Si , 0.74 eV pour Mg_2Ge et 0.35 eV pour Mg_2Sn , ce qui indique une diminution progressive du gap en fonction de la composition des matériaux. La mobilité des porteurs de charge, à savoir les électrons et les trous, est relativement élevée, ce qui constitue un atout pour leurs propriétés thermoélectriques. En outre, leur gap relativement large et leur température de fusion d'environ 1000 K ouvrent des perspectives pour des applications thermoélectriques à des températures modérées (inférieures à 1000 K), similaires à celles des composés à base de PbTe. Ces phases peuvent également être dopées avec des éléments tels que Ag, Al, Cu, et Ga pour former des composés de type p, ou avec Sb, Bi, P, Te, et Y pour des composés de type n [101,102].

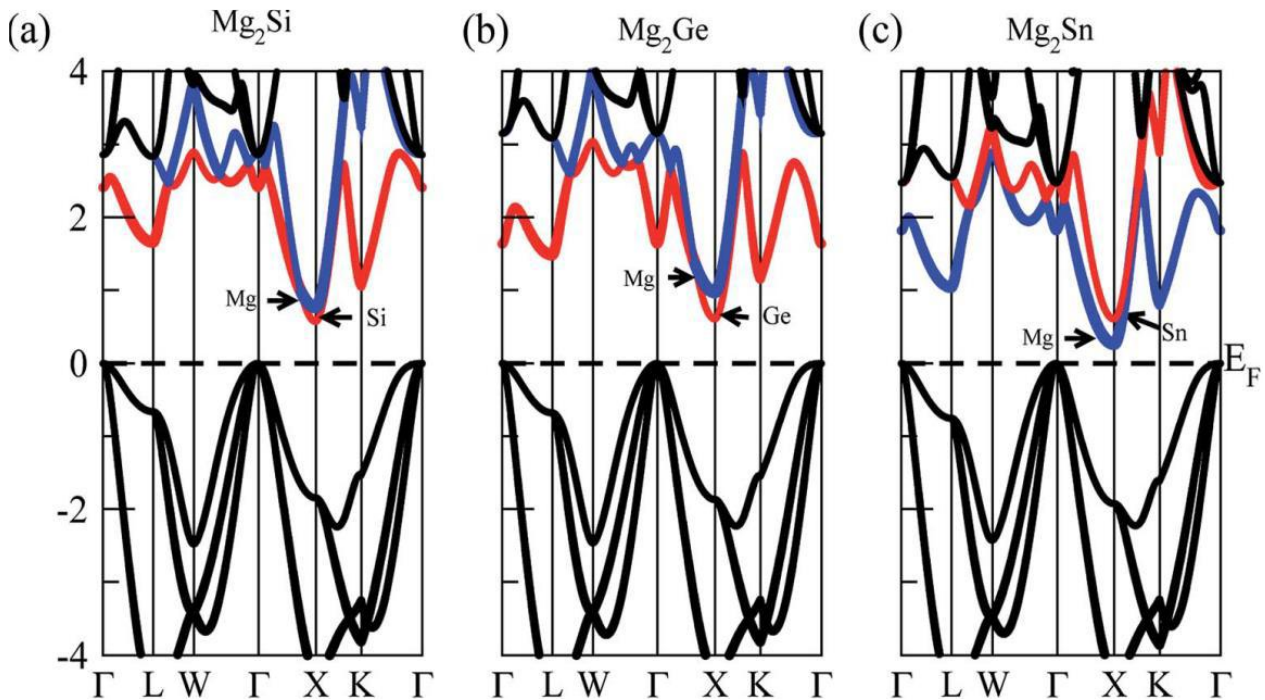


Figure 6 Structure de bandes des composés Mg_2Si (a), Mg_2Ge (b) et Mg_2Sn (c)

II.8.2 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des matériaux cristallins, telles que celles des composés Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$), sont essentielles pour comprendre leur comportement mécanique, dynamique et anisotrope. Dans les cristaux cubiques, les constantes de rigidité élastique, simplifiées à trois coefficients indépendants (C_{11} , C_{12} et C_{44}) en raison de la symétrie cristalline, décrivent comment un matériau réagit sous l'effet de contraintes externes, comme la pression. La variation de ces constantes en fonction de la pression est cruciale, car elle révèle la dépendance des propriétés élastiques à cet environnement. En observant les courbes des composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn dans la figure 7, on constate que les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} augmentent avec la pression, les premières étant particulièrement sensibles à ces changements. Cette variation linéaire des constants élastiques, ainsi que du module d'élasticité B , offre des informations précieuses pour prédire le comportement mécanique des matériaux sous pression et pour le développement de nouveaux matériaux à haute performance dans des environnements de pression variable [102].

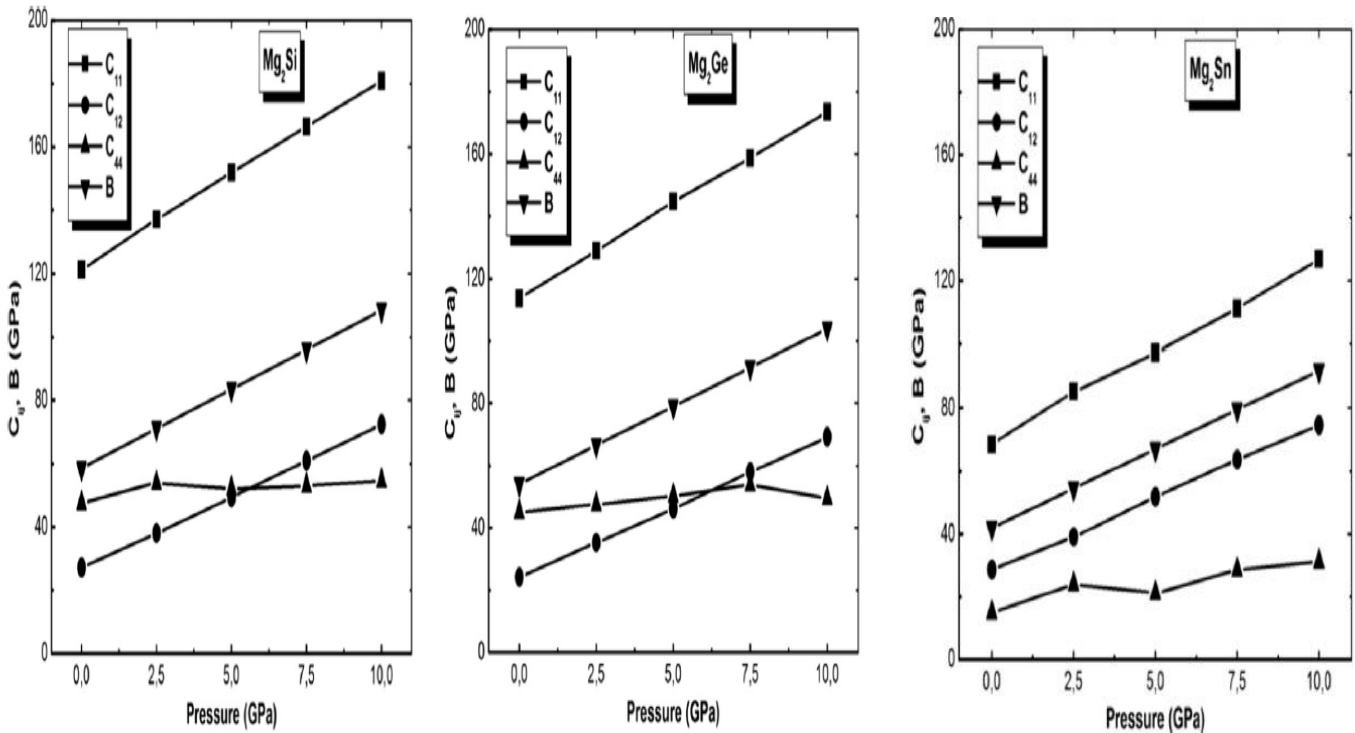


Figure 7 Variation des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , et C_{44}) ainsi que du module de compressibilité (B) pour les composés en fonction de la pression.

II.8.3 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des composés Mg₂X (où X = Si, Sn, Ge) sont au cœur de leur potentiel pour des applications variées, en particulier dans les dispositifs thermoélectriques et autres technologies de gestion de chaleur. La capacité thermique de ces matériaux, qui varie avec la température, influence directement leur efficacité énergétique en permettant d'absorber et de transférer la chaleur de manière contrôlée. Une capacité thermique élevée à des températures intermédiaires, comme celles utilisées dans les applications industrielles (500 K à 850 K), est particulièrement avantageuse pour les dispositifs de récupération de chaleur [100-104].

Le coefficient de dilatation thermique est un autre paramètre clé, car il décrit la manière dont ces composés réagissent aux variations de température en termes d'expansion ou de contraction. Dans des environnements où les matériaux sont soumis à des cycles thermiques, un coefficient d'expansion thermique faible ou modéré est souhaitable pour minimiser les contraintes mécaniques et prévenir les déformations structurelles. Pour les composés Mg₂X, l'optimisation de ce coefficient permet de stabiliser la structure cristalline sous des températures fluctuantes, ce qui améliore la durabilité et la fiabilité du matériau en conditions de fonctionnement réelles [102].

Ces propriétés thermodynamiques des composés Mg₂Si, Mg₂Sn et Mg₂Ge fournissent ainsi une base solide pour leur utilisation dans des technologies avancées, où la gestion de la chaleur, la stabilité structurelle et l'efficacité énergétique sont primordiales. Grâce à leur abondance, leur faible impact environnemental et leurs performances optimisées, ces matériaux sont des candidats de choix pour des applications dans les domaines de la thermoélectricité et de la gestion thermique durable [104,105].

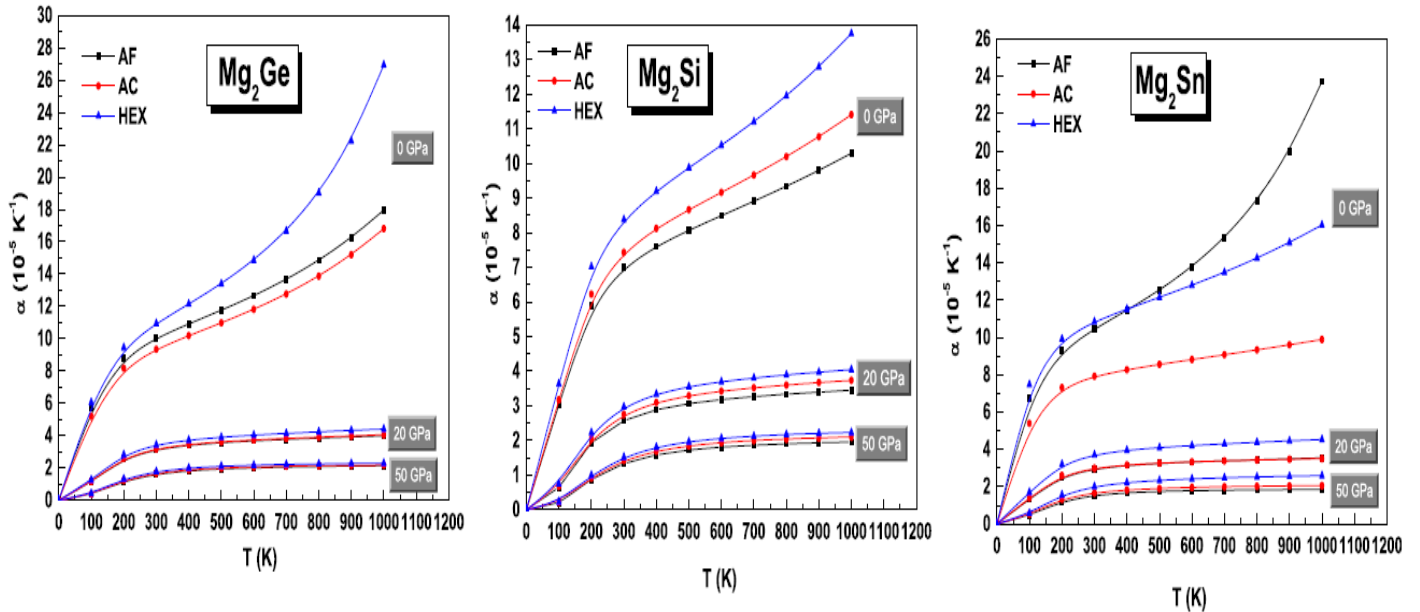


Figure 8 Effets de la température et de la pression sur les coefficients d'expansion thermique (α) pour les composés

II.8.4 Propriétés thermoélectriques du Mg_2X :

Dans la recherche de matériaux thermoélectriques (TE) à haute efficacité, les composés Mg_2Si , Mg_2Sn et Mg_2Ge sont des matériaux d'intérêt majeur en raison de leurs propriétés avantageuses et de leur potentiel d'utilisation dans des dispositifs de récupération d'énergie. Ces matériaux se distinguent par leur capacité à convertir efficacement la chaleur en électricité, ce qui est particulièrement recherché pour des applications dans une plage de température intermédiaire, allant de 500 K à 850 K. Les solutions solides, telles que $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, permettent d'ajuster les proportions de Si et de Sn pour optimiser leurs performances thermoélectriques en fonction des besoins spécifiques. L'intérêt pour ces matériaux repose non seulement sur leurs propriétés thermoélectriques remarquables, mais aussi sur leur composition respectueuse de l'environnement. En effet, le magnésium, le silicium, le germanium et l'étain sont des éléments relativement abondants, légers et non toxiques, ce qui rend ces composés attrayants pour des applications durables et économiquement viables dans le développement de technologies vertes [102].

Avec tous les coefficients de transport disponibles, la figure 9 montre la dépendance des valeurs ZT optimisées en fonction de la concentration de porteurs à 500, 600, 700 et 800 K. On constate que les valeurs ZT du Mg_2X de type p sont plus grandes que celles du Mg_2X de type n, principalement en raison des valeurs de $S^2\sigma$ plus grandes du Mg_2X de type p que de celles du Mg_2X de type n. Ces figures montrent également que la valeur maximale du ZT (ZT_{max}) atteint 1,1 pour

le Mg_2Sn à 800 K avec une concentration de porteurs de $9,8 \cdot 10^{19}$ par cm^3 , ce qui est plus élevé que pour le Mg_2Si (0,8) et le Mg_2Ge (1,0). Cette observation est principalement liée au fait que la conductivité thermique du réseau pour le Mg_2Sn est inférieure à celle du Mg_2Si et du Mg_2Ge . Comme indiqué précédemment, la conductivité thermique du réseau de Mg_2X pourrait être encore réduite par de nombreux autres moyens tels que le dopage isotopique 48 et l'utilisation de nano inclusions intégrées, ce qui a un effet minime sur la conductivité électrique. En d'autres termes, il est encore possible d'améliorer les performances thermoélectriques de Mg_2Sn . Le Mg_2Sn est donc un matériau thermoélectrique prometteur pour les températures moyennes [104,105,106].

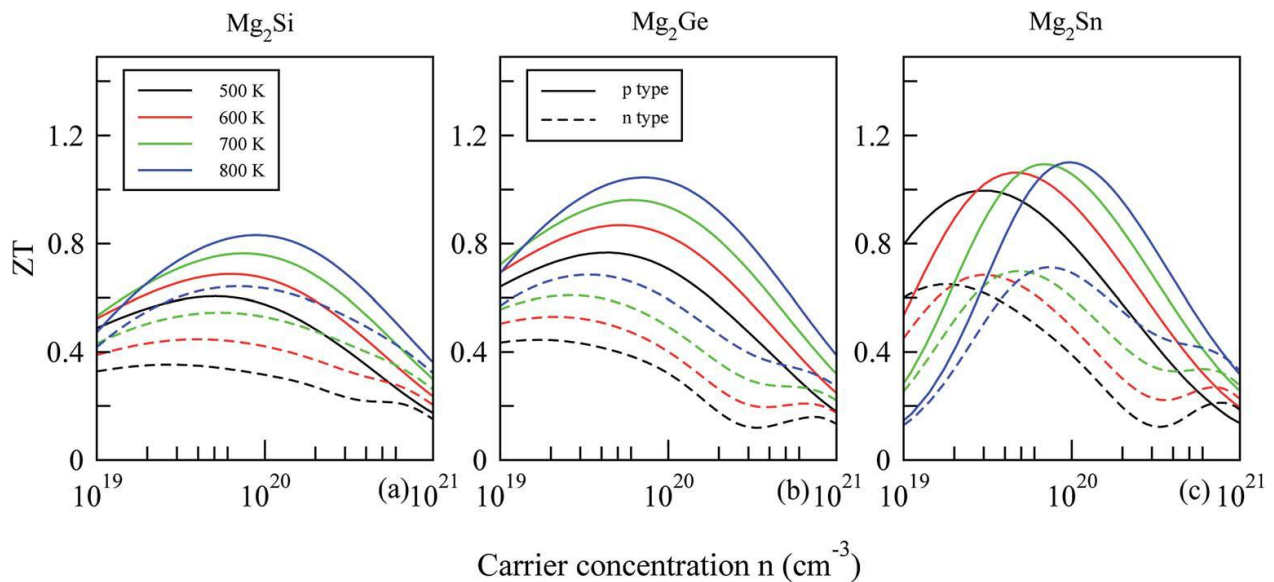


Figure 9 ZT calculé de Mg_2Si (a), Mg_2Ge (b) et Mg_2Sn (c) en fonction de la concentration de porteurs de 10^{19} à 10^{21} cm^{-3} à 500 K, 600 K et 800 K

II.9 Solutions solides $Mg_2Si - Mg_2Sn - Mg_2Ge$

Le $Mg_2(Si, Sn)$ constitue une solution solide résultant de l'association de deux composés iso-structuraux, Mg_2Si et Mg_2Sn . Cette solution solide, notée $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, se forme par substitution partielle des atomes de Si dans la cellule unitaire de Mg_2Si par des atomes de Sn. Conformément à la loi de Vegard, la constante de réseau et la bande interdite du composé $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ peuvent être estimées par une combinaison linéaire des propriétés intrinsèques de Mg_2Si et Mg_2Sn . L'isomorphisme des composés Mg_2X rend légitime l'étude approfondie de leurs solutions solides, tant par des méthodes expérimentales que théoriques, et ce depuis longtemps. Les résultats obtenus

démontrent qu'il est possible de développer des solutions solides (telles que $Mg_2Sn_{1-x}Ge_x$, $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ et $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$) caractérisées par une conductivité thermique significativement réduite par rapport à celle des composés initiaux [102,107].

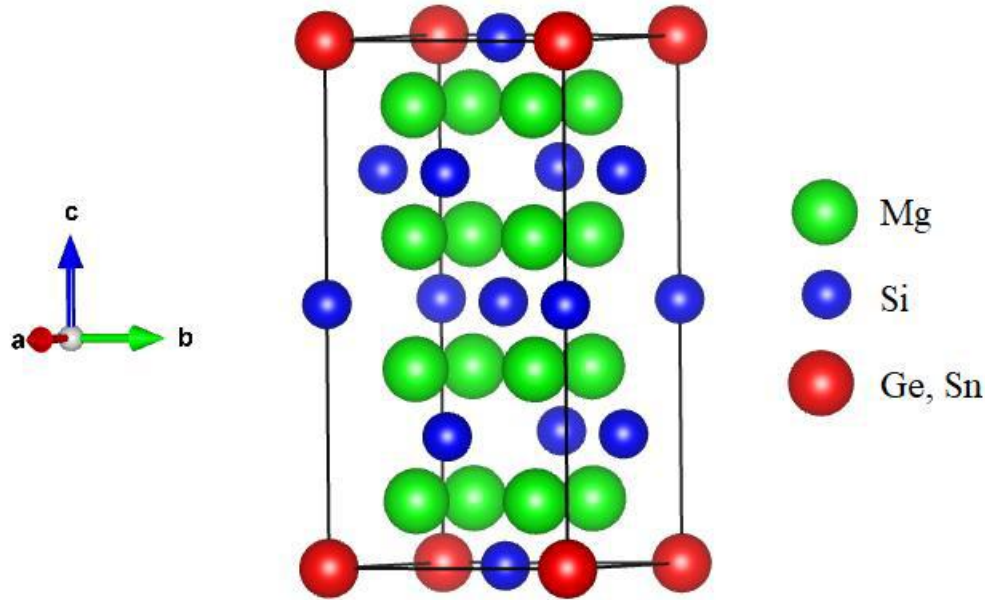


Figure 10 Structure cristalline de solutions solides $Mg_2Sn_{1-x}Ge_x$, $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ et $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$

Pour améliorer le facteur ZT des matériaux thermoélectriques, une stratégie clé consiste à introduire des défauts dans les composés en créant des solutions solides, c'est-à-dire en mélangeant des éléments similaires pour former un alliage. Ce procédé ajoute du désordre dans le réseau cristallin du matériau, ce qui favorise la dispersion des vibrations thermiques, ou phonons. En effet, ces phonons transportent la chaleur, et en les diffusant efficacement, on réduit la conductivité thermique du matériau, ce qui améliore ses performances thermoélectriques.

Les solutions solides pseudo-binaires à base de Mg_2X (où X peut être Si, Sn, ou Ge) comme $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$, et $Mg_2Ge_{1-x}Sn_x$, sont particulièrement intéressantes pour cette raison. La différence de masse entre les éléments de ces alliages (avec Si = 28,1 a.m.u, Ge = 72,6 a.m.u et Sn = 118,7 a.m.u) joue un rôle crucial : plus l'écart de masse est important entre les éléments, plus la diffusion des phonons est efficace, ce qui diminue encore la conductivité thermique. Parmi ces composés, les alliages Mg_2Si - Mg_2Sn sont particulièrement prometteurs pour

les applications thermoélectriques, car ils parviennent à une réduction de la conductivité thermique optimale grâce à cette différence de masse élevée, tout en conservant de bonnes propriétés électriques [107,108,110].

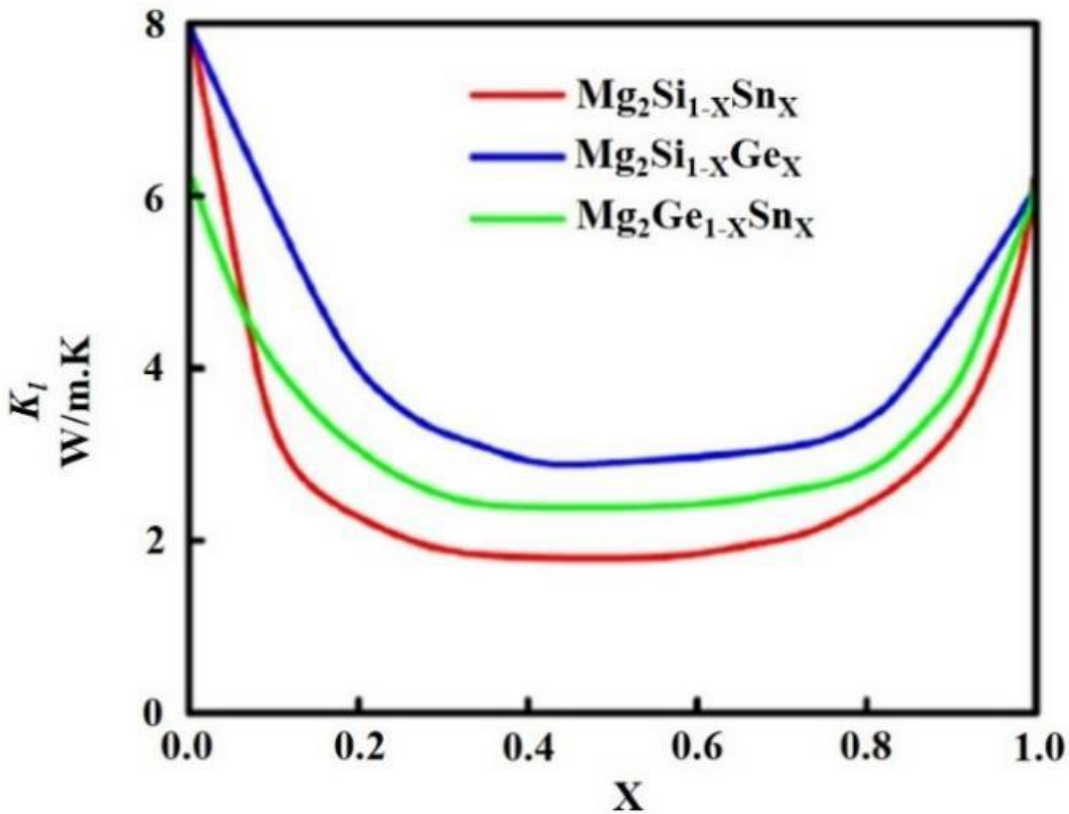


Figure 11 Conductivité thermique du réseau en fonction de la composition des alliages ternaires à base de magnésium à température ambiante

II.10 Conclusion

Concernant les composés à base de magnésium met en avant leur potentiel prometteur en tant que matériaux thermoélectriques. Les études ont montré que ces composés présentent des propriétés électroniques et thermodynamiques intéressantes, favorisées par la structure cristalline et les interactions atomiques spécifiques. L'optimisation de ces propriétés, notamment par des modifications structurales ou par des alliages, pourrait conduire à des applications innovantes dans le domaine de la conversion de l'énergie et de la gestion thermique, contribuant ainsi à des solutions énergétiques plus durables. En somme, les matériaux Mg₂X constituent une voie de recherche fructueuse pour le développement de technologies avancées en matière d'énergie.

La technologie thermoélectrique est connue comme un phénomène de conversion de l'énergie thermique en énergie électrique ou vice versa. Cette technologie a un marché potentiel dans la production d'électricité et la réfrigération. Cependant, le défi actuel est d'améliorer son efficacité de conversion énergétique, permettant ainsi des applications pratiques. Récemment, le développement rapide des nanotechnologies a ouvert une nouvelle dynamique pour le développement de matériaux thermoélectriques avancés aux performances thermoélectriques supérieures. Au cours des dernières décennies, les composés intermétalliques Mg₂X^{IV} (X^{IV} = Si, Ge, Sn) et leurs solutions solides ont attiré une attention considérable de la part de la société TE, non seulement en raison de leurs propriétés thermoélectriques potentielles, mais aussi de leurs caractéristiques respectueuses de l'environnement.

Chapitre III

Résultats et discussions

La simulation est un outil essentiel dans les domaines scientifiques et techniques, jouant un rôle clé dans l'étude des propriétés physiques et chimiques des matériaux ainsi que dans la prédiction et l'optimisation du comportement des systèmes complexes. *Elle facilite l'étude de phénomènes difficiles à observer expérimentalement, améliore la précision des résultats, et aide à identifier les risques avant la mise en œuvre. En optimisant les performances et en accélérant les processus de conception, la simulation joue un rôle clé dans la compréhension et l'amélioration des systèmes sans recourir à des essais physiques coûteux ou risqués.*

III.1 Introduction

La recherche sur les sources d'énergie renouvelable est devenue un enjeu majeur dans notre société, et la thermoélectricité suscite un intérêt croissant, notamment pour ses nouvelles applications. Dans ce chapitre, nous aborderons les différentes dimensions de nos résultats, ainsi qu'une description de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce chapitre se concentre principalement sur l'analyse approfondie des résultats obtenus pour les matériaux Mg_2X ($X=Si, Ge$ et Sn), à la fois sans pression et sous pression uni-axiale. L'objectif est d'examiner en détail leurs propriétés mécaniques, électroniques, thermoélectriques et thermodynamiques, afin de mieux comprendre le comportement de ces matériaux sous pression et leur potentiel pour des applications pratiques dans le domaine de l'énergie et de la thermoélectricité, tout en étudiant leur réponse sous l'effet de la contrainte uni-axiale.

III.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche générale et puissante qui s'est imposée comme un outil essentiel pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes. Elle permet d'étudier et de prédire les propriétés des systèmes atomiques et moléculaires, en particulier ceux contenant un grand nombre d'électrons. La DFT est une théorie qui reformule le problème quantique à N corps en utilisant uniquement la densité électronique comme fonction fondamentale, ce qui permet de déterminer les propriétés d'un

système sans avoir besoin de la fonction d'onde complète. Cette approche simplifie les calculs en réduisant la complexité du système [111,112,113].

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur deux théorèmes principaux : (1) stipule que la densité électronique d'un système dans son état fondamental détermine toutes ses propriétés physiques, et (2) indique que l'énergie totale d'un système est minimisée lorsque la densité électronique correspond à celle de l'état fondamental du système. Ces théorèmes simplifient considérablement l'étude des systèmes électroniques complexes. Depuis leur formulation initiale par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu J. Sham en 1964-65, la DFT a été continuellement améliorée par des approximations successives, notamment pour traiter le terme de l'échange-corrélation, ce qui a élargi son champ d'application dans de nombreux domaines, notamment la physique des matériaux.

Les méthodes de calcul pour déterminer les propriétés des solides sont effectivement classées en trois principaux types, chacun ayant des exigences différentes en termes de données utilisées :

- **Les méthodes empiriques**, qui reposent principalement sur des résultats expérimentaux pour effectuer les calculs.
- **Les méthodes semi-empiriques**, qui combinent des résultats expérimentaux et des données fondamentales, en ajustant les calculs à l'aide de paramètres expérimentaux pour simplifier les processus de calcul.
- **Les méthodes ab-initio**, qui n'utilisent que des données fondamentales, basées sur des principes théoriques sans nécessiter d'ajustements expérimentaux [114,115].

Récemment, de nombreux chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts purement théoriques, appelées **méthodes de premiers principes**. Parmi ces méthodes, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, dans le cadre non relativiste, de manière simplifiée. L'équation de Schrödinger indépendante du temps, dans ce cadre non relativiste, s'écrit généralement de la manière suivante :

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

Où Ψ est la fonction d'onde, E est l'énergie totale du système et H l'opérateur Hamiltonien. Ce dernier comporte les opérateurs d'énergies cinétiques du noyau et des électrons T_n et T_e , ainsi que les opérateurs d'interactions coulombienne électron-électron V_{ee} , noyau-noyau V_{nn} , électron-noyau V_{en} .

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (\text{III.2})$$

Il est impossible d'obtenir une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Pour contourner cette difficulté, des approximations sont employées. La première repose sur le fait que la masse du noyau est environ 2000 fois plus grande que celle de l'électron, ce qui entraîne un mouvement beaucoup plus lent du noyau par rapport à celui des électrons. Par conséquent, le noyau est considéré comme fixe, ce qui correspond à l'approximation de Born-Oppenheimer, ou approximation adiabatique. Ainsi, l'énergie cinétique des noyaux est négligée et l'interaction entre les noyaux est traitée comme une constante, établissant une nouvelle origine pour les énergies. Le système est alors réduit à un problème purement électronique, et l'équation de Schrödinger prend la forme suivante :

$$[T_e + V_{ee} + V_{en}] \Psi = E_0 \Psi \quad (\text{III.3})$$

où Ψ est la fonction d'onde électronique.

Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'utiliser la densité de charge comme variable, plutôt que celle d'un système en interaction. On adopte alors la densité de charge d'un système non interactif, ce qui simplifie les calculs. En utilisant cette densité, on peut sommer les contributions des Ne- électrons uniquement dans les états occupés, ce qui permet de simplifier l'Hamiltonien, qui prend alors la forme suivante :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{III.4})$$

$$H \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{III.5})$$

i : l'indice correspondant à une particule (ou orbitale). Ce sont les équations de Kohn et Sham, dont la résolution s'effectue de manière auto-cohérente.

La reformulation de l'équation de Schrödinger (W. Kohn a reçu le prix Nobel en 1998 [116,117]) en introduisant un potentiel effectif, dans lequel des quasi-particules se déplacent, conduit à l'équation de Kohn-Sham. Cette approche se concentre sur la densité électronique en un point donné et permet de simplifier le traitement des systèmes électroniques complexes. Le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham devient :

$$V_e(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{III.6})$$

$$\text{Avec} \quad V_{xc}(\mathbf{r}) = dE_{xc}/dn(\mathbf{r})$$

$E_{xc} = E_x$ (énergies d'échange) + E_c (énergies de corrélation)

Pour effectuer les calculs, il est nécessaire d'utiliser une approximation pour le terme d'échange et de corrélation, qui reste le dernier terme dont l'expression exacte en fonction de la densité ou des orbitales n'a pas encore été déterminée. Bien que la recherche d'une approximation précise soit toujours en cours, nous nous concentrons ici sur les fonctionnelles standards, largement utilisées pour déterminer E_{xc} :

L'approximation de la densité locale (LDA) [118]: suppose que le système est un gaz d'électrons non-interagissant et utilise la densité électronique $\rho(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$, comme variable. En revanche, **l'approximation du gradient généralisée (GGA) [119]:** est une extension de la LDA qui considère non seulement la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et mais aussi le gradient de la densité $\rho'(\mathbf{r})$.

III.3 La méthode (FP-LAPW) :

L'APW (**Augmented Plane Wave**), introduite en 1937 par Salter, divise la cellule primitive du cristal en deux régions : les sphères Muffin-Tin (MT), où le potentiel et les fonctions d'onde sont sphériques et résolus par des solutions radiales, et la région interstitielle entre les atomes, où les

fonctions d'onde sont représentées par des ondes planes. Cette méthode permet de traiter plus précisément les électrons proches du noyau tout en simplifiant les calculs dans les régions interstitielles.

La méthode **FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave)** améliore l'APW en utilisant un potentiel total sans approximation sphérique. Contrairement à l'APW, qui repose sur l'approximation Muffin-Tin, FP-LAPW offre une description plus précise du potentiel dans tout le cristal. Bien qu'elle conserve les fonctions d'onde augmentées et l'utilisation d'ondes planes dans la région interstitielle, la principale différence réside dans le traitement plus précis du potentiel, ce qui permet une meilleure représentation des matériaux complexes. Cependant, cela rend les calculs plus lourds.

En résumé, l'APW utilise des approximations de potentiel sphérique pour simplifier les calculs, tandis que l'FP-LAPW fournit une description plus précise avec un potentiel total, mais nécessite des calculs plus complexes [120,121].

III.4 Programme de simulation Wien2K :

L'intégration de la méthode FP-LAPW dans le code Wien2K en fait un outil puissant pour la modélisation électronique des solides [122]. Wien2K adopte une approche auto-cohérente, ajustant de manière itérative les fonctions d'ondes afin de minimiser l'énergie totale du système [123]. Ce logiciel permet d'effectuer des calculs précis pour une large gamme de propriétés électroniques, telles que les bandes électroniques, la densité d'états et les fonctions d'onde de charge. En outre, il permet d'étudier des propriétés thermoélectriques, comme les paramètres du coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique totale, des propriétés thermodynamiques, telles que la capacité thermique et la conductivité thermique, ainsi que des propriétés élastiques, comme les modules de Young et les coefficients de Poisson.

La méthode FP-LAPW, associée au code Wien2K, constitue un outil puissant et précis pour l'étude des matériaux à l'échelle atomique. Elle prend en compte de manière rigoureuse les effets de la structure cristalline et des interactions électroniques, permettant ainsi de modéliser avec une grande précision une large gamme de matériaux, tels que les métaux, les semi-conducteurs, les isolants et les matériaux magnétiques. Wien2K se distingue par ses fonctionnalités avancées,

notamment l'intégration des corrélations électroniques, et par sa capacité à explorer diverses propriétés des matériaux, telles que les propriétés électroniques, optiques, magnétiques et thermoélectriques, sous différentes conditions (pression, température, déformations). Ces outils sont essentiels pour l'étude de phénomènes complexes comme les transitions de phase, les propriétés thermoelectriques ou les spectres optiques, tout en ouvrant la voie à la conception de nouveaux matériaux pour des applications technologiques innovantes dans des domaines tels que l'énergie, l'électronique et la photonique.

III.5 Les propriétés des matériaux Mg_2X ($X=Si, Ge$ et Sn) sous pression uni-axiale :

Notre travail de simulation effectué au niveau Notre travail de simulation, réalisé au sein du laboratoire ECP3M (Élaboration et Caractérisation Physico-Mécaniques et Métallurgiques des Matériaux), a consisté en une étude approfondie des propriétés physiques du composé Mg_2X (où X représente les éléments Si, Ge et Sn) sous l'effet d'une pression uni-axiale. Cette étude a été menée dans le cadre d'une analyse détaillée des changements induits par la compression sur les caractéristiques structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des matériaux.

Dans cette recherche, les calculs ont été réalisés par simulation ab-initio, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [124,125,126], implémentée dans le code Wien2k [123]. Les termes d'échange et de corrélation électroniques sont traités par l'approximation généralisée du gradient (PBE-GGA) [127], en combinaison avec l'approche Becke-Johnson modifiée (TB-mBJ) [128] qui permet de corriger la sous-estimation habituelle de la bande interdite par la GGA. Nous avons opté pour cette méthode en raison de sa précision et de son efficacité, qui sont largement reconnues dans la majorité des références bibliographiques. Le rayon des sphères atomiques dans le modèle rayon-Muffin est choisi comme suit : 2,30 Bohr pour le silicium (Si), 2,40 Bohr pour le germanium (Ge), 2,30 Bohr pour l'étain (Sn) et 2,15 Bohr pour le magnésium (Mg). La taille des ensembles de base des fonctions d'onde $R_{MT} \times K_{max}$ est fixée à 8, où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère de Muffin-Tin dans la cellule unitaire et K_{max} est la magnitude du plus grand vecteur k dans l'espace réciproque. Afin de discrétiser précisément la première zone de Brillouin, nous avons choisi d'utiliser 3000 points k . L'énergie qui sépare les orbitales électroniques

de cœur et de valence est fixée à -6 Ry. Le critère de convergence est de 10^{-4} Ry pour l'énergie et de 10^{-3} pour la charge électrique (où e est la charge de l'électron). Les propriétés thermoélectriques de transport sont calculées à l'aide du code BoltzTrap2 [129], tandis que les propriétés thermodynamiques sont obtenues avec le logiciel GIBBS2 [130]. Le Tableau 1 présente les paramètres d'entrée utilisés dans le code WIEN2k pour le calcul des différentes propriétés des trois composés.

Tableau 1 – Les paramètres d'entrée inclus dans le calcul des propriétés correspondant à chaque composé étudié.

Matériaux	Rk_{max}	k -points	R_{MT}	
			Elément	R_{MT}
Mg_2Si	8	3000	Mg	2.15
			Si	2.30
Mg_2Ge	8	3000	Mg	2.15
			Ge	2.40
Mg_2Sn	8	3000	Mg	2.00
			Sn	2.30

III.6 Propriétés Structurales

L'optimisation constitue la première étape essentielle dans l'étude d'un matériau, car elle influence significativement la précision des prédictions des autres propriétés. Les matériaux Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$) cristallisent dans une structure anti-fluorite appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n°225), caractérisée par une maille cubique à faces centrées (cfc). Dans ces composés, les atomes de magnésium (Mg) occupent les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$, tandis que les atomes de X ($X = Si, Ge, Sn$) se trouvent aux positions $(0, 0, 0)$ [131]. La structure cristalline de Mg_2X est présentée dans la figure 1, où la configuration à l'équilibre (a) montre l'agencement des atomes dans leur état naturel, tandis que la configuration sous une déformation compressive uni-axiale (b) illustre les modifications de la structure sous l'effet d'une contrainte appliquée dans une seule direction. Les propriétés structurales à l'équilibre sont déterminées par un processus de minimisation de l'énergie, en utilisant l'approximation GGA (Approximation du Gradient Généralisé). La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire est illustrée dans la figure 2 pour

les trois matériaux étudiés. Pour obtenir les paramètres structurels, nous ajustons les données énergie-volume à l'équation d'état de Murnaghan [132], qui est exprimée comme suit :

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} + 1 \right] - \frac{BV_0}{B'-1} \quad (\text{III.7})$$

$$V(P) = V_0 \left[1 + \frac{PB'}{B} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{III.8})$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.9})$$

Où E_0 et V_0 représentent respectivement l'énergie totale et le volume de la maille élémentaire à l'équilibre, tandis que B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression, déterminés au minimum de la courbe $E(V)$.

La constante de réseau optimisée a est extraite du volume d'équilibre via $= \sqrt[3]{V_0/4}$. Les paramètres structurels fondamentaux de Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn sont résumés dans le tableau **III.2**, où ils sont comparés aux résultats expérimentaux et aux précédentes études théoriques. Les valeurs que nous avons obtenues par calcul sont en excellent accord avec les données expérimentales, ainsi qu'avec les résultats théoriques antérieurs et Les figures 2(a), 2(b), 2(c) illustrent l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn respectivement.

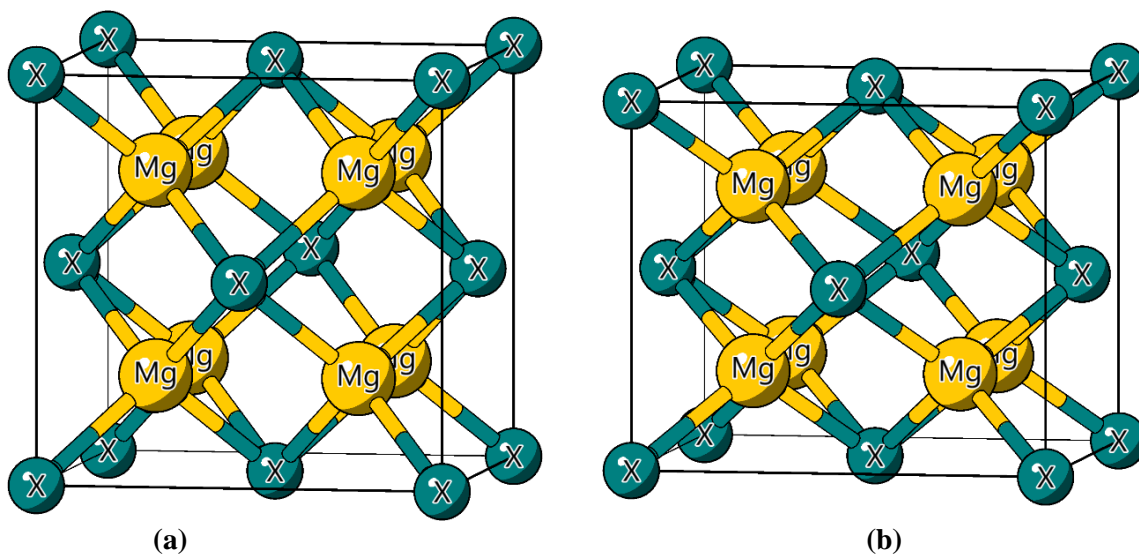


Figure 1 : Structure cristalline de Mg_2X sans (a) et avec (b) compression uni-axiale, les grandes sphères oranges représentent les atomes de Mg tandis que les petites sphères vertes représentent les atomes de X (X= Si, Ge et Sn).

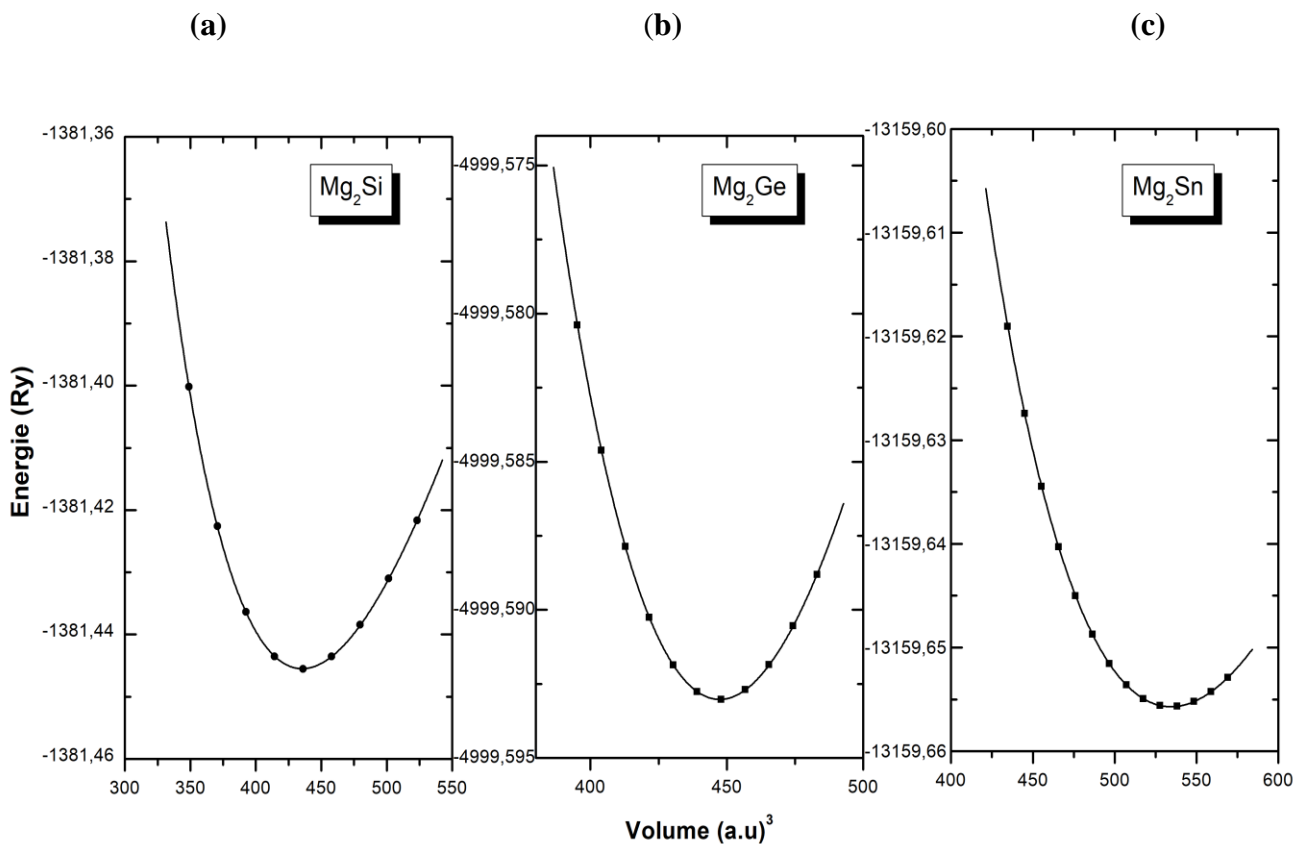


Figure 2 : Énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire pour les composés Mg_2X (X = Si, Ge et Sn), Les courbes sont obtenues en ajustant les données calculées à l'équation de Murnaghan.

Tableau 2 Paramètre de réseau à l'équilibre (a) et module de compressibilité (B) obtenus par l'approximation de la GGA.

Composé	Nos calculs	Autre calculs	Exp.
Mg₂Si			
a (Å)	6.36	6.33 ^a , 6.369 ^b	6.338 ^c
B (GPa)	53.81	58.5 ^a , 54.16 ^b	56.2 ^c
Mg₂Ge			
a (Å)	6.42	6.37 ^a , 6.431 ^b	6.393 ^c
B (GPa)	49.44	54 ^a , 46.295 ^b	54.60 ^c
Mg₂Sn			
a (Å)	6.82	6.73 ^a , 6.827 ^b	6.765 ^d
B (GPa)	40.77	42 ^a , 37.5718 ^b	41.2 ^d

^a Ref. [133], ^b Ref. [134], ^c Ref [135], ^d Ref [136]

La variation des constantes de réseau (a) et (c) pour les matériaux Mg₂Si, Mg₂Ge et Mg₂Sn, lorsqu'ils sont soumis à une contrainte uni-axiale, est présentée à la figure III.3. Les valeurs de la constante de réseau (c) sont déterminées en fixant la contrainte appliquée selon la relation $c=c_0(1+\epsilon)$, où (c_0) représente la constante de réseau à l'équilibre (sans contrainte) et (ϵ) désigne la déformation appliquée le long de l'axe (c). Dans cette étude, cinq niveaux de contrainte compressive ont été appliqués, variant de -2 % à -10 %. Le signe négatif de (ϵ) indique la nature compressive de ces déformations, qui entraînent une réduction de la longueur de l'axe (c). En parallèle, les valeurs de la constante de réseau (a) s'ajustent automatiquement en réponse à l'effet Poisson [137], qui décrit la manière dont un matériau se dilate ou se contracte dans les directions perpendiculaires lorsqu'il est soumis à une contrainte uniaxiale. Ces valeurs de (a) sont obtenues en relaxant complètement la cellule unitaire dans les directions perpendiculaires à l'axe (c), permettant ainsi de minimiser l'énergie totale du système et d'assurer un état d'équilibre pour chaque niveau de déformation appliqué. La figure 3 montre que, pour une déformation de 0 %, les constantes de réseau (a) et (c) sont égales ($a = c$) en raison de la symétrie cubique initiale du matériau. Cependant, lorsque la contrainte de compression uni-axiale est appliquée le long de l'axe (c), la constante de réseau c diminue tandis que la constante de réseau a augmente. Cette variation

est conforme à l'effet Poisson, selon lequel une réduction de (c) s'accompagne d'une augmentation de (a) à mesure que la contrainte de compression devient plus intense.

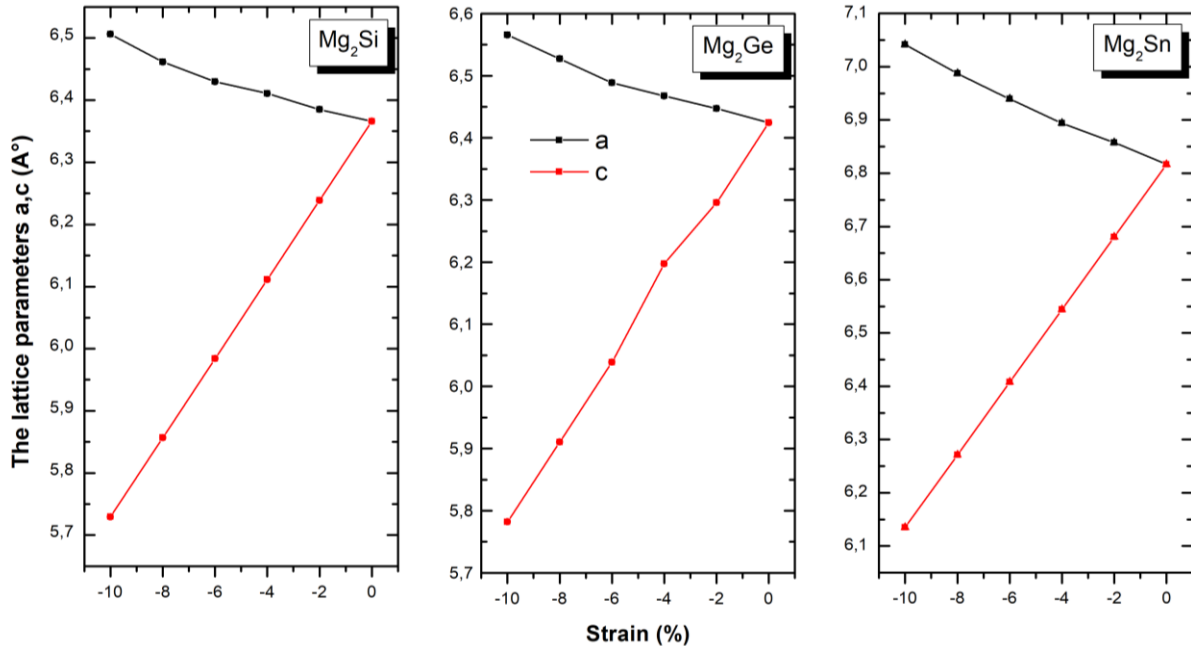


Figure 3 : Évolution des paramètres de réseau *a* et *c* des matériaux en fonction de la contrainte compressive uni-axiale appliquée (ϵ).

III.7 Les propriétés élastiques de la structure du système

La solidité mécanique des matériaux constitue un aspect fondamental pour garantir leur performance et leur durabilité dans diverses applications technologiques. Les constantes élastiques C_{ij} sont des paramètres cruciaux qui décrivent la relation entre les contraintes mécaniques appliquées et les déformations induites dans un matériau. Elles permettent de caractériser non seulement la rigidité du matériau, mais également sa capacité à rester stable sous des perturbations externes.

Dans cette étude, nous avons évalué la solidité mécanique des composés Mg₂X (X = Si, Ge, Sn) à partir de leurs constants élastiques calculés. Les résultats montrent que ces constantes satisfont les critères de stabilité mécanique, ce qui spécifie les conditions nécessaires pour qu'un cristal soit stable dans une structure cubique. En pratique, cela signifie que la forme quadratique de l'énergie

élastique associée à de petites perturbations autour de l'état d'équilibre est positive. Cette propriété garantit que le matériau résiste à une déformation sans s'effondrer structurellement.

De plus, ces résultats confirment que les composés Mg_2X présentent une solidité mécanique adéquate, ce qui les rend particulièrement adaptés pour des applications industrielles dans des environnements où ils pourraient être soumis à diverses contraintes. Leur capacité à maintenir leur intégrité structurelle et mécanique sous pression ou déformation augmente leur potentiel pour des utilisations dans des dispositifs fonctionnant dans des conditions exigeantes, comme les thermoélectriques ou les applications liées à l'énergie.

$$\mathbf{C}_{44} > \mathbf{0}, \mathbf{C}_{11} > \mathbf{C}_{12}, \mathbf{C}_{11} + 2\mathbf{C}_{12} > \mathbf{0} \quad (\text{III.10})$$

Afin d'évaluer les propriétés mécaniques et de confirmer la stabilité de nos composés, nous avons déterminé les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} à partir du paramètre d'équilibre du réseau. Ces constantes ont permis de calculer divers paramètres mécaniques, tels que le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le coefficient de Poisson (ν) et le coefficient d'anisotropie (A). Le module de cisaillement est exprimé par la formule suivante pour les cristaux cubiques [138,139] :

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III.11})$$

Avec G_H étant le module de cisaillement de Hill où :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 2C_{44}}{2} \quad (\text{III.12})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.13})$$

Correspondant respectivement les modules de cisaillement de Voigt et de Reuss.

Le coefficient de Poisson peut être exprimé en fonction du module de compressibilité B et du module de cisaillement G de la manière suivante :

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III.14})$$

Où B est exprimé comme :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III.15})$$

Le module de compressibilité B doit satisfaire la condition $C_{11} < B < C_{12}$. Enfin, le facteur d'anisotropie élastique A joue un rôle important en science industrielle et est donné par [140] :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.16})$$

Tableau 3 Constantes élastiques C_{11} , C_{44} , C_{12} , module de compressibilité B obtenu par l'équation Murnaghan et par les Constantes élastiques, facteur d'anisotropie A , module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de poisson ν et le rapport G/B pour les composés Mg_2X (X=Si, Ge et Sn) sans pression uni-axiale.

Composé	a(A°)	Constates élastiques,(GPa)			Modules,(GPa)			ν	A	G/B
		C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	E	G			
Mg₂Si	6.36	114.83	23.80	46.72	54.15	107.98	46.24	0.167	1.03	0.85
Exp.	/	126.0	26.0	48.5	59.0	/	/	/	/	/
Autres.	6.33	117.60	23.20	45.50	54.70	108.10	46.20	0.17	0.96	0.84
Mg₂Ge	6.42	107.75	20.59	41.26	49.64	98.63	42.19	0.168	1.007	0.85
Exp.	/	117.90	23.0	46.5	54.6	/	/	/	/	/
Autres.	6.73	110.60	15.17	42.12	46.98	106.94	44.36	0.12	0.88	0.94
Mg₂Sn	6.82	65.39	28.48	31.34	40.78	64.70	26.18	0.21	1.69	0.64
Exp.	/	82.40	20.80	36.60	41.33	/	/	/	/	/
Autres.	6.83	83.71	39.79	21.69	42.36	74.78	21.79	0.21	0.98	0.51

En résumé, le tableau 3 présente les constants élastiques des composés Mg_2X , fournissant ainsi des informations essentielles sur leurs propriétés mécaniques. Ces données permettent non seulement de mieux comprendre la relation entre les caractéristiques structurales et les performances mécaniques de ces matériaux, mais aussi de comparer l'effet des différents éléments X ($X = Si, Ge, Sn$) sur ces propriétés. D'après les résultats obtenus, les composés étudiés se révèlent élastiquement stables, car ils respectent les critères de stabilité élastique, confirmant que leur structure cubique est mécaniquement stable. Il est intéressant de noter que la valeur du module de compressibilité (B), dérivée des constants élastiques, est remarquablement proche de celle calculée par la méthode de minimisation de l'énergie. Cette concordance témoigne de la fiabilité et de la précision des calculs effectués, soulignant la robustesse des résultats obtenus pour ces composés.

Lors de l'analyse des trois composés, il a été observé que la constante C_{11} est supérieure à la constante C_{44} , ce qui indique que ces composés offrent une résistance moindre à la déformation en cisaillement pur par rapport à la compression unidirectionnelle. Le paramètre d'anisotropie élastique (A) joue un rôle clé en ingénierie pour détecter les microfissures dans les matériaux. L'écart par rapport à 1 reflète le degré d'anisotropie élastique d'un cristal. D'après les valeurs de A indiquées dans le tableau (3), tous les composés Mg_2X ($X=Si, Ge$ et Sn) présentent un comportement anisotrope et ont une faible probabilité de développer des microfissures ou des défauts structurels pendant leur croissance.

Nos résultats concernant le module de Young (Y), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) pour les trois composés, obtenus en utilisant la GGA, sont présentés dans le Tableau (3).

Tableau 4 Constantes élastiques C_{11} , C_{44} , C_{12} , module de compressibilité B obtenu par l'équation Murnaghan et par les Constantes élastiques, facteur d'anisotropie A , module de Young (E), module de cisaillement (G), coefficient de poisson ν et le rapport G/B pour les composés Mg_2X ($X=Si$, Ge et Sn) avec pression uni-axiale.

Composé	Constates élastiques,(GPa)			Modules,(GPa)			A	ν	G/B
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	E	G			
Mg₂Si									
(-2%)	120.31	24.98	45.08	56.76	108.87	46.12	0.95	0.18	0.81
(-4%)	122.41	27.52	48.55	59.15	113.55	48.11	1.31	0.18	0.81
(-6%)	125.39	30.01	42.24	61.80	107.51	44.42	0.89	0.21	0.72
(-8%)	127.73	32.12	40.28	63.99	105.97	43.29	0.84	0.22	0.68
(-10%)	128.32	33.68	36.38	65.23	101.18	40.75	0.77	0.24	0.63
Mg₂Ge									
(-2%)	111.84	22.12	41.77	52.03	101.14	43.00	0.93	0.175	0.83
(-4%)	114.69	24.50	40.79	54.56	101.24	42.51	0.90	0.190	0.78
(-6%)	117.33	26.72	39.22	56.93	100.47	41.66	0.87	0.205	0.73
(-8%)	118.66	28.61	36.05	58.63	97.05	39.64	0.80	0.224	0.68
(-10%)	120.08	30.37	32.74	60.28	93.36	37.59	0.68	0.241	0.62
Mg₂Sn									
(-2%)	74.40	25.72	29.48	41.95	67.55	27.42	1.21	0.231	0.65
(-4%)	77.89	26.11	28.31	43.37	67.80	27.34	1.09	0.239	0.63
(-6%)	79.36	27.02	27.34	44.56	66.24	26.33	1.04	0.248	0.59
(-8%)	81.12	27.74	25.50	45.54	65.48	25.98	0.96	0.260	0.56
(-10%)	81.34	28.89	25.11	46.38	64.77	25.56	0.96	0.267	0.59

Ainsi, le tableau 4 regroupe les valeurs des constantes élastiques des différents substituants soumis à des contraintes uniaxiales allant de -2 % à -10 %. Ces données permettent d'évaluer l'impact de ces déformations sur les propriétés mécaniques des matériaux, telles que leur rigidité, leur résistance au cisaillement et leur capacité à conserver leur forme sous l'effet de contraintes mécaniques. Les résultats obtenus indiquent que les composés étudiés présentent une stabilité élastique, conformément aux critères de stabilité élastique établis. Cela confirme que leur structure cubique demeure mécaniquement stable, même sous l'effet de contraintes, ce qui témoigne de leur capacité à résister aux déformations sans compromettre leur intégrité structurelle.

D'après l'analyse, il a été constaté que les valeurs des constantes élastiques C_{11} et C_{12} augmentent de manière significative avec l'augmentation de la pression, traduisant une amélioration de la rigidité du matériau sous contrainte. En revanche, la constante C_{44} présente une diminution, suggérant une réduction de la résistance au cisaillement dans ces conditions.

Sous l'effet de la pression, une diminution significative des modules d'élasticité E , du module de cisaillement G et du coefficient de Poisson ν est observée. Cette réduction est attribuée à la compression de la structure cristalline, modifiant les liaisons interatomiques et la réponse mécanique du matériau. La baisse des valeurs de E et G traduit une réduction de la rigidité du matériau, le rendant ainsi plus flexible sous contrainte. Par ailleurs, la diminution de ν indique une baisse de la déformation transversale par rapport à la déformation longitudinale. Ce phénomène est crucial pour évaluer la performance des matériaux sous des conditions de haute pression, où la stabilité et la résistance sont des critères essentiels. Ces résultats soulignent l'importance d'analyser l'évolution des propriétés mécaniques sous pression pour des applications nécessitant une résistance renforcée.

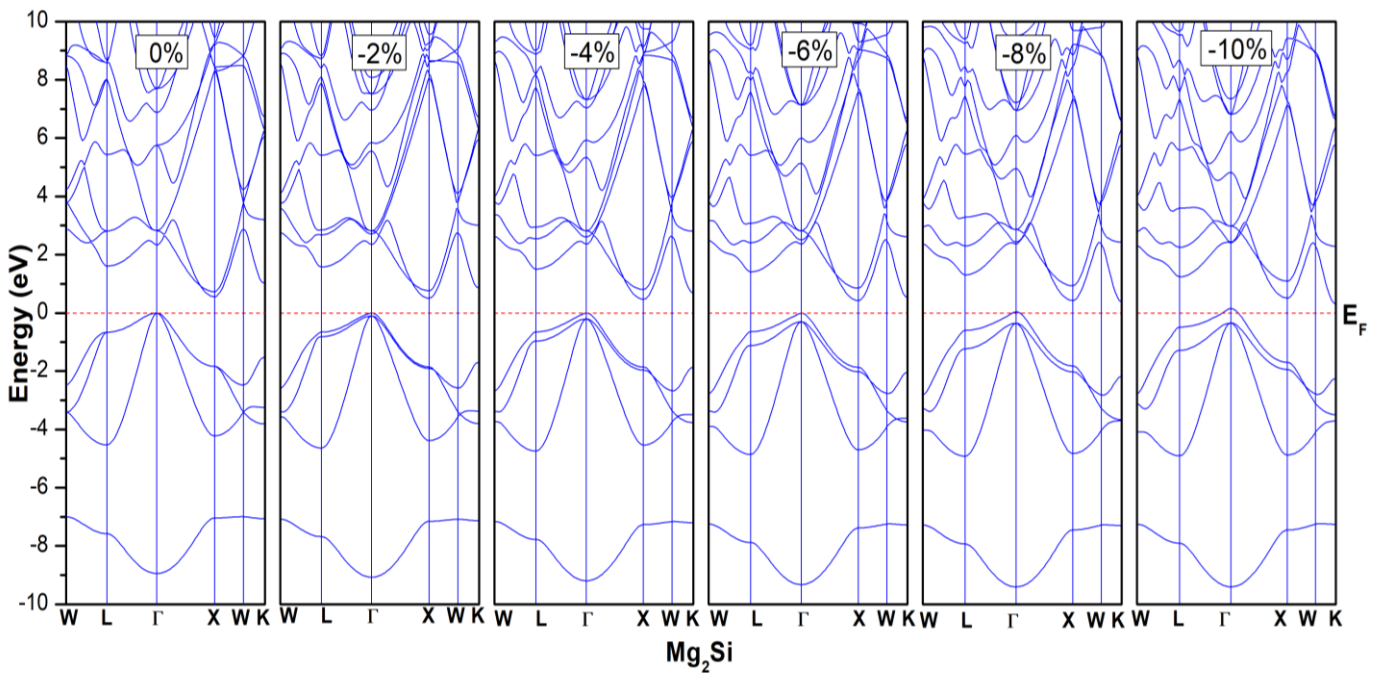
III.5 Propriétés Electroniques

III.5.1 Structure de bande

La bande interdite est en effet un paramètre crucial dans la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. Elle joue un rôle déterminant dans ses caractéristiques optiques, électroniques et thermoélectriques. La connaissance approfondie de la structure de bande électronique permet d'évaluer les performances potentielles du matériau dans des applications technologiques, notamment dans les dispositifs électroniques, photovoltaïques, ou thermoélectriques. Une analyse précise de la bande interdite aide également à prédire la réponse du matériau à différentes conditions externes, telles que la pression ou la température.

Nous calculons la structure électronique des matériaux d'intérêt avec les approximations (GGA+mBJ). Les structures de bandes sont représentées dans la figure 4 pour Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn . Dans le cas sans compression (c'est-à-dire à l'équilibre), le maximum de la bande de

valence est situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction est situé au point X. Les trois composés sont donc des semi-conducteurs à gap indirect (Γ -X) avec les énergies de bande interdite suivantes : 0,557, 0,569 et 0,202 eV pour Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn , respectivement. Les valeurs théoriques précédentes pour la bande interdite sont de 0,570 eV pour Mg_2Si [141], 0,61 eV pour Mg_2Ge [142] et 0,305 eV pour Mg_2Sn [143]. De même, les mesures expérimentales effectuées par Winkler et al. [144] ont donné les valeurs de 0,77 eV (Mg_2Si), 0,74 eV (Mg_2Ge) et 0,36 eV (Mg_2Sn). Comparés à la théorie et à l'expérience, nos résultats montrent une concordance raisonnable. On observe que l'application d'une compression uni-axiale modifie la direction du gap indirect de Γ -X à Γ -K. Ce changement se produit à -8% pour le Mg_2Ge et le Mg_2Sn . Ce changement se produit à -8% pour le Mg_2Si , à -10% pour le Mg_2Ge et à -6% de déformation uni-axiale pour le Mg_2Sn . Il convient également de noter que l'application d'une déformation uni-axiale à ces composés lève la dégénérescence des bandes de valence et de conduction près du niveau de Fermi. Ce phénomène devient plus important avec l'augmentation de la déformation compressive.



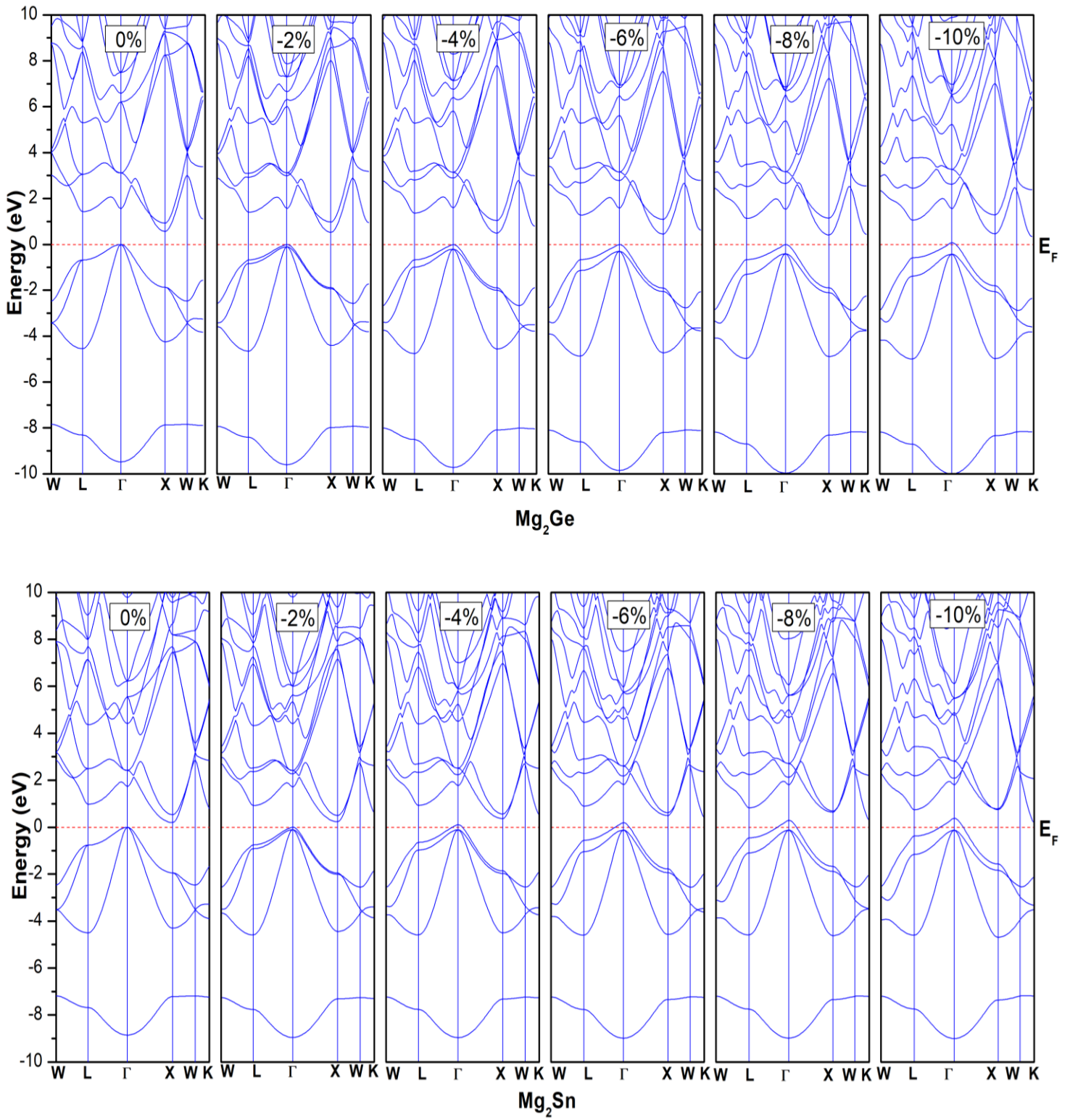


Figure 4 : Étude des structures de bandes électroniques de Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn sous pression uni-axiale : Approches GGA + mBJ

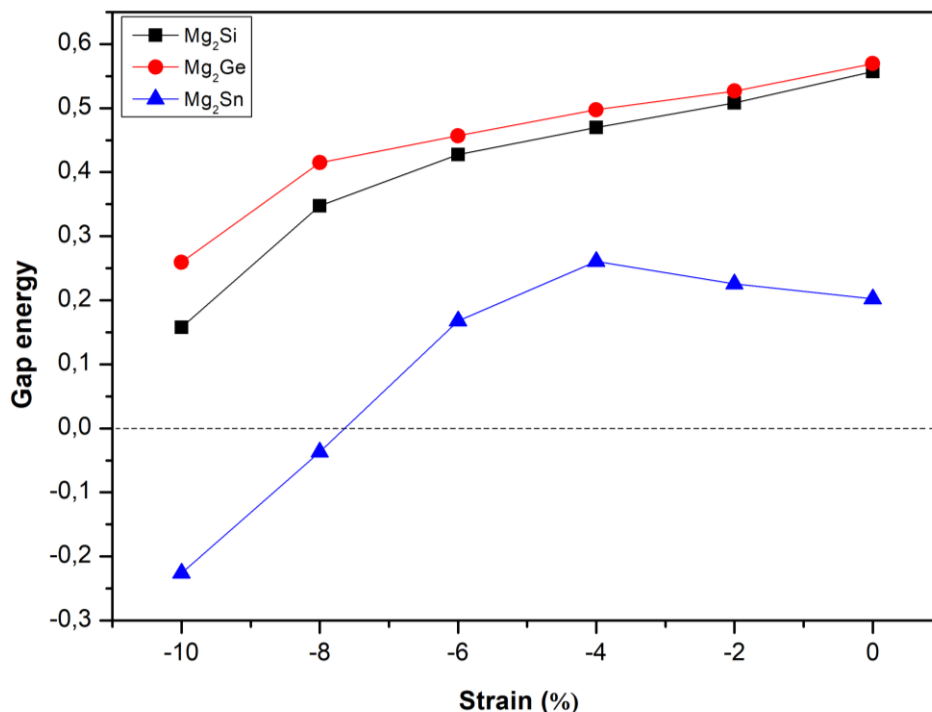


Figure 5 : Evolution de l'énergie de gap en fonction de la déformation uni-axiale pour nos composants.

La bande interdite joue un rôle essentiel dans de nombreuses applications. Son évolution en fonction de la déformation uni-axiale appliquée aux composés étudiés est présentée à la figure 5. Il est constaté que la bande interdite du Mg₂Si et du Mg₂Ge diminue de manière uniforme avec l'augmentation de la pression uni-axiale sur toute la plage des contraintes (de -2 % à -10 %). En revanche, le Mg₂Sn montre un comportement distinct marqué par des inversions de tendance. L'énergie de la bande interdite reste positive et augmente très lentement jusqu'à -4 %. Pour des contraintes supérieures à -4 %, elle diminue rapidement pour devenir finalement négative aux alentours de -8 % et au-delà. Ce résultat confirme le caractère semi-métallique du Mg₂Sn dans la plage de contraintes uni-axiales comprise entre -8 % et -10 %.

III.6 Propriétés Thermodynamiques

III.6.1 Courbe de dispersion

Les propriétés thermodynamiques, telles que la capacité thermique et la conductivité thermique, sont effectivement liées au comportement des phonons dans le cristal [145]. Les phonons, qui sont des quanta de vibration du réseau cristallin, sont décrits par la relation de dispersion $\omega(k)$, qui représente la fréquence des phonons en fonction de leur vecteur d'onde k . Cette relation permet de comprendre comment les phonons se propagent dans le cristal et comment ils contribuent aux propriétés thermiques du matériau [146]. Pour vérifier la stabilité dynamique de nos composés, nous calculons les courbes de dispersion des phonons. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 6, où nous illustrons la relation de dispersion pour chaque composé afin d'étudier leur comportement dynamique et leur stabilité sous différentes températures et conditions de pression. Les fréquences calculées des phonons pour les trois matériaux, qu'ils soient soumis ou non à une déformation uni-axiale, sont toutes positives, ce qui montre que les composés Mg_2X restent dynamiquement stables et conservent leur stabilité structurale, même sous une contrainte compressive uni-axiale allant jusqu'à -10%. La figure 6 montre que les composés Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$) présentent deux branches de fréquence, acoustique et optique. En réduisant le numéro atomique de X (de Sn à Si), les branches acoustique et optique se chevauchent davantage, et la branche acoustique s'élargit. De plus, l'application d'une contrainte uni-axiale lève la dégénérescence des branches acoustiques transversales, entraînant une séparation de leurs fréquences. Ces résultats illustrent comment la composition chimique et les contraintes appliquées affectent les vibrations du réseau et la stabilité dynamique des matériaux.

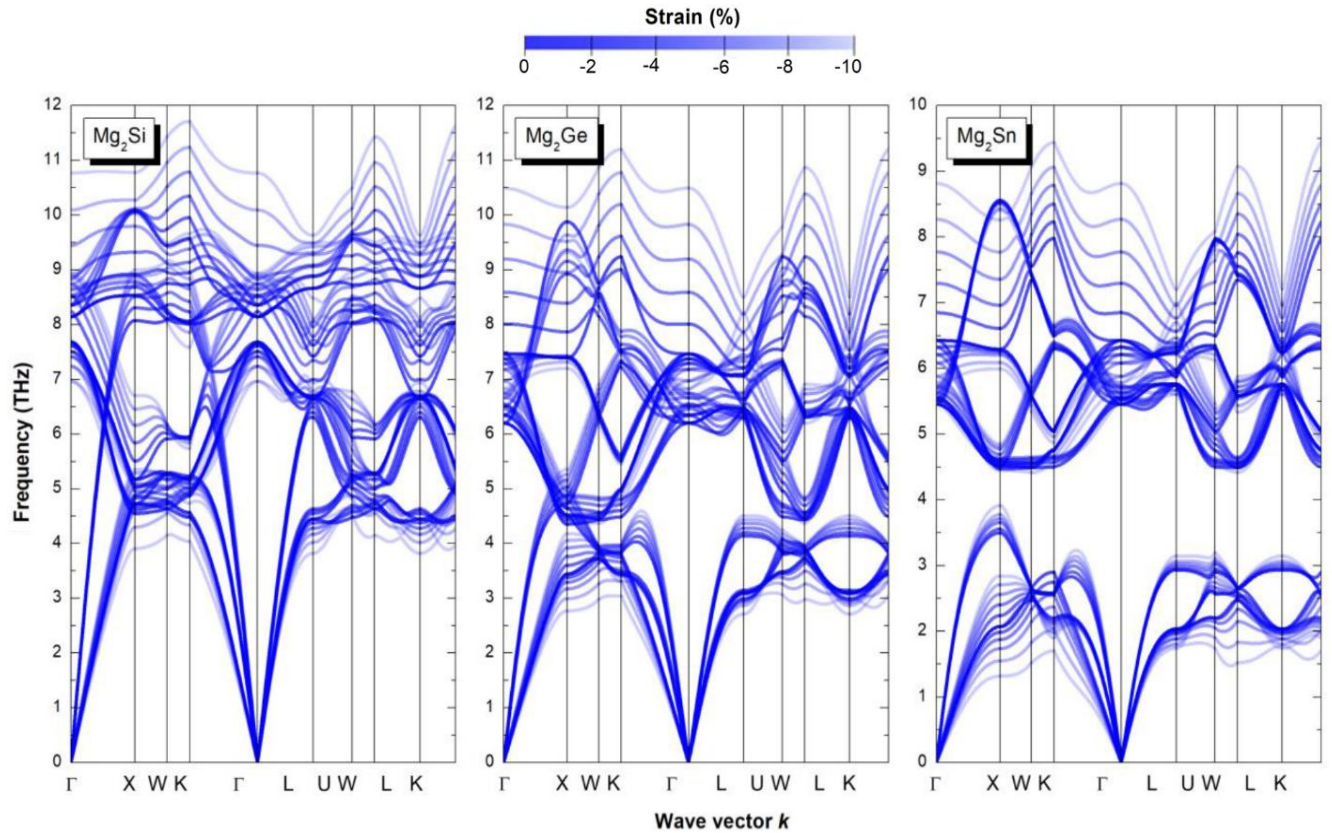


Figure 6 : Courbes de dispersion en fonction de la déformation uni-axiale pour les composés Mg_2X . Les courbes foncées indiquent des déformations faibles tandis que les courbes claires indiquent des déformations plus élevées.

III.6.2 Énergie libre de Gibbs

La variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) est un critère clé pour évaluer la spontanéité d'un processus chimique ou physique. La figure 7 illustre l'évolution de G en fonction de deux paramètres essentiels : la température et la déformation uni-axiale, permettant ainsi d'analyser le comportement thermodynamique des matériaux soumis à des contraintes mécaniques spécifiques. À température constante, une différence positive de ΔG ($\Delta G > 0$) indique que la transition de l'état non comprimé à l'état comprimé n'est pas spontanée. Parmi les matériaux étudiés, Mg_2Sn se distingue par une faible sensibilité aux contraintes appliquées, caractérisée par une variation modeste de G , tandis que Mg_2Si et Mg_2Ge montrent des variations plus importantes. En effet, La variation de l'énergie libre est d'environ 0,16 eV/atome pour Mg_2Sn , comparé à 0,30 eV/atome

pour Mg_2Si et Mg_2Ge . Cette diminution de G avec la température peut être expliquée par une augmentation plus marquée de l'enthalpie (H) du système par rapport à l'augmentation de son entropie (S).

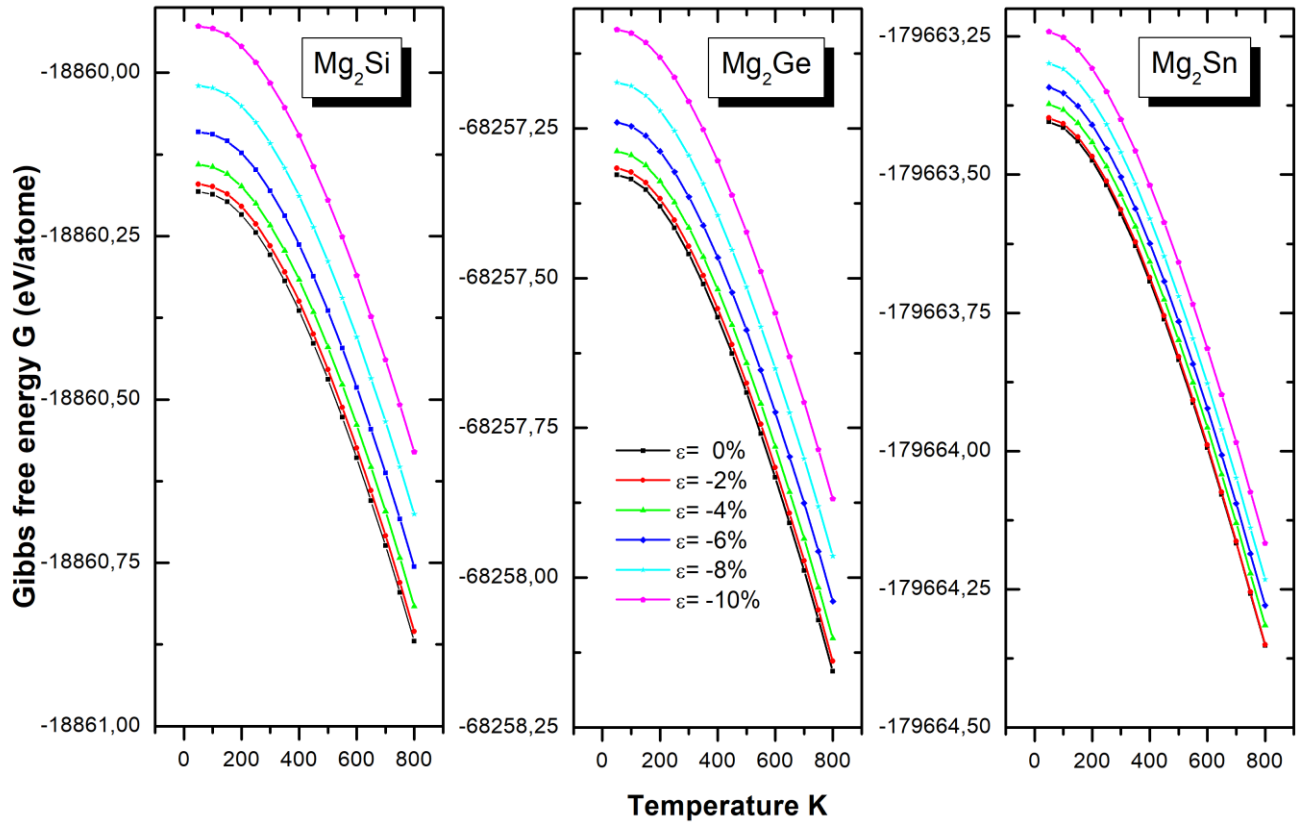


Figure 7 : Énergie libre de Gibbs G en fonction de la température et pour différentes déformations uni-axiales (ϵ).

III.6.3 Capacité thermique

La capacité thermique est une propriété clé en thermodynamique, indiquant la capacité d'un matériau à stocker de l'énergie sous forme de chaleur. Elle se divise en deux principales contributions : la contribution vibrationnelle, provenant des vibrations des atomes dans le réseau cristallin, et la contribution électronique, liée aux électrons libres présents dans le matériau [147, 148]. Toutefois, cette dernière peut être ignorée, étant donné que les composés étudiés sont des semi-conducteurs. La figure 8 montre l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la

température, pour les cas sans contrainte et avec une contrainte de -10%. D'après cette figure, la déformation uni-axiale semble avoir un impact léger sur la capacité calorifique. De plus, la déformation appliquée conduit à une diminution de la capacité calorifique (C_V) à basse température. À des températures plus élevées, la capacité thermique des trois composés converge vers la même valeur de 74 J/mol K. Cette observation est parfaitement cohérente avec la limite classique de la loi de Dulong-Petit [149], qui indique que la capacité thermique des solides tridimensionnels au-delà de la température ambiante est donnée par $C_V = 3NR$, où N est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire (qui est de trois dans notre cas) et R est la constante des gaz.

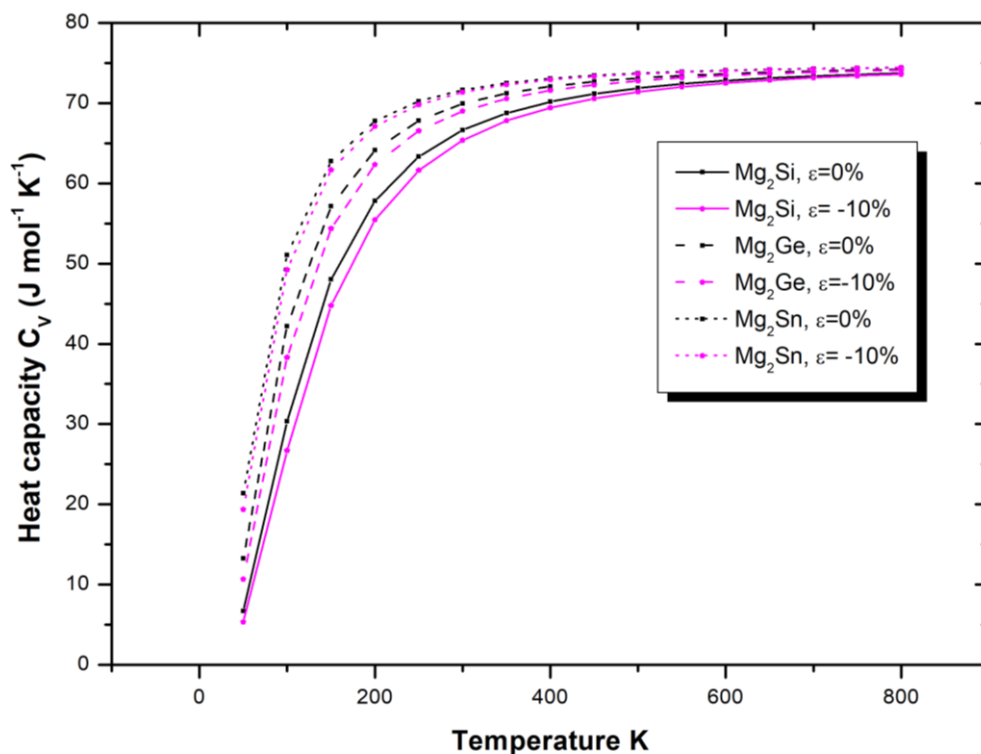


Figure 8 : Capacité thermique C_V en fonction de la température à l'équilibre et d'une contrainte uni-axiale de -10%.

III.6.4 Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique, noté généralement α , quantifie la variation dimensionnelle d'un matériau lorsqu'il est exposé à un changement de température. Cette capacité est liée aux vibrations atomiques provoquées par l'agitation thermique. Plus le coefficient de dilatation est faible, moins le matériau se déforme. La variation du coefficient de dilatation en fonction de la température pour différentes valeurs de déformation uni-axiale pour Mg_2X est illustrée dans la figure 9. Le coefficient de dilatation augmente rapidement lorsque la température passe de 0 à 200 K avec une influence quasi nulle de la pression. Au-dessus de 300 K, la variation en fonction de la température devient non linéaire et assez lente. L'effet de la déformation uni-axiale ne devient perceptible qu'à haute température. Il est important de noter que nos composés ont initialement une symétrie cubique, ce qui signifie que l'expansion thermique est la même dans toutes les directions, c'est-à-dire que les matériaux sont isotropes. Une fois la compression uni-axiale appliquée, la symétrie n'est plus cubique. Par conséquent, la dilatation thermique n'a pas la même valeur dans les directions $a=b$ et c . Nous observons également pour une température de 300 K dans la figure 10 que α augmente dans l'intervalle de 0 à -2% de la déformation en compression et diminue ensuite progressivement. Ce comportement est partagé par les trois composés de Mg_2X étudiés et sur l'ensemble de l'intervalle de température.

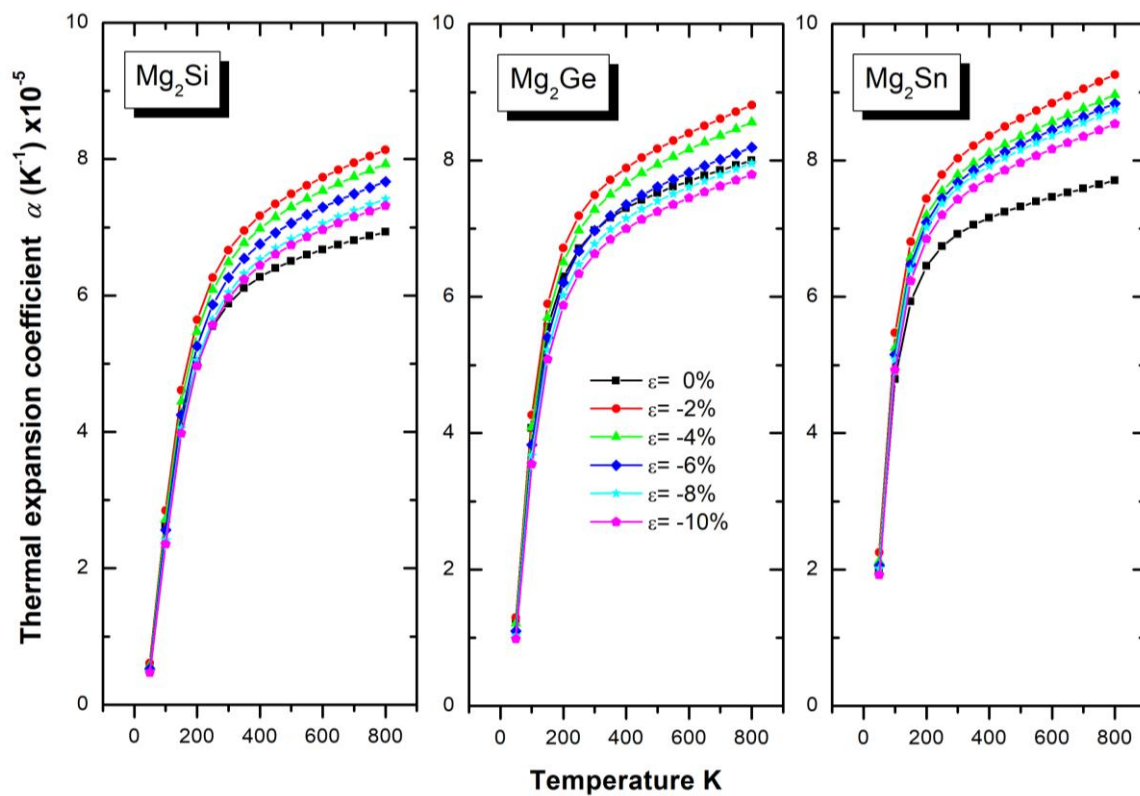


Figure 9 : Coefficient de dilatation thermique α de nos composés en fonction de la température et pour différentes contraintes uni-axiales ϵ .

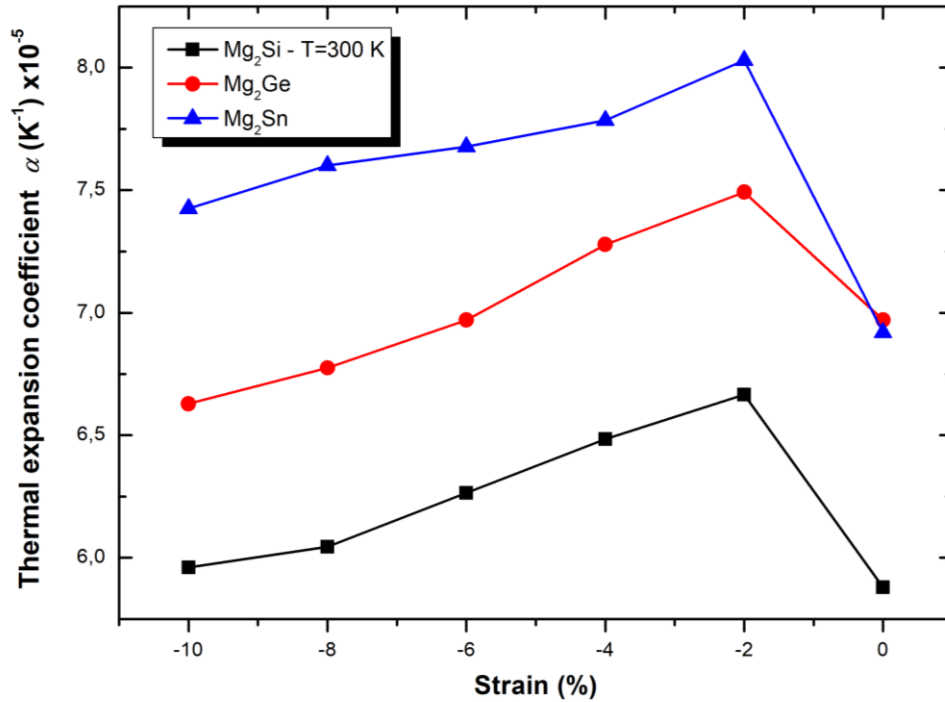


Figure 10 : Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la contrainte uni-axiale pour une température de 300 K.

III.7 Propriétés thermoélectriques

Les générateurs thermoélectriques fonctionnent en convertissant directement la chaleur en électricité, un processus dont l'efficacité est évaluée par le facteur de mérite ZT . Ce paramètre clé est déterminé par le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique totale et la température, qui ensemble caractérisent les performances des matériaux thermoélectriques. Dans ce travail, nous examinons les propriétés de transport des composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn dans une plage de température comprise entre 200 et 800 K. À l'aide de la méthode semi-classique de Boltzmann et du code BoltzTraP2, nous analysons ces matériaux pour évaluer leur potentiel en tant que solutions efficaces pour des applications de conversion de chaleur en électricité. Nous avons fixé la température maximale d'étude à 800 K pour garantir que les composants restent dans leur état solide, puisque le point de fusion des composés se situe entre 800 et 1200 K [150]. L'étude de la réponse des propriétés de transport à la pression uni-axiale appliquée dans la gamme de 0 % à -10 % permet d'analyser comment la déformation affecte les performances des substances. De plus, pour obtenir des résultats précis, il est essentiel de réaliser un calcul auto-cohérent avec un

grand nombre de points k , ce qui permet d'assurer une bonne convergence des résultats. L'utilisation de 10 000 points k est une approche appropriée pour garantir la précision des calculs dans ce contexte.

III.7.1 Le coefficient de Seebeck

Le coefficient Seebeck, qui mesure la différence de potentiel générée par un gradient de température, est un indicateur essentiel pour évaluer les performances thermoélectriques d'un matériau. Comme le montre la figure 11, ce coefficient varie en fonction de la température ainsi que de la compression uni-axiale appliquée au matériau. À une température de 350 K, en l'absence de pression, les composés Mg_2Si et Mg_2Ge présentent des valeurs relativement élevées de coefficient Seebeck, respectivement de $650 \mu VK^{-1}$ et $750 \mu VK^{-1}$. En revanche, pour le composé Mg_2Sn , la valeur du coefficient Seebeck est bien plus faible, se limitant à $170 \mu VK^{-1}$.

Pour des déformations de 0 % et de -2 %, on observe que la valeur de S augmente progressivement avec la croissance de la température, atteignant un maximum à 350 K, avant de diminuer significativement. Pour des compressions uni-axiales plus élevées, comprises entre -4 % et -10 %, on observe que le coefficient de Seebeck augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre un point de saturation, à l'exception du Mg_2Sn , pour lequel aucune saturation n'est observée. Avec l'augmentation des déformations sous pression, le coefficient Seebeck diminue progressivement. Ce phénomène, particulièrement notable lors du passage de faibles à fortes contraintes, réduit l'efficacité des générateurs thermoélectriques. Il convient de noter que les composés non contraints présentent un coefficient Seebeck positif sur l'ensemble de la gamme de température étudiée. Cela indique que ces matériaux agissent comme des semi-conducteurs de type p, où les trous, et non les électrons, sont les porteurs de charge majoritaires. Cependant, à certaines températures et sous certaines compressions appliquées au Mg_2Si et au Mg_2Ge , la valeur de S devient négative, ce qui révèle un changement de la nature de ces semi-conducteurs, passant du type p au type n [151].

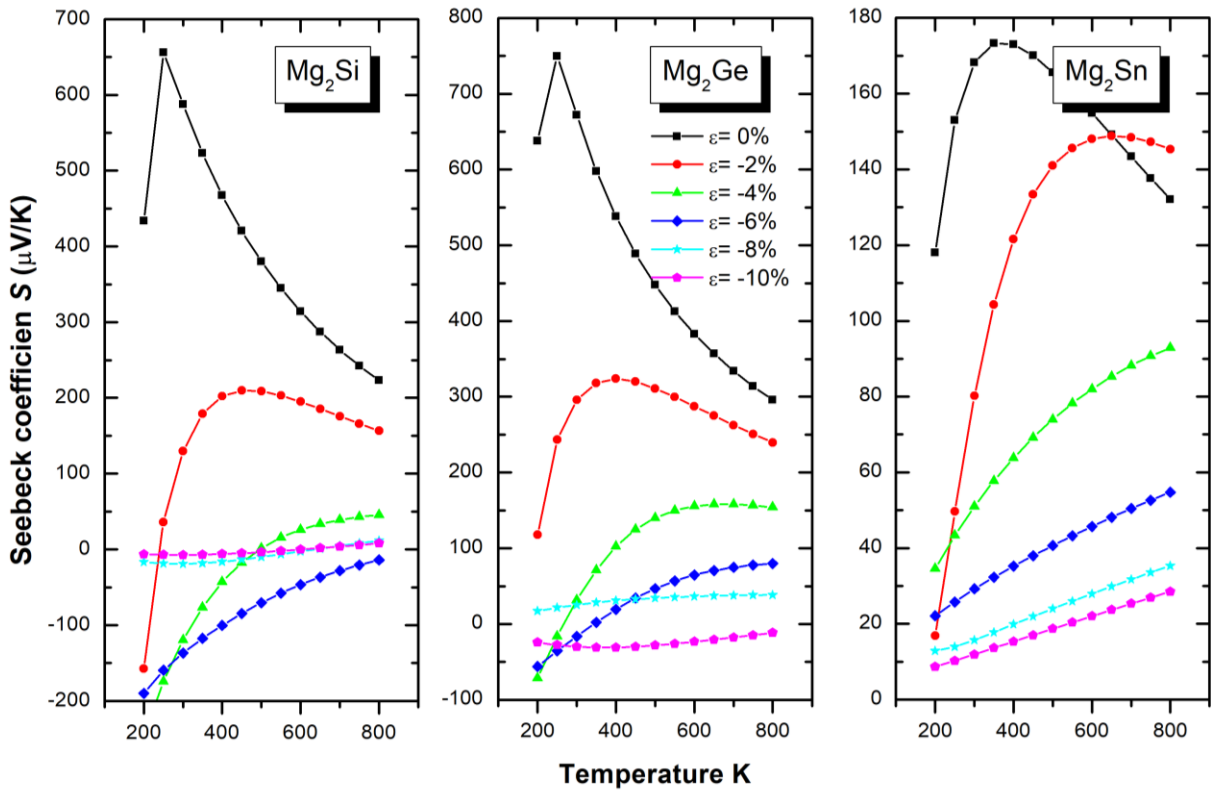


Figure 11 : Coefficient Seebeck S en fonction de la température et pour différentes contraintes uni-axiales ϵ

III.7.2 La conductivité électrique

La conductivité électrique d'un matériau est fortement influencée par la mobilité des porteurs de charge, tels que les électrons et les trous, qui peuvent être affectés par divers facteurs comme la présence d'impuretés et de défauts dans la structure cristalline. Dans le cas des matériaux thermoélectriques, ces porteurs de charge se déplacent des zones chaudes vers les zones froides, générant ainsi un courant électrique en réponse à un gradient thermique. Ce phénomène est essentiel pour la conversion de l'énergie [152, 153,154]. La figure 12 montre l'évolution de la conductivité électrique (σ/τ) en fonction de la température et des déformations uni-axiales pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn . Les résultats indiquent que la conductivité électrique augmente avec la température et la pression uni-axiale. Cette augmentation est plus marquée pour les matériaux ayant un numéro atomique plus faible, comme Mg_2Si , qui présente des électrons plus mobiles, facilitant ainsi la conduction électrique. Ces observations suggèrent que les propriétés électriques peuvent être optimisées en ajustant la température, la pression et la composition chimique des matériaux pour améliorer leurs performances thermoélectriques.

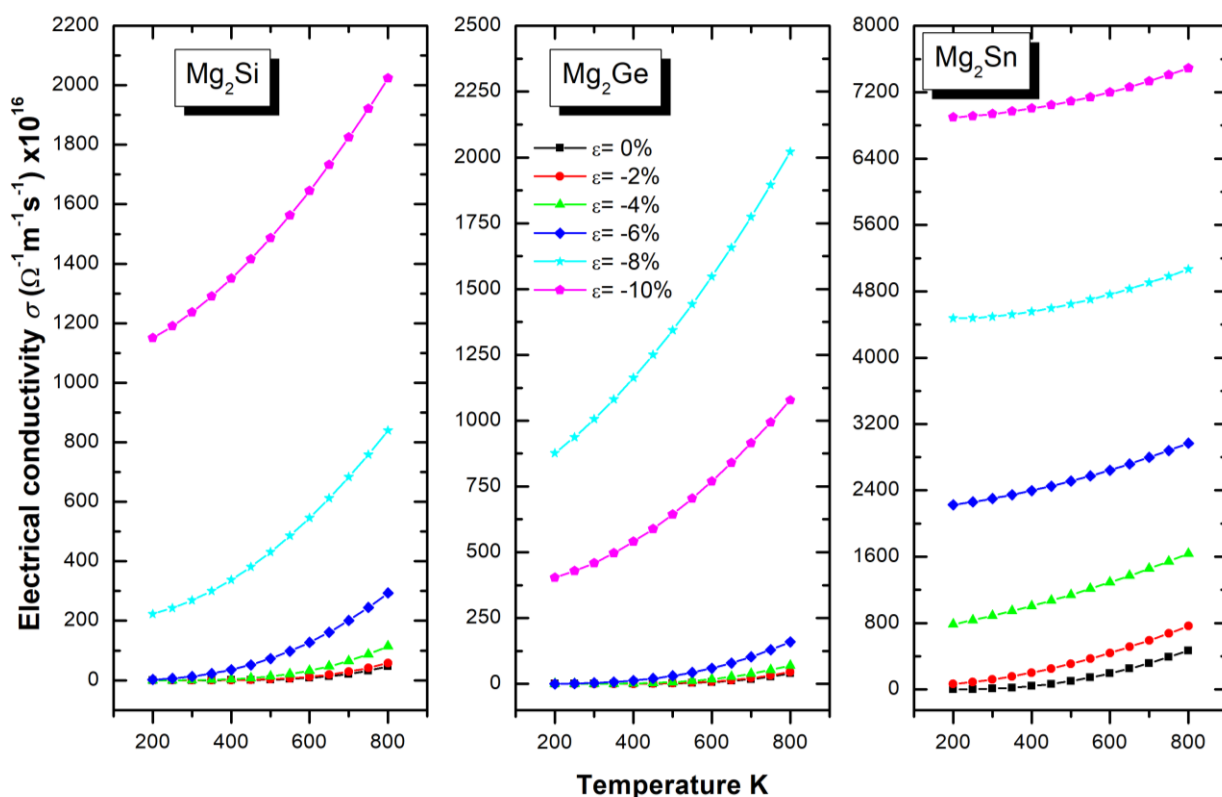


Figure 12 : Conductivité électrique σ en fonction de la température et pour différentes contraintes uni-axiales ϵ .

III.7.3 La conductivité thermique

Un matériau thermoélectrique de qualité doit posséder une conductivité thermique faible afin de maintenir efficacement un gradient de température, essentiel pour optimiser la conversion de l'énergie thermique en électricité [152,153]. En effet, une conductivité thermique élevée entraîne une dissipation de chaleur, réduisant ainsi l'efficacité des dispositifs thermoélectriques. La figure 13 présente l'évolution de la conductivité thermique par temps de relaxation (κ/τ) en fonction de la température et des déformations uni-axiales pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn . Les résultats montrent qu'une augmentation de la température et de la pression uni-axiale conduit à une élévation de la conductivité thermique pour tous les matériaux étudiés. Toutefois, cette tendance est défavorable aux performances thermoélectriques, car une conductivité thermique excessive nuit aux applications nécessitant un gradient thermique stable pour une efficacité optimale.

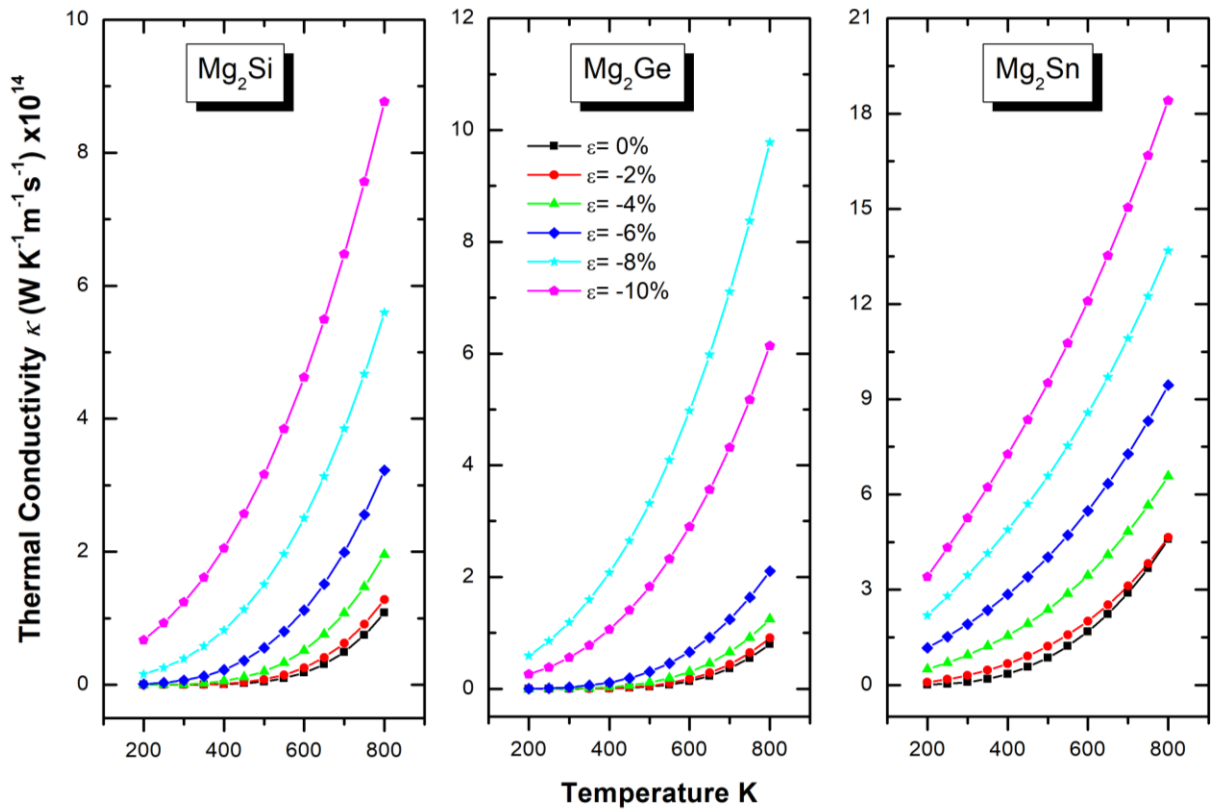


Figure 13 : La conductivité thermique κ des composés en fonction de la température et sous différentes contraintes uni-axiales (ϵ).

III.7.4 Le facteur de mérite

Après avoir déterminé les paramètres de transport, nous pouvons ensuite calculer le facteur de mérite sans dimension, ZT , qui permet d'évaluer l'efficacité d'un matériau pour des applications thermoélectriques. Un matériau dont la valeur de ZT est égale ou supérieure à 1 est généralement considéré comme prometteur pour les dispositifs thermoélectriques. Ce facteur de mérite représente l'efficacité de la conversion de la chaleur en électricité, et un ZT élevé indique une meilleure performance pour la récupération d'énergie thermique dans des conditions réelles d'application, comme dans des générateurs thermo-électriques ou des systèmes de gestion de la chaleur.

La figure 14 illustre l'évolution du facteur de mérite ZT en fonction des déformations uni-axiales et de la température pour les composés Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn est illustrée à la figure 14. À température d'équilibre (c'est-à-dire 0 % de déformation) et à 350 K, la valeur maximale de ZT est de 0,35 pour Mg_2Si et 0,48 pour Mg_2Ge . En revanche, pour Mg_2Sn , la valeur maximale de ZT

atteint 0,30 à -2 % de déformation et à 700 K. La dépendance en température du facteur de mérite ZT suit une tendance similaire à celle du coefficient Seebeck. L'analyse de la figure 14 permet de mettre en évidence l'impact de la pression uni-axiale sur la réponse thermoélectrique de ces composés. Sous pression uni-axiale croissante, allant de 0 % à -10, on observe que ZT diminue considérablement et atteint presque zéro pour Mg_2Si et Mg_2Ge à une déformation de -10 %. Ce comportement de ZT est parfaitement cohérent avec la dépendance du coefficient Seebeck (S) et de la conductivité thermique (κ) par rapport à la pression, évoquée précédemment.

L'application d'une compression uni-axiale sur un composé Mg_2X semble nuire à ses performances thermoélectriques, comme en témoigne la diminution du facteur de mérite ZT sous pression. Par conséquent, pour maximiser l'efficacité de ces matériaux, il serait préférable de les intégrer dans des structures ou des applications où la compression uni-axiale est réduite au minimum, voire évitée.

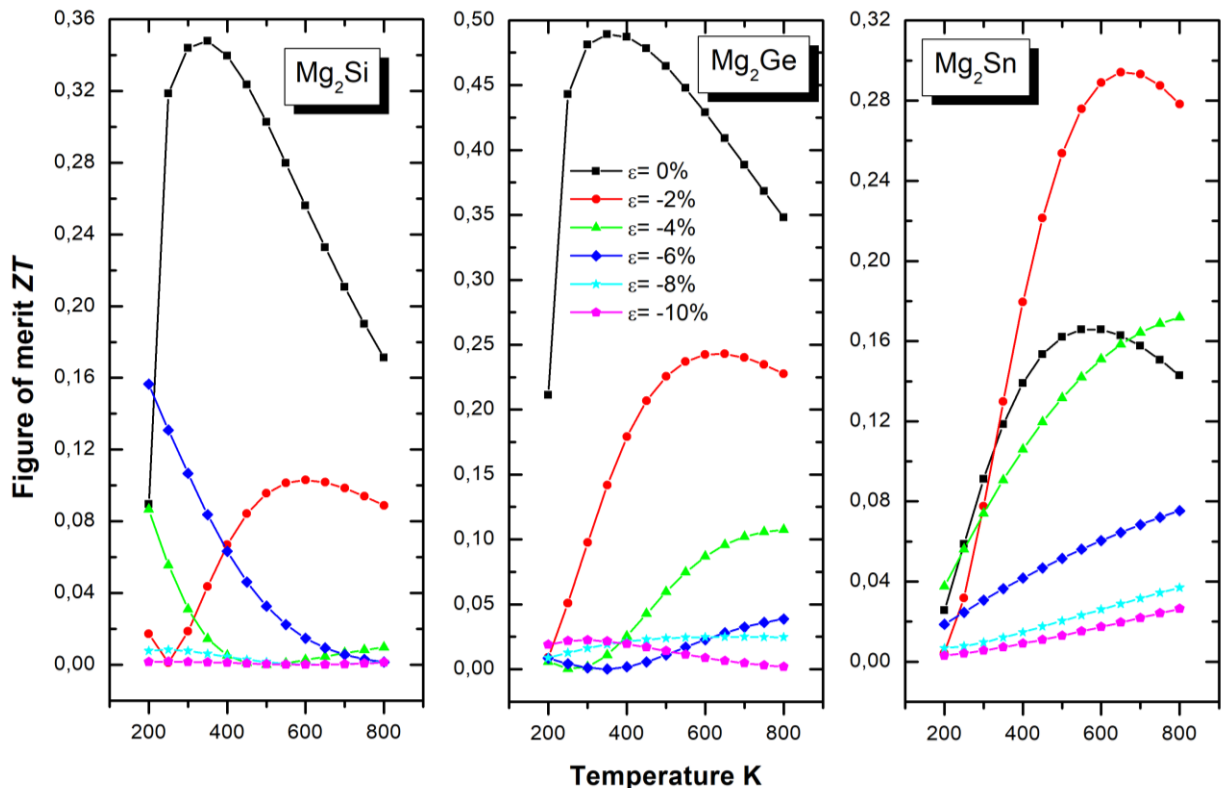


Figure 14 : Evolution du facteur de mérite ZT en fonction de la température, sous différentes contraintes uni-axiales (ϵ).

III.8 Conclusion

L'étude des effets de la pression uniaxiale sur les composés Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$), réalisée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et du potentiel mBJ, révèle une diminution significative de la bande interdite. Cette diminution s'accompagne d'un changement de transition électronique, passant de la direction $\Gamma-X$ à $\Gamma-K$. Une contrainte supérieure à -8 % provoque une transition de Mg_2Sn vers un état semi-métallique, caractérisé par une bande interdite négative.

Les analyses de dispersion phononique confirment la stabilité dynamique des matériaux jusqu'à une déformation de -10 %. Toutefois, la compression uni-axiale affecte négativement leurs performances thermoélectriques, entraînant une réduction du facteur de mérite (ZT) en raison de la baisse du coefficient Seebeck et de l'augmentation de la conductivité thermique. Ces changements diminuent l'efficacité de conversion de l'énergie thermique en électricité.

Ces résultats mettent en évidence des implications importantes pour les applications en thermoélectricité, telles que la récupération de chaleur résiduelle et la production d'énergie dans des environnements industriels sous forte pression. Bien que les composés Mg_2X conservent leur stabilité mécanique et dynamique, leur efficacité réduite sous compression pourrait limiter leur utilisation dans des dispositifs thermoelectriques exigeant des performances élevées dans des conditions extrêmes.

Conclusion générale

Les matériaux thermoélectriques permettent de transformer directement les gradients de température en électricité et inversement, grâce aux effets Seebeck, Peltier et Thomson. À partir de la fin du XXe siècle, leur intérêt a été renforcé par la crise énergétique et les préoccupations environnementales. De nos jours, ces matériaux sont envisagés pour récupérer la chaleur résiduelle dans des domaines variés, tels que les véhicules, les réseaux de capteurs sans fil et l'exploration spatiale. Leur efficacité dépend du facteur de mérite ZT , qui est influencé par la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient de Seebeck, trois paramètres interdépendants qui sont difficiles à optimiser simultanément.

Ce travail de thèse se consacre à une étude approfondie visant à déterminer les diverses propriétés physiques des composés Mg_2X ($X= Si, Ge$ et Sn) soumis à une pression uni-axiale, dans l'optique d'explorer leur intégration dans des dispositifs thermoélectriques. Pour réaliser cette étude, nous avons employé des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode FP-LAPW, telle qu'implémentée dans le code Wien2K.

L'étude des composés Mg_2X sous pression uni-axiale a révélé des propriétés physiques et mécaniques significatives qui pourraient transformer leur utilisation dans divers domaines technologiques. Les résultats démontrent que l'application d'une contrainte uni-axiale modifie non seulement la structure cristalline de ces matériaux, mais influence également leurs caractéristiques thermoélectriques. Dans le cadre de notre évaluation sur ces composés, nous avons examiné en détail leurs propriétés électroniques et thermodynamiques, ainsi que leur potentiel thermoélectrique.

Dans la première partie, nous nous intéressons aux effets de la contrainte uni-axiale appliquée sur les éléments Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn . Notre étude de la structure électronique montre que cette pression réduit la bande interdite indirecte de ces matériaux et modifie sa direction, passant de Γ -X à Γ -K, avec des énergies de bande de 0,557 eV pour Mg_2Si , 0,569 eV pour Mg_2Ge

et 0,202 eV pour Mg_2Sn . De plus Le Mg_2Sn adopte un caractère semi-métallique (indiqué par une valeur négative de la bande interdite) lorsque la contrainte de compression uni axiale dépasse -8 %.

En particulier, cette contrainte affecte la conductivité électrique et la conductivité thermique, deux paramètres cruciaux pour optimiser le facteur de performance ZT, qui est essentiel dans la conversion de chaleur en électricité. Cette optimisation est particulièrement pertinente dans le contexte actuel de recherche sur l'efficacité énergétique, où la récupération de chaleur perdue est devenue une priorité. De plus, les implications de cette recherche s'étendent aux innovations futures dans les domaines de l'électronique et des matériaux composites, soulignant l'importance croissante des composés Mg_2X dans le développement de technologies énergétiques durables. Par exemple, ces matériaux pourraient être intégrés dans des générateurs thermoélectriques capables de convertir la chaleur résiduelle des processus industriels en électricité, contribuant ainsi à une réduction significative des pertes énergétiques. En conclusion, les composés Mg_2X soumis à une pression uni-axiale représentent un domaine prometteur pour des recherches ultérieures, visant à explorer plus avant leurs propriétés uniques et à développer des applications pratiques qui répondent aux défis énergétiques contemporains, tout en favorisant une transition vers des solutions énergétiques plus durables et efficaces.

À l'avenir, il serait crucial de poursuivre les recherches sur les matériaux intermétalliques de type n et p, en étudiant l'impact des contraintes mécaniques sur leurs propriétés thermoélectriques. L'application de contraintes peut modifier les caractéristiques électriques et thermiques des composants, influençant ainsi leur performance en termes de conductivité et de coefficient de Seebeck. Une telle recherche, notamment à des températures élevées, pourrait améliorer la conception de instruments thermoelectriques pour des applications comme les générateurs de production d'énergie, le refroidissement électronique et la gestion thermique en aérospatial. En approfondissant l'étude des interactions entre contraintes et propriétés thermoélectriques, ces travaux contribueraient à optimiser les matériaux pour une conversion de chaleur en électricité plus efficace et durable.

Références bibliographiques

- [1] International Energy Outlook 2023, [cité le 07 novembre 2024], Disponible sur : <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>.
- [2] Caroline Chubilleau, Influence d'inclusions de PbTe ou de ZnO sur les propriétés thermoélectriques de matériaux skutterudites. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010. Français. NNT: 2010INPL059N. tel-01748840.
- [3] Ferdaushi Alam Bipasha, INVESTIGATION OF THERMOELECTRIC PROPERTIES OF ORTHORHOMBIC AND ROCK SALT SnS AND SnSe FROM FIRST-PRINCIPLES CALCULATION, Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Mechanical Engineering in the Graduate College of the University of Illinois Urbana-Champaign, 2022.
- [4] Yuan Wang, B. Eng. (Hons), DEVELOPMENT OF HIGH-PERFORMANCE MULTIDIMENSIONAL BISMUTH TELLURIDE-BASED THERMOELECTRIC MATERIALS, For the award of Doctor of Philosophy, 2020.
- [5] Huang Wen, THEORETICAL INVESTIGATIONS OF THERMOELECTRIC EFFECTS IN ADVANCED LOW DIMENSIONAL MATERIALS
- [6] Rameshkumar Varma, Sitarama Kada, Matthew Barnett, Effect of plastic deformation on microstructure and thermoelectric properties of Mg₂Sn alloys, Journal of Magnesium and Alloys (2020).
- [7] Byungki Ryu and Sungjin Park, Eun-Ae Choi, Johannes de Boor and Pawel Ziolkowski, Jaywan Chung and Su Dong Park, Hybrid-Functional and Quasi-Particle Calculations of Band Structures of Mg₂Si, Mg₂Ge, and Mg₂Sn, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 75, No. 2, July (2019), pp. 144~152.
- [8] Guoning Bai, Jinzhong Tian, Qingwei Guo, Zhiqiang Li and Yuhong Zhao , First Principle Study on Mg₂X (X = Si, Ge, Sn) Intermetallics by Bi Micro-Alloying, Crystals (2021), 11, 142.
- [9] Ismail Yücel, The structural, electronic, optic and thermoelectric properties of impurity doped Mg₂Ge compounds: DFT study, Journal of Physics and Chemistry of Solids Volume 160, (2022), 11035.
- [10] M.A. Zoui, S. Bentouba, J.G. Stocholm, M. Bourouis, A Review on Thermoelectric Generators: Progress and Applications, Energies. 13 (2020) 3606. <https://doi.org/10.3390/en13143606>.
- [11] F. Tohidi, S. Ghazanfari Holagh, A. Chitsaz, Thermoelectric Generators: A comprehensive review of characteristics and applications, Applied Thermal Engineering. 201 (2022) 117793.
- [12] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, New and Old Concepts in Thermoelectric Materials, Angewandte Chemie International Edition. 48 (2009) 8616–8639. <https://doi.org/10.1002/anie.200900598>.
- [13] M. Campoy-Quiles, M. Caironi, Thermoelectrics: From history, a window to the future, Materials Science and Engineering: R: Reports. 138 (2019) 100501. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.09.001>.
- [14] Xiaohua Liu , Lili Xi ,* Wujie Qiu , Jiong Yang , Tiejun Zhu , Xinbing Zhao , and Wenqing Zhang, Significant Roles of Intrinsic Point Defects in Mg₂X (X = Si, Ge, Sn) Thermoelectric Materials, Adv. Electron. Mater. 2016, 2, 1500284.
- [15] Byungki Ryu and Sungjin Park, Eun-Ae Choi, Johannes de Boor and Pawel Ziolkowski, Jaywan Chung and Su Dong Park, Hybrid-Functional and Quasi-Particle Calculations of Band

Structures of Mg₂Si, Mg₂Ge, and Mg₂Sn, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 75, No. 2, July (2019), pp. 144~152.

[16] Meng Wei. High-performance Te-based thermoelectric thin films and devices. Material chemistry. Université de Rennes ; Université de Shenzhen (Chine), 2021. English. NNT : 2021REN1S138. tel- 04416352.

[17] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, Nature Mater. 7 (2008) 105–114. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>.

[18] B. Zoulikha, Thèse de Doctorat, Optimisation des performances thermoélectriques des composées Skutterudites, Université de Mascara.

[19] A. Volta, “Nuova memoria Sull’ elettricità a animale. Divisa in tre lettere diretta al signor Abate Anton Maria Vassali, professore di fisica nella R. Università Torino. 1794-1795.”

Institute for experimental medicine of Russia — «A.Galvani and A.Volta, selected papers on animal electricity», OGIZ Publ., M.— L., 1795-1794 (1937).

[20] C. Bourgés. Synthèses, analyses structurales et propriétés thermoélectriques de matériaux sulfures. Matériaux. Normandie Université, 2017. Français.

[21] Ahmed, A., & Han, S. (2015). Thermoelectric properties of cobalt-antimonide thin films prepared by radio frequency co-sputtering. *Thin Solid Films*, 587, 150-155.

[22] D.M. Rowe, *General Principles and Basic Consideration*, in *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, D.M.Rowe, Editor. 2006, CRC Press: Boca Raton. p.1-8.

[23] Elsheikh, M. H., Shnawah, D. A., Sabri, M. F. M., Said, S. B. M., Haji Hassan, M., Ali Bashir, M. B., & Mohamad, M. (2014). A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 337-355.

[24] Szczech, J. R., Higgins, J. M., & Jin, S. (2011). Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 4037-4055.

[25] T.J. Seebeck, Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz, *Annalen Der Physik*. 82 (1826) 253–286. <https://doi.org/10.1002/andp.18260820302>.

[26] J.C.A. Peltier, Nouvelles expériences sur la calorité des courans électriques, 1834.

[27] He, R., Gahlawat, S., Guo, C., Chen, S., Dahal, T., Zhang, H., Liu, W., Zhang, Q., Chere, E., White, K., & Ren, Z. (2015). Studies on mechanical properties of thermoelectric materials by nanoindentation. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 212, 2191-2195.

[28] Zhang, X., & Zhao, L. D. (2015). Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. *Journal of Materiomics*, 1, 92-105.

[29] W. Thomson, Extrait d’une lettre de M. William Thomson à M. Liouville, *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées*. 10 (1845) 364–367.

[30] Thomson, W. On the Dynamical Theory of Heat, with numerical results deduced from Mr Joule’s equivalent of a Thermal Unit, and M. Regnault’s Observations on Steam. *Proc. Roy. Soc. Edingburgh*, 91 (1851).

[31] Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, I. A. Nishida, et K. Masumoto, « Temperature Dependence of Thermoelectric Properties of Mg₂Si_{0.6}Ge_{0.4} », *Materials Trans., JIM*, vol. 33, no. 9, p. 851-855,1992.

[32] Uher, C. Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr,Hf). *Phys. Rev. B* **59**, 8615–8621 (1999).

[33] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, Nature Mater. 7 (2008) 105–114. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>.

- [34] H. Zhao, J. Sui, Z. Tang, Y. Lan, Q. Jie, D. Kraemer, K. McEnaney, A. Guloy, G. Chen, Z. Ren, High thermoelectric performance of MgAgSb-based materials, *Nano Energy*. 7, 97-
- [35] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, L. Chen, Multiple-filled skutterudites: High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 7837-7846, 2011.
- [36] Callaway, J. Model for lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures. *Phys. Rev.* **113**, 1046–1051 (1959).
- [37] Zhang, Y. First-principles Debye-Callaway approach to lattice thermal conductivity. *J. Mater.* **2**, 237–247 (2016).
- [38] G. J. Snyder et E. S. Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, vol. 7, p. 105-114.
- [39] R. E. Hummel. *Electronic Properties of Materials*. Springer, 2001.
- [40] T. M. Tritt. *Thermoelectric materials: principles, structure, properties, and applications*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2nd ed., 2002.
- [41] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 2004.
- [42] G. S. Nolas et H. J. Goldsmid. Thermal conductivity of semiconductors. In: *Thermal Conductivity Theory, Properties, and Applications*, Ed. Tritt, Springer, 2004.
- [43] K. Kaur, R. Kumar, *J. Phys. Chem. Solids* 110, 108, 2017.
- [44] Neeli, G., Kumar Behara, D., & Kumar, M. K. (2016). State of the art review on thermoelectric materials. *International Journal of Science and Research*, 5,1833-1844.
- [45] Goldsmid, H. J. *Thermoelectric refrigeration*. (1964).
- [46] Chen, S., Cai, K. F., Li, F. Y., & Shen, S. Z. (2014). The effect of Cu addition on the system stability and thermoelectric properties of Bi₂Te₃. *Journal of Electronic Materials*, 43, 1966-1971.
- [47] Witting, I. T., Chasapis, T. C., Ricci, F., Peters, M., Heinz, N. A., Hautier, G., & Snyder, G. J. (2019). The thermoelectric properties of Bismuth Telluride. *Advanced Electronic Materials*, 5, 1800904-1800924.
- [48] G. Tan et M. G. Kanatzidis. All-scale hierarchical PbTe: from nanostructuring to a panoscopic material. In : *Materials Aspect of Thermoelectricity*, Ed. C. Uher, CRC/Taylor & Francis, 2017.
- [49] Yu F, Sun J-X and Chen T-H 2011 High-pressure phase transitions of Mg₂Ge and Mg₂Sn: first principles calculations *Physica B* **406** 1789–94
- [50] Yu Rong Jin, Zhen Zhen Feng, Ling Yun Ye, Yu Li Yan* and Yuan Xu Wang*, Mg₂Sn: a potential mid-temperature thermoelectric material, *RSC Adv.*, 2016, 6, 48728.
- [51] Snyder, G. J. & Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* **7**, 105–114 (2008).
- [52] Dauscher, A.; Lenoir, B.; Caillat, T.; Scherrer, H. Thermoelectric materials. In *Recent Research Developments in Materials Science*; Pandalai, S. G., Ed.; Research Signpost, (2002); Vol, 3; pp 181.
- [53] O'Brien, R. C., Ambrosi, R. M., Bannister, N. P., Howe, S. D. & Atkinson, H. V. Safe radioisotope thermoelectric generators and heat sources for space applications. *J. Nucl. Mater.* **377**, 506–521 (2008).
- [54] Fleurial, J.-P. Design and discovery of highly efficient thermoelectric materials. in *the 9TH CIMTECH-World ceramics congress and forum on new materials* 733–744 (1998).
- [55] Slack, G.A. New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling. In *CRC Handbook on Thermoelectrics*, Rowe, D.M, Ed, CRC Press : New York, (1995), pp 407.
- [56] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Progress in Solid State Chemistry*. 39 (2011) 1–50.

- [57] T. Graf, J. Winterlik, L. MÜchler, G.H. Fecher, C. Felser, S.S.P. Parkin, Chapter One - Magnetic Heusler Compounds, in: K.H.J. Buschow (Ed.), Handbook of Magnetic Materials, Elsevier, 2013: pp. 1–75.
- [58] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, C. Felser, Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications, *Semicond. Sci. Technol.* 27 (2012) 063001.
- [59] N.M. Ravindra, B. Jariwala, A. Bañobre, A. Maske, Material Candidates and Structures II: Skutterudites, Zintl Phase, and Clathrates, in: N.M. Ravindra, B. Jariwala, A. Bañobre, A. Maske (Eds.), *Thermoelectrics: Fundamentals, Materials Selection, Properties, and Performance*, Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 91–112.
- [60] B.C. Sales, Filled Skutterudites, in: K.A. Gschneidner, J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, 2003: pp. 1–34.
- [61] C. Uher, Chapter 5 Skutterudites: Prospective novel thermoelectrics, in: T.M. Tritt (Ed.), *Semiconductors and Semimetals*, Elsevier, 2001: pp. 139–253.
- [62] G.S. Nolas, J.L. Cohn, G.A. Slack, S.B. Schujman, Semiconducting Ge Clathrates: promising candidates for thermoelectric applications, *Appl. Phys. Lett.* 73 178-180. (1998).
- [63] G.A. Slack, V.G. Tsoukala, Some properties of semiconducting IrSb₃, *J. Appl. Phys.* 76 1665-1671. (1994)
- [64] U. Ranieri, M.M. Koza, W.F. Kuhs, S. Klotz, A. Falenty, P. Gillet, L.E. Bove, Fast methane diffusion at the interface of two clathrate structures, *Nat Commun.* 8 (2017) 1076.
- [65] Toberer, E. S., May, A. F. & Snyder, G. J. Zintl chemistry for designing high efficiency thermoelectric materials. *Chem. Mater.* 22, 624–634 (2010).
- [66] Brown, S. R., Kauzlarich, S. M., Gascoin, F. & Snyder, G. J. Yb₁₄MnSb₁₁: New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation. *Chem. Mater.* 18, 1873–1877 (2006).
- [67] Tamaki, H., Sato, H. K. & Kanno, T. Isotropic Conduction Network and Defect Chemistry in Mg_{3+δ}Sb₂-Based Layered Zintl Compounds with High Thermoelectric Performance. *Adv. Mater.* 28, 10182–10187 (2016).
- [68] Zhang, J. et al. Discovery of high-performance low-cost n-type Mg₃Sb₂-based thermoelectric materials with multi-valley conduction bands. *Nat. Commun.* 8, 13901 (2017).
- [69] Terasaki, I., Sasago, Y. & Uchinokura, K. Large Thermopower in a Layered Oxide NaCo₂O₄. *Proc. ICT 98. XVII Int. Conf. Thermoelectr.* 10–12 (1999).
- [70] Shi, X., Chen, L., & Uher, C. (2016). Recent advances in high-performance bulk thermoelectric materials. *International Materials Reviews*, 61, 379-415.
- [71] H.J. Goldsmid, Thermoelectric Modules and Their Application, in: H.J. Goldsmid (Ed.), *Introduction to Thermoelectricity*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016: pp. 197–220.
- [72] R. He, G. Schierning, K. Nielsch, Thermoelectric Devices: A Review of Devices, Architectures, and Contact Optimization, *Advanced Materials Technologies.* 3 (2018)
- [73] J. García-Cañadas, Thermoelectric Modules: Power Output, Efficiency, and Characterization, in: *Thermoelectric Energy Conversion*, John Wiley & Sons, Ltd, 2017: pp. 127–146.
- [74] Heremans, J. P. *et al.* Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. *Science (80-.).* 321, 554–557 (2008).
- [75] Bell, L. E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science* 321, 1457–1461 (2008).
- [76] Kamil Domosud, Doctor of Philosophy, First Principles Modelling of the Thermoelectric Properties of Half-Heusler Alloys, November 2021.
- [77] J. Yang and F. R. Stabler. Automotive applications of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 38:1245–1251, 2009.

- [78] R. Bechtel. Multi-mission radioisotope thermoelectric generator (mmrtg). https://mars.nasa.gov/mars2020/files/mep/MMRTG_FactSheet_update_10-2-13.pdf, 2020.
- [79] A. Schock. RTGs using PbTe/TAGS thermoelectric elements for Mars environmental survey (Mesur) mission. <https://www.osti.gov/servlets/purl/1033397>, 1992.
- [80] L. Baker. Coolmed launch the coolmed portable vaccine carrier to help with the covid vaccination roll-out. <https://healthcare-newsdesk.co.uk/coolmed-launch-the-coolmed-portable-vaccine-carrier-to-help-with-the-covid-vaccination-roll-out/>, 2021.
- [81] Dongna Shen, Jung-Hyun Park, Joo Hyon Noh, Song-Yul Choe, Seung-Hyun Kim, Howard C. Wickle, and Dong-Joo Kim. Micromachined PZT cantilever based on SOI structure for low frequency vibration energy harvesting. *Sensors and Actuators A: Physical*, 154(1):103–108, 2009.
- [82] M. Kapidere, R. Ahiska, İ. Güler, A New Microcontroller-Based Human Brain Hypothermia System, *J Med Syst*. 29 (2005) 501–512.
- [83] S. Al-Shehri, H.H. Saber, Experimental investigation of using thermoelectric cooling for computer chips, *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*. 32 (2020) 321–329.
- [84] T.A. Ismailov, O.V. Yevdulov, I.Sh. Mispakhov, A.P. Adamov, A Thermoelectric Refrigerator for Short-Term Storage and Transportation of Biological Materials, *Biomed Eng*. 54 (2020) 240–243.
- [85] W. Zhang, L. Shen, Y. Yang, H. Chen, Thermal management for a micro semiconductor laser based on thermoelectric cooling, *Applied Thermal Engineering*. 90 (2015) 664–673.
- [86] Longke Bao, Zhuangzhuang Kong, Deyi Qu, Yonghua Duan, Revealing the elastic properties and anisotropies of Mg_2X ($X = Si, Ge$ and Sn) with different structures from a first-principles calculation, *Materials Today Communications*, Volume 24, September (2020), 101337.
- [87] Jun-ichi Tani, Hiroyasu Kido, Impurity doping into Mg_2Sn : A first-principles study, *physica B* 407 (2012) 3493–3498.
- [88] Fei Yu, Jiu-Xun Sun, Tai-Hong Chen, High-pressure phase transitions of Mg_2Ge and Mg_2Sn : First-principles calculations, *Physica B* 406 (2011) 1789–1794.
- [89] D. A. SOUICI, "livre : Physique des Semi-conducteurs " *Faculté des Sciences Exactes. Université de Béjaia, Algérie*, 2014.
- [90] A. D. B. a. E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," *The Journal of Chemical Physics*, p. 221101, 2006.
- [91] El Ahmar Yamina, thèse de doctorat, Etude Ab-initio de la structure magnétique de Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$) dopés Gadolinium, université de Sidi Bel Abbes, 2019.
- [92] BENAOUAD Ahlam, thèse de doctorat, Simulation de nouveaux matériaux pour des modules générateurs thermoélectriques, université de Mostaganem, 2024
- [93] HABIBES Nour El Houda, thèse de doctorat, Composés II-VI pour des Applications Optoélectroniques et Spintroniques, université de Mostaganem, 2024
- [94] Jaspal Singh, Kulwinder Kaur, Megha Goyal, Shakeel Ahmad Khandy, Shobhna Dhiman, and S. S. Verma, Quaternary Heusler Compound $LiYNiSn$: A Search of New Thermoelectric Material by DFT Study, *Advanced Materials and Radiation Physics (AMRP-2020)*.
- [95] Jean Pierre Mercier, Wilfried Kurz, G erald Zambelli, Livre, " Introduction   la science des matériaux ", troisième  dition, 1999.
- [96] N. Servagent, cours de physique Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux
- [97] S. Ganeshan, S.L. Shang, Y. Wang, Z.-K. Liu, Temperature dependent elastic coefficients of Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn, Pb$) compounds from first-principles calculations, *Journal of Alloys and Compounds* 498 (2010) 191–198.

- [98] Xiaohua Liu , Lili Xi ,* Wujie Qiu , Jiong Yang , Tiejun Zhu , Xinbing Zhao , and Wenqing Zhang, Significant Roles of Intrinsic Point Defects in Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$) Thermoelectric Materials, *Adv. Electron. Mater.* 2016, 2, 1500284.
- [99] Rameshkumar Varma, Sitarama Kada, Matthew Barnett, Effect of plastic deformation on microstructure and thermoelectric properties of Mg_2Sn alloys, *Journal of Magnesium and Alloys* (2020).
- [100] Byungki Ryu and Sungjin Park, Eun-Ae Choi, Johannes de Boor and Pawel Ziolkowski, Jaywan Chung and Su Dong Park, Hybrid-Functional and Quasi-Particle Calculations of Band Structures of Mg_2Si , Mg_2Ge , and Mg_2Sn , *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 75, No. 2, July (2019), pp. 144~152.
- [101] Guoning Bai , Jinzhong Tian, Qingwei Guo, Zhiqiang Li and Yuhong Zhao , First Principle Study on Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$) Intermetallics by Bi Micro-Alloying, *Crystals* (2021), 11, 142
- [102] Fei Yu, Jiu-Xun Sun, Tai-Hong Chen, High-pressure phase transitions of Mg_2Ge and Mg_2Sn : First-principles calculations, *Physica B* 406 (2011) 1789–1794.
- [103] Yuhong Zhao , Jinzhong Tian, Guoning Bai, Liting Zhang and Hua Hou, First Principles Study on the Thermodynamic and Elastic Mechanical Stability of Mg_2X ($X = Si, Ge$) Intermetallics with (anti) Vacancy Point Defects, (2020).
- [104] M. Guezlane, H. Baaziz, Z. Charifi, A. Belgacem-Bouzida, Y. Djaballah , A study of the phase transitions, electronic structures and thermodynamic properties of Mg_2X ($X= Ge, Si$ and Sn) Under High pressure, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, Vol 2, (2017), Pages 105-114
- [105] P. Pandit, S. P. Sanyal, First principle study of electronic, elastic and lattice dynamical properties of Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) compounds, *Indian Journal of Pure & Applied physics*, Vol.49, October (2011), pp. 692-697.
- [106] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [107] Depeng Ji, XiaoYu Chong, Zhen-Hua Ge, Jing Feng, First-principles study of pressure-induced phase transformations in thermoelectric Mg_2Si , *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 773, (2018), Pages 988-996.
- [108] Z. A. A. R. Almaghbash, O. Arbouche, A. Cherif , S. Kessair, A. Zenati ,Y. Azzaz, Enhanced Thermoelectric Performances Driven by High-Pressure Phase Transition of Mg_2Sn Compound, *International Journal of Thermophysics*, Vol 136 ,(2020), Page 2 of 14.
- [109] Guangsha Shi and Emmanouil Kioupakis, Relativistic quasiparticle band structures of Mg_2Si , Mg_2Ge , and Mg_2Sn : Consistent parameterization and prediction of Seebeck coefficients, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 123, 085114 (2018).
- [110] Bashir, M. B. A., Mohd Said, S., Sabri, M. F. M., Shnawah, D. A., & Elsheikh, M. H. (2014). Recent advances on $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ materials for thermoelectric generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 569-584.
- [111] R.G , Parr , W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York ,1989
- [112] Klaus Capelle, A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, no. 4A, December, 2006.
- [113] S. Meskine, thèse de doctorat en sciences, Simulation de dispositifs pour la nanospintronique, Université de Mostanegenm, 2015.

- [114] B. Lamia Farah, thèse de doctorat, Etude Ab-Initio Des Propriétés Structurales, Electroniques, Elastiques Et Thermoélectriques Des Matériaux Magnétiques : Cas Du Composé $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$, Université de Sidi Bel Abbes, 2021.
- [115] A. Hamza, thèse de doctorat en sciences, CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICOCHEMIQUES DES ALLIAGES D'HEUSLER, Université de Mostanegenm, 2015.
- [116] W. Kohn, L.J Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, A1133–A1138, 1965.
- [117] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals,
- [118] J. P. Perdew et A. Zunger, “Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas.,” *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, 1981.
- [119] Chahira Hajlaoui, Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofils semiconducteurs III-V, Thèse INSA Rennes, 2014
- [120] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman , Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule , *Phys. Rev. B* **24**, 864
- [121] C. Filippi, D. J. Singh, and C. J. Umrigar , P All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors ,*Phys. Rev. B* 50, 14947 – Published 15 November 1994.
- [122] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Fabien Tran, Robert Laskowski, Georg K. H. Madsen, and Laurence D. Marks , WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids , *J. Chem. Phys.* 152, 074101 (2020); doi: 10.1063/1.5143061.
- [123] P. Blaha et al., WIEN2K, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz (Technische Universität, Wien, Austria) (2001).
- [124] Petersen M, Wagner F, Hufnagel L, Scheffler M, Blaha P and Schwarz K 2000 Improving the efficiency of FP-LAPW calculations *Comput. Phys. Commun.* 126 294–309
- [125] Burke K 2012 Perspective on density functional theory *J. Chem. Phys.* **136** 150901
- [126] Perdew J P 1986 Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas *Phys. Rev. B* **33** 8822.
- [127] Perdew P J, Burke K and Ernzerhof M 1996 Generalized gradient approximation made simple *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–8
- [128] Koller D, Tran F and Blaha P 2012 Improving the modified Becke-Johnson exchange potential *Phys. Rev. B* **85** 1–8
- [129] Madsen G K H, Carrete J and Verstraete M J 2018 BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients *Comput. Phys. Commun.* **231** 140–5
- [130] Otero-de-la-roza A and Luaña V 2011 GIBBS2: a new version of the quasi-harmonic model. I. Robust treatment of the static data *Comput. Phys. Commun.* **182** 1708–20
- [131] El Ahmar Y, Hallouche A, Dahani A, Zaoui A, Kacimi S, Haddouche Z, Djebbari M and Boukourt A
2019 *First-principles Simulation of Ferromagnetism in Gd-doped Mg₂X (X=si, Ge and Sn)* (SPIN).
- [132] Tyuterev V G and Vast N 2006 Murnaghan’s equation of state for the electronic ground state energy *Comput. Mater. Sci.* **38** 350–3

- [133] Murtaza G, Sajid A, Rizwan M, Takagiwa Y, Khachai H, Jibrán M, Khenata R and Bin Omran S 2015 First principles study of Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn, Pb$): elastic, optoelectronic and thermoelectric properties *Mater. Sci. Semicond. Process.* **40** 429–35
- [134] Guezlane M, Baaziz H, Charifi Z, Belgacem-Bouzida A and Djaballah Y 2017 A study of the phase transitions, electronic structures and thermodynamic properties of Mg_2X ($X= Ge, Si$ and Sn) under high pressure *J. Sci.* **2** 105–14.
- [135] Tani J-I and Kido H 2008 Lattice dynamics of Mg_2Si and Mg_2Ge compounds from first-principles calculations *Comput. Mater. Sci.* **42** 531–6
- [136] Benhelal O, Chahed A, Laksari S, Abbar B, Bouhafis B and Aourag H 2005 First-principles calculations of the structural, electronic and optical properties of IIA–IV antiferroite compounds *Phys. Status Solidi b* **242** 2022–32
- [137] Greaves G N, Greer A, Lakes R and Rouxel T 2011 Poisson's ratio and modern materials *Nat. Mater.* **10** 823–37
- [138] Dianwu Zhou, Jinshui Liu, Shaohua Xu, Ping Peng, Thermal stability and elastic properties of Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn, Pb$) phases from first-principle calculations, *Computational Materials Science* 51 (2012) 409-414.
- [139] A. Reuss, *Z. Angew. Mater. Phys.* 9 (1929) 49.
- [140] Guo Sandong, *Journal of Semiconductors*, May 2015, 365.
- [141] Huan T D, Tuoc V N, Le N B, Minh N V and Woods L M 2016 High-pressure phases of Mg_2Si from first principles *Phys. Rev. B* **93** 094109
- [142] Yücel I 2022 The structural, electronic, optic and thermoelectric properties of impurity doped Mg_2Ge compounds: DFT study *J. Phys. Chem. Solids* **160** 11035
- [143] Almaghbash Z A A R, Arbouche O, Cherif A, Kessair S, Zenati A and Azzaz Y 2020 Enhanced thermoelectric performances driven by high-pressure phase transition of Mg_2Sn compound *Int. J. Thermophys.* **136** 14
- [144] Winkler U E 1955 Electrical properties of intermetallic compounds Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn and Mg_2Pb **28** 633–66.
- [145] Togo A and Tanaka I 2015 First principles phonon calculations in materials science *Scr. Mater.* **108** 1–5
- [146] Parlinski K 2011 Phonons calculated from first-principles *Collect. SFN* **12** 161–6.
- [147] Zhou D, Liu J, Shaohua X and Peng P 2012 Thermal stability and elastic properties of Mg_2X ($X =Si, Ge, Sn, Pb$) phases from first-principle calculations *Comput. Mater. Sci.* **51** 409–14.
- [148] Liu Y, Hu W-C, Li D-J, Zeng X-Q and Xu C-S 2013 Predictions of the structural, electronic and thermodynamic properties of the anti-fluorite-type Mg_2Sn under pressure from first principles *Phys. Scr.* **88** 045302.
- [149] Wang X and Han Y 2023 Dependence of predicted bulk properties of hexagonal hydroxyapatite on exchange–correlation functional *Comput. Mater. Sci.* **224** 112153
- [150] Imai M, Ibuka S and Isoda Y 2021 Phase relationship of Mg_2Si at high pressures and high temperatures and thermoelectric properties of Mg_9Si_5 *Inorg. Chem.* **60** 11394–400
- [151] Kolezynski A, Nieroda P and Wojciechowski K T 2014 Li doped Mg_2Si p-type thermoelectric material: theoretical and experimental study *Comput. Mater. Sci.* **100** 84–88
- [152] Kaur K and Kumar R 2017 Unraveling the effect of uniaxial strain on thermoelectric properties of Mg_2Si : a density functional theory study *Chin. Phys. B* **26** 066401
- [153] Kaur K and Kumar R 2016 Effect of pressure on electronic and thermoelectric properties of magnesium silicide: a density functional theory study *Chin. Phys. B* **25** 056401

[154] Guo S-D 2015 Pressure-induced semiconductor-to-metal transition in Mg_2Sn with the modified Becke-Johnson potential *EPL* **109** 57002.