

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr. Tahar Moulay de
Saïda

Faculté de la Technologie
Département d'électronique



Mémoire de Fin d'Études

En vue de l'obtention du diplôme de

Master (LMD)

Spécialité : INSTRUMENTATION

Filière : ÉLECTRONIQUE

Intitulé :

**ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUE ET
THERMOELECTRIQUE DES COMPOSÉS XYZ POUR
DISPOSITIF THERMOÉLECTRIQUE**

Présenté par :

-BELDJILALI Hicham

-BOUKHELKHAL Mohamed

Devant les jurys composé de :

-Mr. CHETIOU Mohammed

-Mme ABOURA Lamia Touria.

Encadreur:

- Mr. N.CHAMI

Co-Encadreur:

- Mr.S. CHIBANI

Promotion 2019-2020

Remerciement

Nous remercions en premier lieu, Dieu l'unique de nous avoir donné la fois, le courage et la confiance en nous-mêmes pour pouvoir continuer nos études.

Nous tenons à exprimer toute notre gratitude à Mr.N.Chami, et Mr. S.ChibaniD_{rs} à l'université Dr TAHAR MOULAY de Saïda, pour ses orientations éclairées, ses conseils constructifs.

Nous remercions également tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de notre mémoire.

Nous remercions tous ceux qui nous ont permis d'arriver à ce stade nos parents, pour leur soutien et encouragements.

Enfin nous tenons à remercier tous les membres du jury qui nous ont fait l'honneur de juger ce mémoire.

Table des matières

- I	TABLE DES MATIÈRES	
- II	LISTE DES FIGURES	
- III	LISTE DES TABLEAUX	
- IV	LISTE DES ABRÉVIATIONS	
- V	RÉSUMÉ	
	Introduction générale	1
1.1	Introduction	3
1.2	Généralités sur la thermoélectricité	3
1.3	Les effets thermoélectriques	4
1.3.1	Effet Seebeck	4
1.3.2	Effet Peltier.....	4
1.3.3	Effet Thomson	5
1.4	Grandeurs caractéristiques d'un matériau thermoélectrique	6
1.4.1	Coefficient Seebeck (S).....	6
1.4.2	Conductivité électrique (σ).....	6
1.4.3	Le facteur de mérite	6
1.5	La théorie semi-classique de transport.....	8
1.5.1	Équation de Transport de Boltzmann	8
1.5.2	Approximation de temps de relaxation	9
1.6	Outil de simulation BoltzTraP (Boltzmann Transport Properties)	9
1.6.1	Notice d'utilisation de BoltzTraP	10

1.7	Conclusion.....	11
2.1	Introduction.....	12
2.2	Equation de Schrödinger.....	12
2.3	L'approximation de Born-Oppenheimer.....	13
2.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	14
2.4.1	Equation de Kohn et Sham.....	15
2.4.2	Fonctionnelle d'échange et corrélation.....	15
2.5	L'approximation de gradient généralisé (GGA).....	16
2.6	Fonctionnelle GGA PBE.....	16
2.7	L'approximation (TB-mBJ).....	17
2.8	La méthode (APW).....	18
2.9	La méthode (LAPW).....	20
2.10	Introduction des orbitales locales dans la méthode (LAPW).....	21
2.11	Le concept de la méthode FP-LAPW.....	22
2.12	Le code Wien2k.....	22
2.12.1	L'initialisation.....	22
2.12.2	Calcul auto-cohérent (SCF).....	23
2.12.3	Détermination des propriétés.....	23
2.13	Conclusion.....	24
3.1	Introduction.....	25
3.2	Types d'Heusler.....	25
3.2.1	Semi Heusler(XYZ).....	26
3.2.2	Full Heusler (X2YZ).....	27
3.2.3	Alliages Inverse–Heusler.....	27
3.3	Conclusion.....	28
4.1	Introduction.....	29
4.2	Propriétés structurales.....	29
4.3	Propriétés électronique.....	31
4.3.1	Structure de bande.....	31
4.3.2	Densité d'état électronique.....	33
4.4	Propriétés thermoélectrique.....	34

Table des matières

4.4.1 Coefficient Seebeck	34
4.4.2 Figure de mérite	35
4.5 Conclusion	37
Conclusion Générale	38
Références bibliographiques.....	39

Liste des figures

Figure 1.1– Expérience originale de Thomas Johann Seebeck [7].	3
Figure 1.2– Principe de l’effet Seebeck.	5
Figure 1.3– Principe de l’effet Peltier.	5
Figure 1.4– Evolution de facteur de mérite en fonction de la température pour quelques matériaux thermoélectrique [13].	7
Figure 1.5– Conductivité électrique σ , coefficient Seebeck S , conductivité thermique k , facteur de puissance $S^2\sigma$ et facteur de mérite ZT en fonction de la concentration des porteurs de charge [13].	7
Figure 1.6– Phénomène de transport de Boltzmann.	8
Figure 1.7– Schéma représente le fichier d’entrée case.intrans.	10
Figure 1.8– Schéma représente le fichier de sortie case.trace.	10
Figure 2.1– (a) : système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [28].	15
Figure 2.2– Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	19
Figure 2.3– L’organisation des programmes dans le code Wien2k[58].	24
Figure 3.1– Tableau périodique des éléments montrant les combinées possible des alliages Heusler.	25
Figure 3.2 structure cristalline de demi heusler et rempli heusler	26
Figure 3.3– Tableau périodique des éléments comprenant la structure cristalline $F\bar{4}3m$ de la blende de zinc et du composé HH.	27
Figure 3.4– Comparaison des structures C1b (Td) (a) et L21 (Oh) (c) des composés de Heusler et de leurs cellules primitives (b) et (d) respectivement. Notez le centre d’inversion manquant dans la structure C1b avec la symétrie Td.	27
Figure 3.5– Structure cristalline d’Inverse-Heusler et de rempli-Heusler.	28
Figure 4.1– Variation de l’énergie totale en fonction du volume pour la structure cubique de type MgAgAs des composés (a) (NiTiGe), (b) (NiTiSi) et (c) (NiTiSn).	30
Figure 4.2– La structures de bande calculée avec le potentiel TB-mBJ pour les Composés (a) NiTiGe, (b) NiTiSi et (c) NiTiSn.	32
Figure 4.3 – Densité des états de la bande interdite pour les composés NiTiX (X= Ge, Si et Sn).	33
Figure 4.4– Coefficients Seebeck (S) en fonction d’énergie à températures 300, 600, 900k. (a) NiTiSi, (b) NiTiSn et (c) NiTiGe.	35
Figure 4.5– Figure de mérite (ZT) en fonction d’energie à températures 300, 600, 900k. (a) NiTiSi, (b) NiTiSn et (c) NiTiGe.	37

Liste des tableaux

Tableau 1.1 – Valeurs des grandeurs thermoélectriques, à la température ambiante pour : isolants, semi-conducteurs et métaux [11]	8
Tableau 3.1– Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages demi–Heusler.	26
Tableau 4.1 – les paramètres structuraux des composés NiTiX (X = Ge, Si, Sn) dans la structure cubique MgAgAs-type calculés par (GGA-PBE).	31
Tableau 4.2 – Gaps d’énergie (eV) calculées par le potentiel TB-mBJ pour les composés NiTiGe, NiTiSi et NiTiSn.	31

Liste des abréviations

DFT	:	DensityFunctionalTheory
HF	:	Hartree-Fock
HK	:	Hohenberg-Kohn
KS	:	Kohn-Sham
LDA	:	Local Density Approximation
GGA	:	Generalized Gradient Approximation
PBE	:	Perdew Burke Ernzerhof
TB-mBJ	:	Tran-Blaha modified Becke-Johnson exchange potential approximation
FP-LAPW	:	Full Potential Linearized Augmented Plane Wave
SCF	:	Self-Consistent Field
BoltzTraP	:	Boltzmann Transport Properties
HH	:	Half Heusler
ZT	:	Device figure of merit

Résumé

Cette mémoire porte sur la structure électronique et les propriétés physiques des composés Heusler pour les applications thermoélectriques. Nous avons systématiquement étudié les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de NiTiX ($X = \text{Ge}, \text{Si}$ et Sn) appartenant à la famille ABX à 18 électrons de valences en utilisant des calculs de premier principe. La première phase décrit les quantités caractéristiques théoriques des matériaux thermoélectriques. La deuxième phase sera consacrée à la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec une idée générale de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K. La troisième phase est consacrée à l'interprétation et à la prédiction des principaux résultats des calculs ab-initio pour les propriétés structurales électroniques et thermoélectriques. Nos résultats sont comparés à d'autres données théoriques fournissent des indications pour des applications pratiques dans les domaines de la thermoélectrique.

Introduction générale

Avec les problèmes énergétiques croissants d'aujourd'hui, le dénuement de nouvelles sources d'énergie pour entretenir et réutiliser l'énergie est essentielle dans plusieurs domaines. La thermoélectricité l'une des solutions possible qui nous permet d'exploiter l'énergie thermique surtout dans un pays comme l'Algérie en raison des niveaux élevés de température pouvant atteints. C'est pourquoi, au cours des dix dernières années, on s'est intéressé de plus en plus aux matériaux thermoélectriques, qui ont la propriété de convertir la chaleur en électricité, et vice-versa.

Grace aux caractéristiques étonnantes des matériaux, les chercheurs ont découvert des nouvelles fonctionnalités et technologies, et ont développé des dispositifs électroniques surtout qui ouvre la porte devant une nouvelle conception surprenant connue sous le nom de la spintronique, cette dernière est une technique qui exploite les propriétés quantiques des atomes dans le but de traiter et de stocker les informations et pouvoir les retrouver facilement au besoin.

Et puisque l'homme cherche toujours de travailler avec moins d'effort, il a développé des logiciels de simulation qui deviennent plus en plus très utilisables dans les études des matériaux, car la simulation est souvent moins chère que l'expérimentation et comporte beaucoup moins de risque lorsque les chercheurs font leurs études, les résultats peuvent être obtenues beaucoup plus rapide. La simulation aussi permet d'explorer diverses propriétés dans le domaine quantique telles que, les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de la matière loin de toute connaissance expérimentale a priori du système étudié.

Les méthodes *ab-initio* ont actuellement la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes grandeurs. Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70.

Les composés de Heusler sont des composés ternaires composés généralement d'un élément (Z) des groupes principaux III-V (de colonne 13 à la colonne 15) et deux métaux de transition (X et Y). Ils peuvent être divisés en deux groupes : Composés de formule chimique X_2YZ appelée «Full-Heusler» et composés de formule XYZ appelée «Half-Heusler».

Dans ce mémoire nous allons étudier les propriétés structurales électroniques et thermoélectriques des alliages demi-Heusler des composés NiTiX (X=Ge, Si, Sn) par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémenté dans le code

Wien2K qui est basé sur la méthode de la fonctionnelle de la densité. Après une introduction générale, notre travail est exposé en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre on va exposer les généralités sur la thermoélectricité et on décrit les effets thermoélectriques: Seebeck, Peltier et Thomson. Nous présenterons les caractéristiques d'un bon dispositif thermoélectrique tel que : coefficient Seebeck et conductivité électrique et la conductivité thermique. Après on définira la figure de mérite ZT. Finalement nous exposons la théorie semi-classique de transport à partir de l'équation de Boltzmann avec le code BoltzTraP [1].

Le chapitre suivant contient la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont exposés, les approximations utilisées (GGA-PBE, TB-mbj)[2,3], et on détermine la fonctionnelle d'échange et corrélation. Ensuite, on décrit l'outil numérique (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [4].

Le chapitre trois est consacré à la description des alliages Heusler tel que la structure cristalline des composées Half-Heusler. Ensuite, nous situons les deux grandes familles des alliages Heusler.

On regroupe dans le quatrième chapitre, nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques, et thermoélectriques.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale récapitule l'essentiel des points les plus marquants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

1.1 Introduction

Le domaine de la thermoélectricité est une solution possible à une partie des besoins d'accroître de la demande d'énergie. A cause de cette croissance, on s'est intéressé de plus en plus aux matériaux thermoélectriques. Dans ce chapitre nous ne donnerons qu'un aperçu général sur la thermoélectricité et leur différents effets tel que effet (Seebeck, Peltier, Thomson) et les grandeurs caractéristiques d'un matériau thermoélectrique c'est le thème de ce travail. Ce rappel sera une compilation d'idées exposées et traitée dans la majeure partie des livres et des articles du physique de solide.

1.2 Généralités sur la thermoélectricité

Un nouveau phénomène physique a mis en évidence par la découverte des trois effets thermoélectriques par Seebeck, Peltier et Thomson dans la première partie du XIX^e siècle, présent dans certain matériau, qui permet de convertir un flux de chaleur en puissance électrique et réciproquement. Les différentes avancées qui ont marqué l'histoire de la thermoélectricité peuvent être divisées en deux grandes périodes [5,6].

La première époque, comprise entre les trois décennies de 1821 à 1851, les trois effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson) ont été découverts et compris du point de vue macroscopique. Les applications potentielles à la mesure de température, à la réfrigération ou encore la production d'électricité des matériaux thermoélectriques sont alors mises en évidence par les scientifiques. Ensuite, il faudra attendre la fin des années 1930 pour qu'il soit déroulé et le domaine de la thermoélectricité connaisse une période de progrès important dans la compréhension des phénomènes physique. En effet, cette période est caractérisée par la découverte et l'optimisation de nouveaux matériaux qui sont, à l'heure actuelle, toujours utilisés dans les dispositifs thermoélectriques.

Le premier des effets thermoélectriques est observé par Thomas Johann Seebeck [7] En 1821. Celui-ci remarqua qu'un circuit fermé formé de deux matériaux de nature différente faisait dévier l'aiguille d'une boussole quand l'une des jonctions est placée à une température différente. Seebeck pense à tort que cet effet est dû au champ magnétique induit par la différence de température et qu'il doit être relié au champ magnétique terrestre.

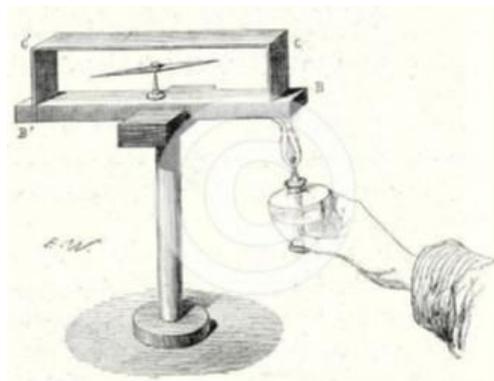


Figure 1.1– Expérience originale de Thomas Johann Seebeck[7].

Quelques années après la découverte de Seebeck, en 1834, Jean Peltier [8] découvrit l'effet opposé et le second effet thermoélectrique, cet effet est utilisé pour produire du froid (la Réfrigération).

En 1851, William Thomson [9] (Lord Kelvin), montra l'existence d'une relation thermodynamique liant les effets Seebeck et Peltier. Ce dernier prédit même un troisième effet thermoélectrique connu sous le nom d'effet Thomson qui ne nécessite pas l'existence de deux matériaux et d'une jonction. À savoir le dégagement ou l'absorption de chaleur dans un matériau soumis à une différence de température et parcouru par un courant électrique, effet qu'il parvient à confirmer par l'expérience quelques années plus tard.

1.3 Les effets thermoélectriques

1.3.1 Effet Seebeck

Lorsque on applique un gradient de température le long d'un circuit électrique constitué de conducteurs électriques dissemblables A et B. La tension générée était alors proportionnelle à la différence de température développée. Les porteurs de charges du côté chaud ayant plus d'énergie cinétique que ceux du côté froid, ont tendance à diffuser vers le côté froid et donc une différence de potentiel ΔV apparaît entre les deux extrémités proportionnelle à la différence de température (figure (1.3)). Le rapport de $\Delta V / \Delta T$ est défini comme le coefficient de Seebeck, ou thermopower, qui est défini par :

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.1)$$

Où S_{AB} est la différence entre les coefficients Seebeck absolus des matériaux A et B défini par :

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (1.2)$$

1.3.2 Effet Peltier

Peltier a montré qu'un courant électrique I appliqué à travers un thermocouple génère un petit effet de chauffage ou de refroidissement en fonction de sa direction (figure (1.4)) où le quotient de la chaleur transportée Q vers le courant externe I à travers la jonction est défini comme le coefficient de Peltier :

$$\pi_{ab} = \frac{Q}{I} \quad (1.3)$$

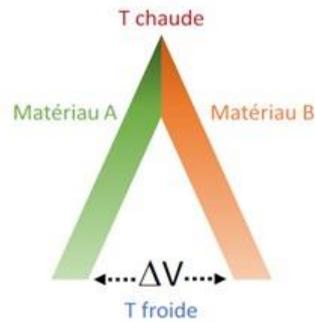


Figure 1.2– Principe de l'effet Seebeck.

où π_{ab} représente le coefficient Peltier relatif des matériaux a et b. Comme pour le coefficient Seebeck, le coefficient Peltier relatif est défini par la différence des coefficients absolus de deux matériaux selon :

$$\pi_{ab} = \pi_a - \pi_b \quad (1.4)$$

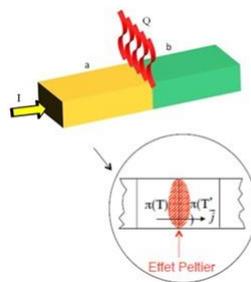


Figure 1.3– Principe de l'effet Peltier.

1.3.3 Effet Thomson

William Thomson a montré qu'il y a une relation entre les deux effets décrits précédemment et a établi le troisième effet thermoélectrique, maintenant connu sous le nom de l'effet Thomson. Lorsqu'un matériau soumis à un gradient de température ΔT et parcouru par un courant électrique I , échange de la chaleur (absorption ou dégagement) avec le milieu extérieur. L'effet Thomson relie cette quantité de chaleur ΔQ au courant électrique et au gradient thermique selon :

$$\Delta Q = \tau I \Delta T \quad (1.5)$$

Où τ est le coefficient Thomson.

1.4 Grandeurs caractéristiques d'un matériau thermoélectrique

1.4.1 Coefficient Seebeck (S)

Il est défini comme étant le rapport entre le gradient de potentiel électrochimique développé entre deux bornes à différentes températures. Cette grandeur caractérise l'efficacité thermoélectrique d'un matériau. Pour son calcul on doit intervenir la masse effective des porteurs et leur concentration (électrons ou trous), la température, et la mobilité des porteurs à travers la conductivité thermique et électrique du matériau considéré. A partir de l'équation de Mott, on obtient :

$$S = \frac{dV}{dT} = \frac{8\pi^2 K_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (1.6)$$

1.4.2 Conductivité électrique (σ)

La conductivité électrique est la mesure de la quantité de courant électrique qu'un matériau peut transporter ou de sa capacité à transporter un courant. La conductivité électrique est également appelée conductance spécifique. La conductivité est une propriété intrinsèque d'un matériau, qui caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique. Cependant, il faut prendre en compte l'influence, inverse, de la concentration des porteurs sur la conductivité électrique du matériau ou :

$$\sigma = ne\mu \quad (1.7)$$

avec :

μ : est la mobilité des porteurs, qui varie en sens inverse de leur masse effective.

n : la concentration en porteurs libres dans le matériau.

La conductivité électrique est désignée par le symbole σ et a des unités SI de siemens par mètre (S/m).

1.4.3 Le facteur de mérite

Pour le dispositif thermoélectrique, l'efficacité de tous les matériaux peut être déterminée par le facteur de mérite ou (la figure de mérite) sans dimension [10] qui est caractérisée par ZT et donnée par :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (1.8)$$

T :la température absolue (K).

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

σ : La conductivité électrique ($1/\Omega \cdot m$).

K : la conductivité thermique ($W/m.K$).

Une figure de mérite ZT supérieure ou égale à l'unité indique un bon dispositif thermoélectrique [11,12], c'est-à-dire, un fort pouvoir thermoélectrique pour générer les effets attendus, une bonne conductivité électrique σ et une conductivité thermique κ la plus faible possible. Ces deux valeurs varient en général dans le même sens, car dans les matériaux conducteurs, les porteurs de charge (électrons ou trous) assurent la plus grande partie de la conduction de la chaleur. Le coefficient Seebeck doit être élevé (influence au carré), la résistivité électrique et la conductivité thermique doivent être faibles. Malheureusement ces deux caractéristiques sont fortement corrélées et les bons conducteurs thermiques sont également les bons conducteurs électriques. Les Figures (1.4-1.5) donnent un aperçu de l'évolution des caractéristiques physiques en fonction de la température et de la concentration de charges respectivement.

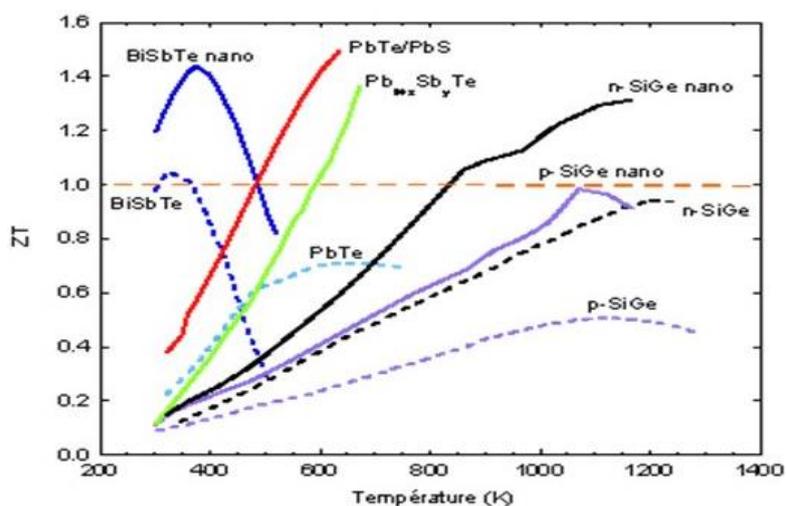


Figure 1.4– Evolution de facteur de mérite en fonction de la température pour quelques matériaux thermoélectrique[13].

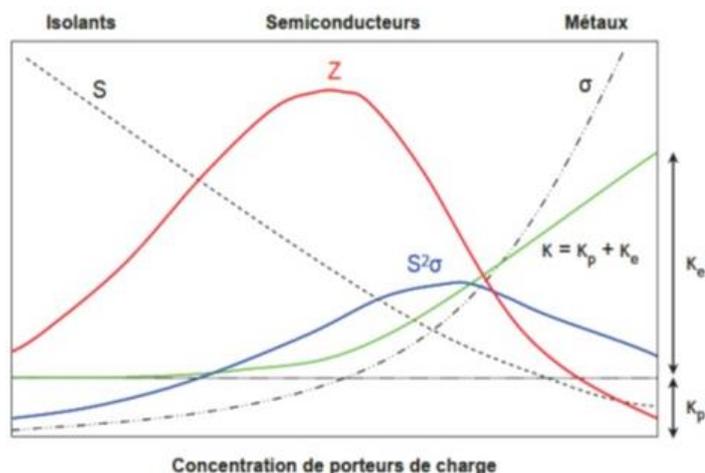


Figure 1.5– Conductivité électrique σ , coefficient Seebeck S , conductivité thermique κ , facteur de puissance $S^2\sigma$ et facteur de mérite ZT en fonction de la concentration des porteurs de charge[13].

Grandeur	Isolants	Semiconducteurs	Métaux
S ($\mu\text{V/K}$)	~ 1000	~ 200	~ 5
σ ($1/\Omega \text{ m}$)	$\sim 10^{-10}$	$\sim 10^5$	$\sim 10^8$
κ (W/mK)	0,1 - 1	1-100	10-1000
Z ($1/\text{K}$)	10^{-16} – 10^{-15}	$\sim 10^{-5}$ – 10^{-3}	$\sim 10^{-6}$ – 10^{-4}

Tableau 1.1– Valeurs des grandeurs thermoélectriques, à la température ambiante pour : isolants, semi-conducteurs et métaux [14].

1.5 La théorie semi-classique de transport

La théorie semi-classique de transport est basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de transport de Boltzmann qui peut être appliquée à un grand nombre de types de particules, comme les électrons, les ions, les phonons, etc... qui interagissent les uns avec les autres par des forces à courte portée et qui suivent une certaine distribution statistique. Malgré cela, ce traitement semi-classique est conservé pour deux raisons : on souhaite comprendre toute l'information que l'on peut tirer d'une approche classique du transport électronique et présenter une méthode générale qui peut être adaptée à d'autres types de problèmes pour lesquels les effets quantiques ne sont pas prépondérants.

1.5.1 Équation de Transport de Boltzmann

L'équation de transport de Boltzmann [15,16] est basée sur la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ qui représente à l'instant t la probabilité de présence d'un électron aux points \vec{r} de l'espace réciproque et \vec{p} de l'espace réel.

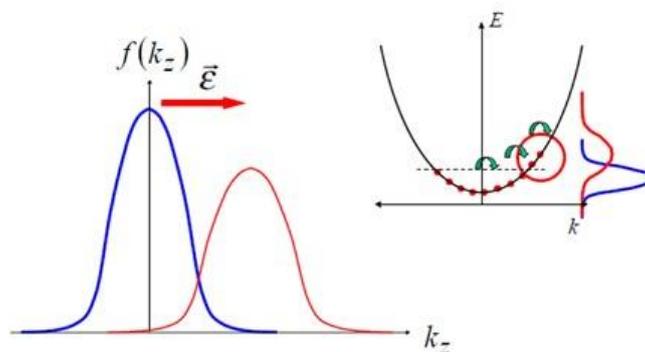


Figure 1.6– Phénomène de transport de Boltzmann.

Cette fonction est donnée par la fonction de Fermi où les électrons sont dans leurs états d'équilibre. Elle est explicitement dépendante de la bande n et du vecteur d'onde k qui sont les nombres quantiques des états électroniques. Dans les états hors équilibre, la

fonction de distribution peut dépendre des coordonnées spatiales r et le temps t , et sera caractérisée par $f_n(r, k, t)$.

Cette distribution est la probabilité de trouver une particule avec un moment donné dans une position spécifique à un certain moment.

Donc :

$$\frac{\int f(r,p,t) dr^3 dp^3}{(2\pi\hbar)^3} = N \quad (1.9)$$

Où N est le nombre de particules dans le système.

La fonction de distribution f nécessite un traitement semi-classique, car nous devons spécifier l'impulsion et la position des particules individuelles. L'équation qui décrit le changement de la fonction de distribution avec le temps est la contrepartie de l'équation de Schrödinger qui spécifie le changement de la fonction d'onde avec le temps [17].

1.5.2 Approximation de temps de relaxation

La solution stationnaire sous un gradient de température et un champ électrique appliqué de l'équation de Boltzmann [15,16,18] est représentée par une distribution qui est la fonction de Fermi Dirac :

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) \rightarrow f_0(\vec{r}, \varepsilon_p) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_p - \mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})}}} \quad (1.10)$$

Avec :

μ : est le potentiel chimique.

τ : est le temps de relaxation.

Le moyen le plus simple de décrire cette relaxation est de supposer que le nombre de particules dans chaque élément de volume, $f d\Omega$ relaxe vers $f_0 d\Omega$ selon un processus de Poisson de paramètre $\tau(\vec{r}, \vec{p})$ On a alors :

$$(f(t + dt) - f_0) = (f(t) - f_0) \left(1 - \frac{dt}{\tau(\vec{r}, \vec{p})}\right) \quad (1.11)$$

$\frac{dt}{\tau(\vec{r}, \vec{p})}$ représente la probabilité qu'un électron subisse une collision pendant dt .

1.6 Outil de simulation BoltzTraP (Boltzmann Transport Properties)

Le code BoltzTraP [19, 20] est un outil de calcul des coefficients thermoélectriques dans le cadre de la théorie semi-classique de transport basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de Boltzmann et l'interpolation de Fourier des énergies de la bande. Les vitesses de groupe sont calculées comme des dérivés des énergies dans l'approximation de temps de relaxation constante.

1.6.1 Notice d'utilisation de BoltzTraP

L'objectif de cette partie est de déterminer les principaux paramètres qui contrôlent la précision du calcul des grandeurs thermoélectriques principales intervenant (coefficient Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique. A la fin d'un calcul de structure électronique avec un grand nombre de points k (80000) de la zone de Brillouin. Le fichier nécessaire à l'exécution de ce programme est : "case.intrans". Ce fichier contient la valeur du niveau de Fermi E_F , le nombre d'électrons NE , la gamme de températures et la gamme de dopage fournies.

Pour consultation le fichier de sortie de BoltzTraP est nommé case.trace (figure. 1.8) contient dix colonnes où nous pouvons trouver les principaux paramètres thermoélectriques tels que, le coefficient Seebeck S et la conductivité électronique σ et thermique k en fonction de la température T et du potentiel chimique μ .

WIEN	Format of DOS. Either WIEN for to use WIEN like case.struct and case.energy	
0 0 0 0.0	isetfermi idebug setgap gapchange isetfermi 0 set fermilevel to middle of gap idebug sets the level of output setgap=1 will force the gap to be gapchange (in Ry)	
0.55475 0.0005 0.4 240.	Fermilevel (Ry), deltae, ecut, number of valence electrons	
EF	NE	deltae determines the stepsize of the DOS grid ecut gives the range around efermi in which the bands are included
CALC	CALC (calculate expansion coeff, Eq.(p1), NOCALC (read from file)	
5	lpfac, number of latt-points per k-point lpfac=5: five times as many R points are used as k points were input	
BOLTZ	run mode (only BOLTZ is supported)	
.15	Température	efcut. energy range of chemical potential around efermi that is used for integrals (Eqs.(p12-p15))
800. 50.	Tmax, temperature grid	
-1	Le dopage	Energyrange of bands given individual DOS output sig_xxx and dos_xxx (xxx is band number). Negative: no individual DOS.
HISTO	scheme to obtain DOS. HISTO/TETRA: histogram/tetrahedron[2] sampling	

Figure 1.7– Schéma représente le fichier d'entrée case.intrans.

column	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
quantity	μ	T	N	$n(\mu)$	S	σ/τ	R_H	κ^0	c	χ
unit	Ry	K	e/uc	e/uc	V/K	1/(Ω m s)	m^3/C	W/(m K s)	J/(mol K)	m^3/mol

↑
↑
↑
↑
↑
↑
↑
↑
↑
↑
↑

Potentiel Chimique **Coefficient Seebeck** **Conductivité électrique** **Conductivité thermique électronique**

Figure 1.8– Schéma représente le fichier de sortie case.trace.

1.7 Conclusion

Après avoir fourni un aperçu historique de la thermoélectricité, nous avons introduit quelques notions générales sur les effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier, Thomson), ainsi que les grandeurs physiques principales intervenant (coefficient Seebeck, conductivité électronique, conductivité thermique et facteur de mérite,). Ce chapitre permet également de comprendre les notions fondamentales de la théorie semi-classique de transport ainsi que les coefficients de transport électroniques incorporée dans le code BoltzTraP. Pour finir ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la notice d'utilisation du code BoltzTraP pour effectuer divers calculs des différents paramètres influents sur la qualité des matériaux thermoélectriques, qui sont le coefficient Seebeck, la conductivité thermique et la conductivité électrique en fonction de la température T (K) et le potentielle chimique μ (eV).

2.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (DensityFunctionalTheory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, électroniques, et aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La *DFT* trouve ses origines dans le modèle développé par *Llewellyn Thomas* et *Enrico Fermi* à la fin des années 1920. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de *Pierre Hohenberg*, *Walter Kohn* et *Lu Shampour* que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [21].

La théorie *DFT* a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de *Schrödinger* Independent du temps) et dans l'approximation de *Born-Oppenheimer*. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendant du temps (on parle alors *TDDFT* pour Time-Dépendent DensityFunctionalTheorie) et au domaine relativiste. La *DFT* est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classique. En 1998, *Walter kohn* (1923) fut récompensé du prix *Nobel* de chimie pour « son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité » [21].

La théorie *DFT* a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de *Schrödinger* Independent du temps) et dans l'approximation de *Born-Oppenheimer*. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendant du temps (on parle alors *TDDFT* pour Time-Dépendent DensityFunctionalTheorie) et au domaine relativiste. La *DFT* est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classique. En 1998, *Walter kohn* (1923) fut récompensé du prix *Nobel* de chimie pour « son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité » [21].

2.2 Equation de Schrödinger

Les propriétés physiques d'un système solide, décrit par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. D'un point de vue microscopique l'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à M noyaux et N électrons de spin σ_i est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925 [22], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

$$H\psi(r, R, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, R, t) \quad (2.1)$$

H représente l'opérateur Hamiltonien du système et $\psi(r, R, t)$ est la fonction d'onde des coordonnées nucléaires $R = (R_I; I = 1, \dots, M)$ et des coordonnées électroniques $r = (r_i, \sigma_i; i = 1, \dots, N)$, aussi appelée l'état quantique du système. Pour un système non relativiste, indépendant du temps, on peut ramener l'équation de Schrödinger à un problème aux valeurs propres :

$$H\psi(r, R) = E \psi(r, R) \quad (2.2)$$

Où E représente l'énergie totale du système. La forme exacte de l'opérateur hamiltonien H associée à un système à M noyaux de charge Z_I et de N électrons se compose d'une somme de cinq termes : les énergies cinétiques des noyaux et des électrons T_n et T_e , respectivement. Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction noyau-électron $V_{(n-e)}$, électron-électron $V_{(e-e)}$ et noyau-noyau $V_{(n-n)}$, et. L'hamiltonien s'écrit alors :

$$H = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (2.3)$$

Tel que:

$$\begin{aligned} T_e &= \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 ; T_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \\ V_{n-e} &= - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{r'_{iI}} ; V_{e-e} = - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} ; V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Où : ∇_i^2 est le laplacien : $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$r'_{iI} = |\vec{r}_i - \vec{R}_I|$; $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ Et $R_{IJ} = |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$ ou \vec{r} et \vec{R} désignent les positions des électrons et des noyaux respectivement.

$\hbar = h/2\pi$ où h est la constante de Planck, m_e la masse de l'électron et Z_j sa charge, M_I la masse du noyau et Z_I sa charge.

2.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

Dans un solide, les noyaux sont en général 10^4 à 10^5 fois plus lourds que les électrons [23]. De ce fait, le mouvement électronique ($\approx 10^6 m/s$) est considérablement plus rapide. Malheureusement, pour un système possédant N atomes et M électrons, le degré de complexité augmente, il est donc impossible de résoudre cette équation sans introduire quelques approximations. Dans la suite du chapitre nous présentons différentes approches conduisant à la résolution de l'équation de la théorie fonctionnelle de densité (DFT).

Que le mouvement nucléaire ($\approx 10^3 m/s$). Avec cette approximation, dite adiabatique¹ ou de Born-Oppenheimer [24], on peut considérer que les électrons dans un solide se déplacent dans un champ de noyaux fixes et le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n = 0$). Dans ce cas le potentiel d'interaction noyau-noyau $V_{(n-n)}$ donne une contribution constante que l'on peut aussi omettre. L'expression de la fonction d'onde globale du système ψ est alors simplifiée et s'exprime comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les électrons ψ_e et d'une fonction d'onde décrivant les noyaux ψ_N , soit : $\psi = \psi_e \psi_N$. En conséquence, L'équation (2.3) se réécrit sous la forme plus réduite :

¹. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) non adiabatiques (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique.

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{r_{iI}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Les deux premiers termes font intervenir les coordonnées spatiales d'un seul électron i , le troisième terme fait intervenir les coordonnées de deux électrons i et j . Avec l'hamiltonien (2.5) l'équation à résoudre s'écrit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2.6)$$

La solution de l'équation de Schrödinger (2.6) représente la fonction d'onde $\psi_e(r, R)$ décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes. La valeur propre du Hamiltonien H_e est l'énergie électronique, elle dépend paramétriquement des coordonnées des noyaux $E_e = E_e(R)$. L'énergie totale pour les noyaux fixes est ainsi donnée par :

$$E_{tot} = E_e + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad (2.7)$$

L'hypothèse de l'équilibre électronique instantané pour chaque configuration nucléaire implique que la fonction d'onde électronique est une solution de l'équation Schrödinger.

2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT (DensityFunctionalTheory) a été introduit par Thomas [25] et Fermi [26]. Ces derniers ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité $\rho(\vec{r})$, qui est la probabilité de trouver un électron quelconque des N électrons dans le volume $\dots d\vec{r}$, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement, par exemple par la diffraction des rayons X [26]. $\rho(\vec{r})$ est définie comme l'intégral sur les coordonnées de spin- σ de tous les électrons et sur l'ensemble des variables d'espaces \vec{r} :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.8)$$

$\rho(\vec{r})$ est une fonction positive de seulement trois variables d'espace qui disparaît à l'infini et qui s'intègre au nombre total d'électrons:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.9)$$

2.4.1 Equation de Kohn et Sham

L'approche de Kohn et Sham [27] remplace le système réel par un système auxiliaire d'électrons sans interaction mutuelle et qui donne la même densité électronique de l'état fondamental que le vrai système où le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ est remplacé par un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ (voir Fig.2.1). L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Le seul terme indéterminé est le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange-corrélation $V_{XC}(r)$. La proposition de KS implique des équations de particules indépendantes pour le sys-

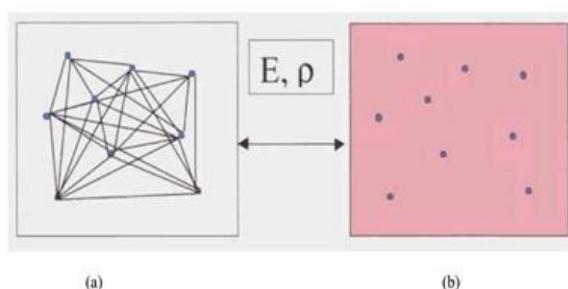


Figure 2.1– (a) : système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [28].

tème non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}(\rho)$. Pour en faire, L'énergie cinétique T_e et l'énergie potentielle V_{e-e} des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommé classique et non classique :

$$T_e[\rho] = T_s[\rho] + (T_e[\rho] - T_s[\rho]) \quad (2.10)$$

2.4.2 Fonctionnelle d'échange et corrélation

L'énergie d'échange et de corrélation est la principale difficulté de la *DFT*, la complexité absolue de ce terme rend la résolution des équations de Kohn-Sham difficile. Les équations de KS sont beaucoup plus pratiques et les solutions qu'elles offrent s'améliorent à chaque nouvelle approximation. De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de la densité $\rho(r)$ et de l'énergie E si E_{XC} était connue avec précision. L'énergie d'échange corrélation E_{XC} est alors calculée à l'aide de fonctionnelles et généralement séparé en deux terme distincts, l'un d'échange E_x et l'autre corrélation E_C :

$$E_{XC} = E_x + E_C \quad (2.11)$$

Ainsi, pour trouver une expression du terme E_{XC} , diverses approximations d'échange–corrélation ont été mises en points par les chercheurs.

2.5 L'approximation de gradient généralisé (GGA)

Dans l'approximation du gradient généralisé, des améliorations a été introduire sur la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ de chaque point mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Ce type de fonctionnelle est donnée par l'équation [29, 30] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (2.12)$$

Où encore, en introduisant l'effet de spin :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int f(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow, \nabla\rho_\downarrow) d^3r \quad (2.13)$$

De nos jours, ils existent plusieurs fonctionnelles GGA, les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang (PW91) [31], Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [32, 33], ainsi que la version révisée de (PBE) proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE) [34] et la fonctionnelle PBEsol, une version révisée du Perdew-Burke-Ernzerhof GGA qui améliore les propriétés d'équilibre des solides fortement dense [34]. Dans ce travail, on a systématiquement choisis de travailler avec la GGA PBE.

2.6 Fonctionnelle GGA PBE

La fonctionnelle d'échange GGA s'écrivent comme le produit de l'énergie d'échange par électron, le plus souvent dans l'approximation LSDA [36] (L'approximation LDA traitée en tant que spin-DFT) et d'un facteur F_x dépendant du gradient réduit s de la densité :

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int_r \rho(r) \varepsilon_x[\rho] \mathcal{F}_x(s) dr \quad (2.14)$$

$\varepsilon_x[\rho]$ est l'énergie d'échange par électron et s est le gradient réduit et s'écrit :

$$s[\rho] = \frac{\nabla_r \rho(r)}{2k_F(r)\rho(r)} \quad (2.15)$$

ρ est la densité électronique et k_F est le vecteur d'onde de Fermi:

$$K_F(r) = [3\pi^2\rho(r)]^{\frac{1}{3}} \quad (2.16)$$

Un exemple simple de facteur correctif $\mathcal{F}_x(s)$ est celui proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof [37]. En effet, ils utilisent pour \mathcal{F}_x , une forme mathématique en adéquation avec les conditions aux limites du gaz d'électron :

$$\mathcal{F}_x^{PBE}[s] = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k}s^2} \quad (2.17)$$

μ se déduit grâce à la limite correcte du gaz uniforme d'électrons dans l'approximation locale [35, 36] :

$$\mathcal{F}_x^{PBE}[s] = 1 + \mu s^2 + 0 \quad (2.18)$$

Dans ces conditions μ s'écrit $\mu = \mu_{PBE} = 0,220 k = K_{PBE} = 0,804$ Se déduit de la limite asymptotique (correcte) imposée par Lieb et al [38].

2.7 L'approximation (TB-mBJ)

Beaucoup de chercheurs ont montrés que l'introduction du potentiel d'échange et de corrélation de semi-locale de de Becke-Johnson (mBJ) et sa nouvelle forme modifié pour Tran et Blaha (TB-mBJ) donne des bons résultats pour les valeurs du gap énergétiques des semi-conducteur et les isolants. Tran et Blaha [39] présentent de manière succincte en 2009 une nouvelle mise au point de la densité fonctionnelle. Cette fonctionnelle notée (TB-mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Elle a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides), donnant ainsi des largeurs de bande avec une précision comparable aux approches qui conduisent à des calculs très coûteux (la GW par exemple [40]). Les auteurs proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [41], sous la forme

$$v_{x,\sigma}^{\text{mBJ}}(r) = cv_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (2.19)$$

Où $\rho_\sigma(r)$ est la densité électronique

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (2.20)$$

Et $t_\sigma(r)$ est la densité d'énergie cinétique

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma} \quad (2.21)$$

$v_{x,\sigma}^{BR}(r)$ Est le potentiel de Becke-Roussel [42] donné par l'expression :

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (2.22)$$

x_σ Dans l'équation (2.22). Est déterminée à partir de l'équation impliquant les termes, ρ_σ , $\nabla \rho_\sigma$, $\nabla^2 \rho_\sigma$, t_σ et ρ_σ calculée à partir de

$$b_\sigma = [x_\sigma^3 e^{-x_\sigma} / (8\pi \rho_\sigma)]^{\frac{1}{3}} \quad (2.23)$$

2.8 La méthode (APW)

La méthode APW (Augmented Plane Wave) a été introduit par Slater en 1937 [43]. Elle est basée sur la connaissance que la variation, presque sphériques, proches d'un noyau atomique sont très similaires à celles d'un atome isolé. Dans la région entre les atomes, le potentiel est presque constant et par conséquent les fonctions d'onde sont mieux décrites par des ondes planes qui sont la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. Sur la base de cette observation, l'espace est donc divisé maintenant en deux régions : un ensemble de sphères non chevauchantes S_{MT}^α de rayon R_{MT}^α autour de chaque atome α . Ils sont appelés les "sphères de muffin tin" et définissent la première région (appelons S_α). La deuxième région correspond à l'espace restant à l'extérieur des sphères. Il est appelé la "région interstitielle" (appelons I) (voir figure 2.2). Nous pouvons maintenant définir une fonction de base APW comme suit :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \phi_I(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \phi_s(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.24)$$

Où Ω est le volume de la cellule, \vec{r} est La fonction d'onde, $u_l^\alpha(r, E_l)$ est La fonction radiale, $y_{lm}(r)$ est L'harmonique sphérique, C_G et A_{lm} sont des coefficients d'expansion, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, \vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) et \vec{G} vecteur de l'espace réciproque. La fonction $u_l^\alpha(r)$ est une solution de l'équation de Schrödinger radiale avec un potentiel

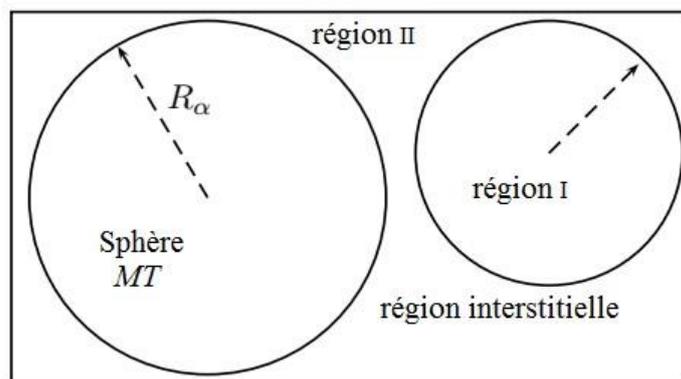


Figure 2.2– Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Cristallin sphérique moyenné $v(r)$ centré sur l'atome, à une énergie donnée E :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (2.25)$$

$v(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [44] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (2.26)$$

Avec u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement. Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (2.25) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients A_{lm} sont déterminés une fois donnés les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres d'énergie E_1 , ces deux derniers étant des coefficients variationnels dans la méthode APW. On impose la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère muffin-tin. Pour ce faire on développe l'onde plane en fonction des fonctions de Bessel sphériques, et on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k + g|R_\alpha) y_{lm}^*(k + g) \quad (2.27)$$

Où J_l sont les fonctions sphériques de Bessel, provient de la surface des sphères MuffinTin. [45].

A partir de cette équation (2.27), les A_{lm} coefficients sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G et E_l (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation (2.28) contiennent le terme $u_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $u_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [46] et par Andersen [47]. Ces modifications donnant naissance à la méthode LAPW.

2.9 La méthode (LAPW)

La méthode LAPW est l'une des méthodes les plus précises pour effectuer des calculs de structure électronique pour les solides cristallins, La première méthode APW linéarisée, LAPW, a été développée par O. K. Andersen [47] au début des années 1970 pour éviter les problèmes liés à la méthode APW résultant de la dépendance énergétique de l'hamiltonien. Elle consiste à rendre l'énergie de l'APW indépendante dans une certaine région d'énergie. Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_l(r)y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{u}_l(r)y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions u_l comme dans la méthode APW (2.25) et la fonction $u_l(r)y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (2.28)$$

Les fonctions radiales $u_l(r)$ et $\dot{u}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [48]. Les fonctions de base LAPW sont sur la même forme que les fonctions de base APW dans Eqn. (2.24), mais avec une augmentation différente dans la région muffin tin, avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [u_{lm} u_l(r, E_i) B_{lm} \dot{u}_l(r, E_i)] y_{lm} & \text{pour } r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.29)$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation, B_{lm} sont les coefficients qui correspondent à la fonction $u_l(r)$ et de même nature que les coefficients A_{lm} . Ces derniers sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin tin ».

Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW. Alors que à la région des sphères « Muffin-tin » les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor [48] où la fonction u_l peut être développée en fonction de dérivée \dot{u}_l et de l'énergie E_l :

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_l) \dot{u}_l(r, E_l) + O((E - E_l)^2) \quad (2.30)$$

Où

$$\dot{u}_l(r, E_l) = \frac{\partial u_l(r)}{\partial E} \quad (2.31)$$

$O((E - E_l)^2)$: représente l'erreur quadratique énergétique Dans ce traitement linéarisé, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction d'onde est de second ordre dans $(E - E_l)^2$. En tenant compte du principe variationnel, cela conduit à une erreur de quatrième ordre, $(E - E_l)^4$ dans l'énergie de la bande. En d'autres termes, l'ensemble de base LAPW forme une bonne base sur une région d'énergie relativement large, peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l dans le cas ou ceci est impossible, l'intervalle d'énergie peut être divisé en plusieurs fenêtres, ou la solution sera obtenue séparément (pour chaque fenêtre). En effet, la méthode a rapidement démontré sa puissance et sa précision. Il est même devenu la référence pour les calculs de structure électronique dans le cadre du système Kohn-Sham depuis des décennies.

2.10 Introduction des orbitales locales dans la méthode (LAPW)

Les orbitales locales [49, 50] ont été introduites dans la méthode LAPW afin de traiter états semi-core. Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [51]. Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes, mais ceci n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l pour calculer toutes les bandes d'énergie n'est pas suffisant, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [52, 53] et les métaux de transition [54]. Pour pouvoir remédier cette situation, on a le choix : soit l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

2.11 Le concept de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge. Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge.

Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tins, i.e. le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles [55, 56].

Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui se développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \sum_K V_k(r)e^{iKr} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.32)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r)y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_k(r)e^{iKr} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.33)$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

2.12 Le code Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Ce programme a été élaboré par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [57]. Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT qui peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

2.12.1 L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (de matériau étudié) et on définit la structure dans case. Struct. Toutes ces opérations sont illustrées dans la figure (2.3), et sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère. Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé « case.outputnn ».

SGROUP : Le SGROUP détermine le groupe spatial (space group) de la structure qui est définie dans le fichier cas.stuct, et rend en sortie le fichier cas.sruct.sgroup.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, et les matrices des opérations de rotation Correspondantes.

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

KGEN : Il génère une maille k dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (ZB).

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2.12.2 Calcul auto-cohérent (SCF)

Un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié (voir figure (2.3)).

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

2.12.3 Détermination des propriétés

Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charge, propriétés électroniques... etc.) sont alors déterminées.

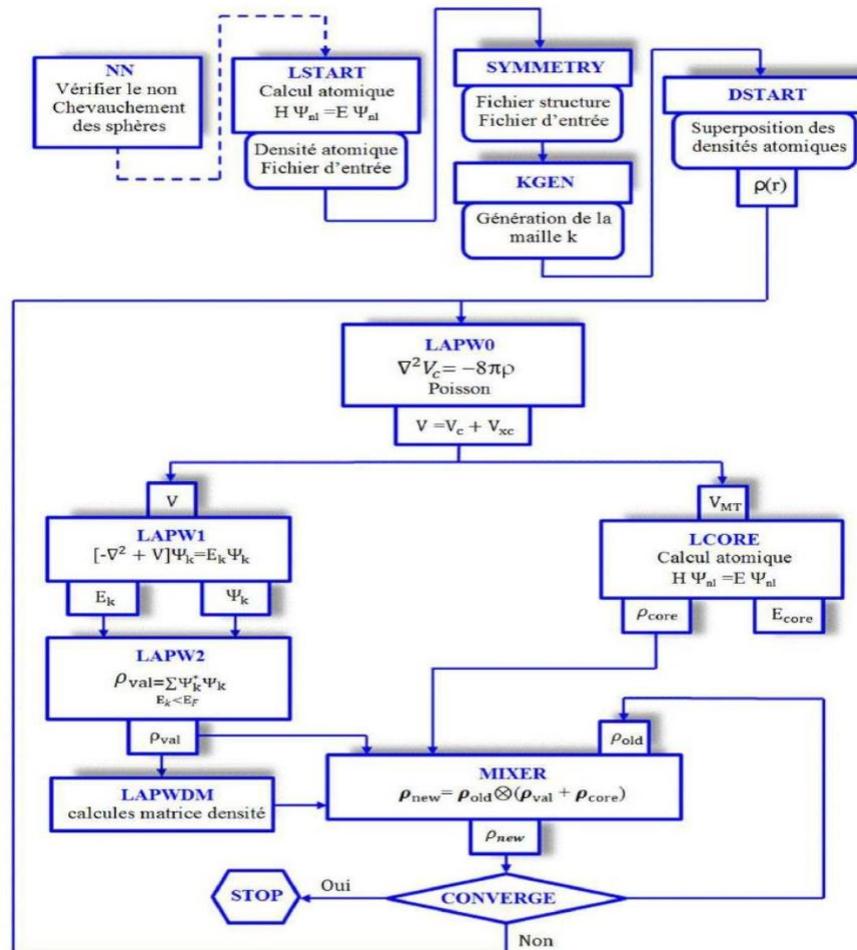


Figure 2.3– L'organisation des programmes dans le code Wien2k [58].

2.13 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons fait un rappel sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation de Tran et Blaha (TB-mBJ) employées dans le domaine thermoélectricité .nous avons également présenté les éléments de base constituant le code Wien2k tels que initialisation, calcul auto-cohérent (SCF) et la détermination des propriétés.

3.1 Introduction

La découverte des alliages Heusler remonte à 1903 lorsque le chimiste allemand Friedrich Heusler a rapporté que l'ajout d'éléments sp (Al, In, Sn, Sb ou Bi) transforme l'alliage Cu-Mn en un matériau ferromagnétique, même si l'alliage ne contient aucun des éléments ferromagnétiques [59]. Les alliages Heusler sont une classe polyvalente de composés intermétalliques, impliquant plus de 1500 composés. Les caractéristiques physiques des matériaux de Heusler peuvent facilement être prédites par le nombre d'électrons de valence (VEC). Cette relation a été introduite par Jeitschko en 1970 [60]. Par exemple, les composés Heusler avec 8 ou 18 VEC sont semi-conducteurs et extraordinairement stables, en raison de la configuration de la couche fermée [61]. Leur potentiel extraordinaire et leurs propriétés multifonctionnelles, par ex. magnétocalorique, magnétoélectronique et semi-conducteur, promouvoir le développement de nouveaux matériaux Heusler pour les technologies énergétiques [61]. Aujourd'hui, la recherche des matériaux Heusler émerge et attire un intérêt croissant en raison de leurs propriétés multiples pour diverses applications telles que l'optoélectronique [62,63], thermoélectrique [64], spintronic [65] et isolateurs topologiques [66]. Une distinction est faite entre les alliages demi-Heusler (HH) avec une composition 1 : 1 : 1 et les alliages rempli-Heusler (FH) avec une composition 2 : 1 : 1. Figure (4.1) montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux. Puisque ce travail vise l'étude des matériaux HH pour les applications optoélectroniques et thermoélectriques, la discussion qui suit portera sur les caractéristiques des matériaux HH pour les applications thermoélectriques.

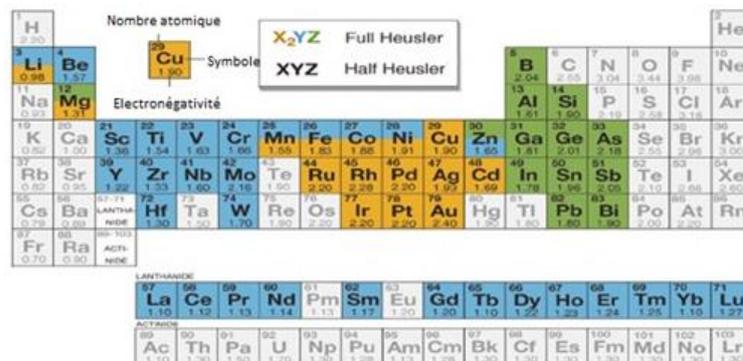


Figure 3.1– Tableau périodique des éléments montrant les combinaisons possibles des alliages Heusler.

3.2 Types d'Heusler

Les alliages Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des rempli-Heuslers. Les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X₂YZ, où X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semi-conducteur ou Al. La deuxième famille est la famille des demi-Heuslers. Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ (voir Figure (3.2)).

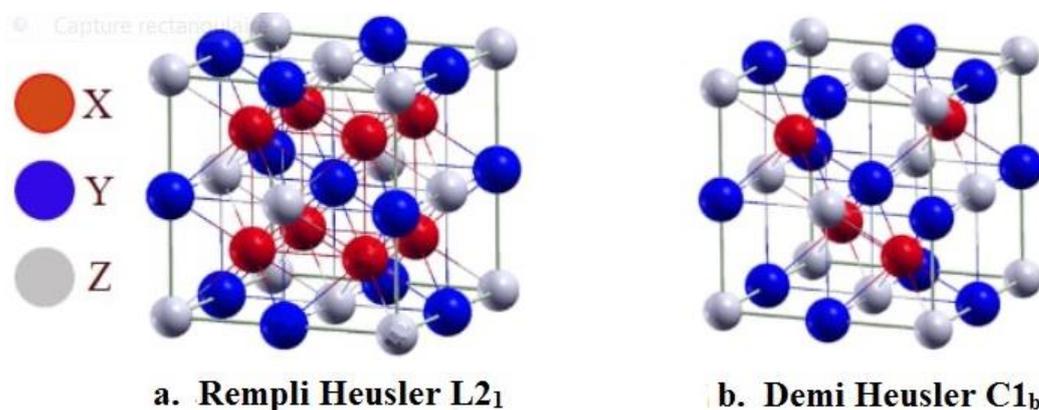


Figure 3.2 structure cristalline de demi heusler et rempli heusler.

3.2.1 Semi Heusler(XYZ)

Les composés demi-HeuslerXYZ avec la composition 1 : 1 : 1 sont intermétalliques ternaires cristallisent dans la structure de type MgAgAs cubique ($C1_b$, groupe d'espace $F\bar{4}3m$, $N = 216$) [67, 68], qui peut être dérivée de la structure tétraédrique type $-ZnS$ en remplissant les sites octaédriques du réseau. Cette structure est constituée de trois sous-réseaux fcc interpénétrés occupés par les éléments X, Y et Z, respectivement où (X et

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

Tableau 3.1 – Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages demi-Heusler.

Y=métaux de transitions « Cations » et l'élément de Z =non métal « anion ».) (voir la figure (3.3)). Les positions Wyckoff correspondantes sont 4a(0,0,0), 4b(1/2,1/2,1/2), and 4 c (1/4,1/4,1/4) occupées par Z ,X, et Y respectivement, par exemple : (NiTiSn) [69] (voir la figure (3.4(a,b))). Les trois éléments X, Y et Z peuvent occuper chaque position atomique et permettre ainsi trois arrangements atomiques différents au sein de cette structure cubique. Voici le tableau qui résume les trois combinées inéquivalents possibles de ce type de matériaux (voir tableau (3.1)).

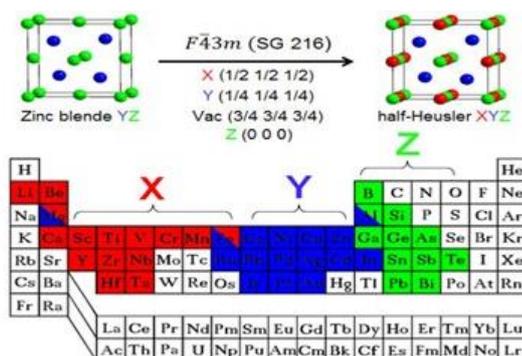


Figure 3.3– Tableau périodique des éléments comprenant la structure cristalline $F\bar{4}3m$ de la blende de zinc et du composé HH.

3.2.2 Full Heusler (X_2YZ)

Les composés de rempli-Heusler ont été les premiers à être synthétisés [70–71]. Dans un article pionnier, Kübler et al. A étudié les mécanismes stabilisant le ferro- ou l'antiferromagnétisme dans ces composés [72]. Les alliages de Heusler ordonnés avec stoechiométrie 2 : 1 : 1 (X_2YZ) cristallisent dans la structure centrée sur la phase cubique avec le prototype Cu_2MnAl ($L2_1$, groupe d'espace $Fm\bar{3}m, N=225$) [73] sous forme quatre cubes à faces centrées qui s'interpénètrent en diagonal, où X, Y, et Z occupent les position atomique 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), 4b($1/2, 1/2, 1/2$), 4a($0, 0, 0$), respectivement . La figure (3.4-c) montre comme exemple la structure $L2_1$ de Co_2MnGe et sa cellule primitive correspondante avec quatre atomes (figure (3.4-d)) [69].

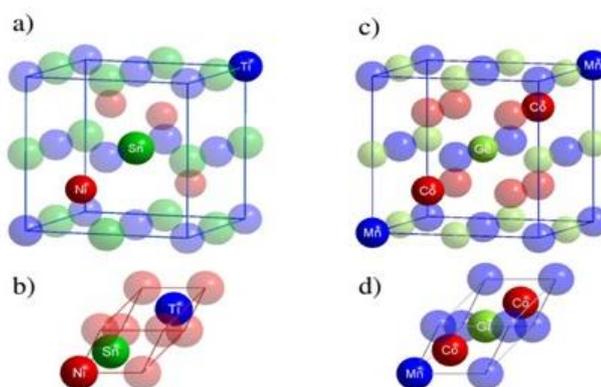


Figure 3.4– Tableau périodique des éléments comprenant la structure cristalline $F\bar{4}3m$ de la blende de zinc et du composé HH.

3.2.3 Alliages Inverse-Heusler

Excepté les composés rempli-Heusler habituels étudiés ci-dessus, il existe aussi les composés rempli-Heusler inverses. Ces derniers composés ont également la formule chimique X_2YZ mais dans leur cas, la valence de l'atome de métal de transition X est plus petite que la valence de l'atome de métal de transition Y. En conséquence, les composés Heusler inverses cristallisent dans la structure dite XA ou X_A , où la séquence des atomes est $X - X - Y - Z$ et le prototype est Hg_2TiCu (X groupe d'espace $F\bar{4}3m, N=216$) [69]. Cette structure est observé pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z (Mn) < Z (Y)$ par

exemple (Mn_2CoSn) ou le X occupe $4b$ ($1/2,1/2,1/2$), $4d$ ($3/4,3/4,3/4$) et les atomes Y et Z sont situés à $4c$ ($1/4,1/4,1/4$) et $4a$ ($0,0,0$) respectivement [70] (voir figures (3.5)).

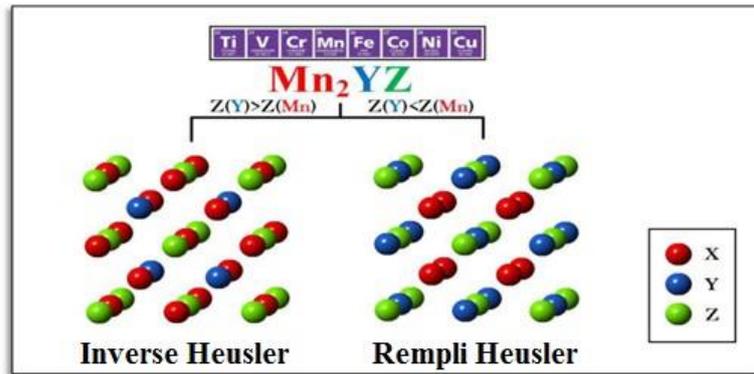


Figure 3.5– Structure cristalline d’Inverse-Heusler et de rempli-Heusler.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé un petit historique sur les alliages Heusler. Différents familles tels que l’alliage demi-Heusler et l’alliage rempli Heusler ordinaire en plus leur structure a été également présentée.

4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéressons à des matériaux étudiés pour leurs applications en thermoélectriques, pour cela nous allons utiliser une méthode de calcul ab-initio pour explorer les propriétés physiques de demi-HeuslerNiTiX (X = Ge, Si et Sn).

La disponibilité de données théoriques pour ces derniers permettant alors de juger la précision de calcul de cette méthode à savoir la FP-LAPW. Nous commencerons notre étude par effectuer une analyse des propriétés structurales. Ensuite, les propriétés électroniques qui les caractérisent par leur structure de bande et la densité d'état électronique. Et en terminera par les propriétés thermoélectriques.

4.2 Propriétés structurales

Nous avons déterminé les propriétés structurales de NiTiGe, NiTiSi et NiTiSn par l'optimisation de leurs structures cubiques de type MgAgAs avec un groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Dans la cellule unitaire, le premier atome de Nickel (Ni) en fraction (0,25, 0,25, 0,25), le second Titane (Ti) est situé au centre du corps (0,5, 0,5, 0,5) et le troisième (X = Ge, Si et Sn) se trouvent dans les coins (0, 0, 0). Les paramètres structuraux tels que les paramètres de mailles (A), les modules de compressibilité (B) et ses dérivées de pression (B') de NiTiGe, NiTiSi et NiTiSn ont été obtenus par l'approximation GGA-PBE comme le montre la Figure. (4.1), en ajustant les énergies totales en fonction des volumes d'équilibre avec l'équation d'état de Murnaghan [74], donnée par la formule suivante :

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

B_0 : Le module de rigidité.

B'_0 : La dérivée du module de rigidité.

E_0 : L'énergie totale de l'état fondamental.

V_0 : Le volume d'équilibre.

Les paramètres structuraux obtenus par GGA-PBE et d'autres données théoriques pour les matériaux NiTiX (X = Ge, Si et Sn) sont représentés dans le Tableau (4.1). Les paramètres de maille calculés sont respectivement de 5,668, 5,613 et 5,951 Å pour NiTiX (X = Ge, Si et Sn), respectivement. On peut voir à partir du tableau (4.1) que le paramètre de maille pour les composées NiTiGe, NiTiSi est en excellent accord avec les données théoriques disponibles [75-77]. La valeur du module de compressibilité (B) et sa dérivée de pression (B') sont (144,795 GPa et 4,594) pour NiTiGe, (176,383 GPa et 0,263) pour NiTiSi et (125,661 GPa et 4,612) pour NiTiSn (voir Tableau (4.1)).

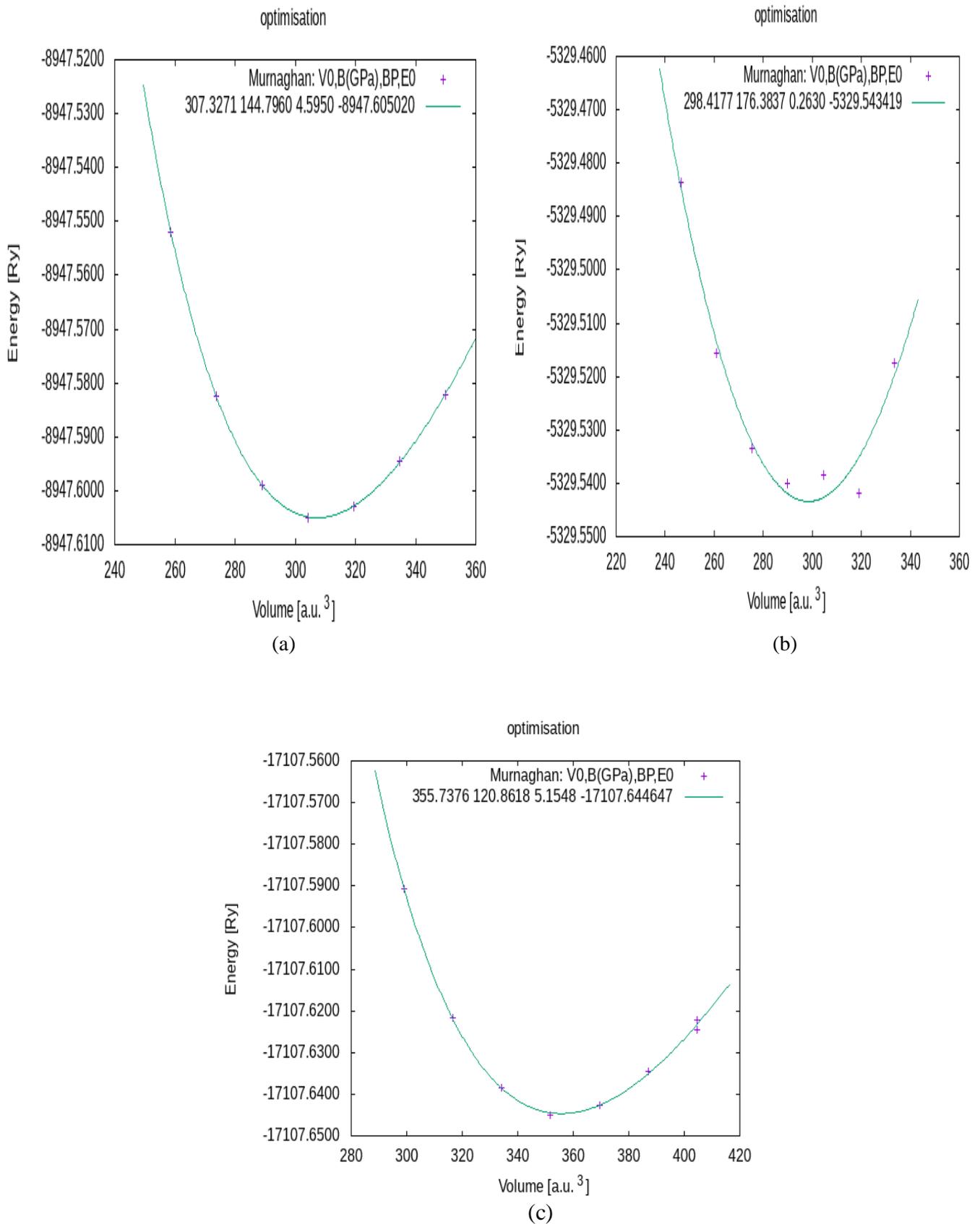


Figure 4.1– Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure cubique de type MgAgAsdes composés (a) (NiTiGe), (b) (NiTiSi) et (c) (NiTiSn).

Matériau	a_0	B	B_0	Position atomique
NiTiGe	5.668* 5.65 ^a 5.67 ^b	144.795*	4.594*	Ni : 0.25, 0.25, 0.25 Ti : 0.5, 0.5, 0.5 Ge : 0, 0, 0
NiTiSi	5.613* 5.56 ^a 5.58 ^b	176.383*	0.263*	Ni : 0.25, 0.25, 0.25 Ti : 0.5, 0.5, 0.5 Si : 0, 0, 0
NiTiSn	5.951* 5.93 ^a 5.96 ^b	125.661*	4.612*	Ni : 0.25, 0.25, 0.25 Ti : 0.5, 0.5, 0.5 Sn : 0, 0, 0

* nos travail ^aRéf. [75-81]. ^bRef. [81].

Tableau 4.1 – les paramètres structuraux des composés NiTiX (X = Ge, Si, Sn) dans la structure cubique MgAgAs-type calculés par (GGA-PBE).

4.3 Propriétés électronique

4.3.1 Structure de bande

Afin d'étudier les propriétés électroniques, on utilise l'approximation du potentiel TB-mbj, où nous avons calculé les structures de bande des trois composés NiTiX (X = Ge, Si et Sn) dans la structure cubique de type MgAgAs le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, comme le montre la Figure. (4.2)

Matériau	TB-mbj	Théorie
NiTiGe	0.652*	0.684 ^a
NiTiSi	0.715*	0.846 ^b
NiTiSn	0.424*	0.392 ^c

* nos travail ^aRéf. [75-81]. ^bRéf. [81].

Tableau 1.2 – Gaps d'énergie (eV) calculées par le potentiel TB-mBJ pour les composés NiTiGe, NiTiSi et NiTiSn.

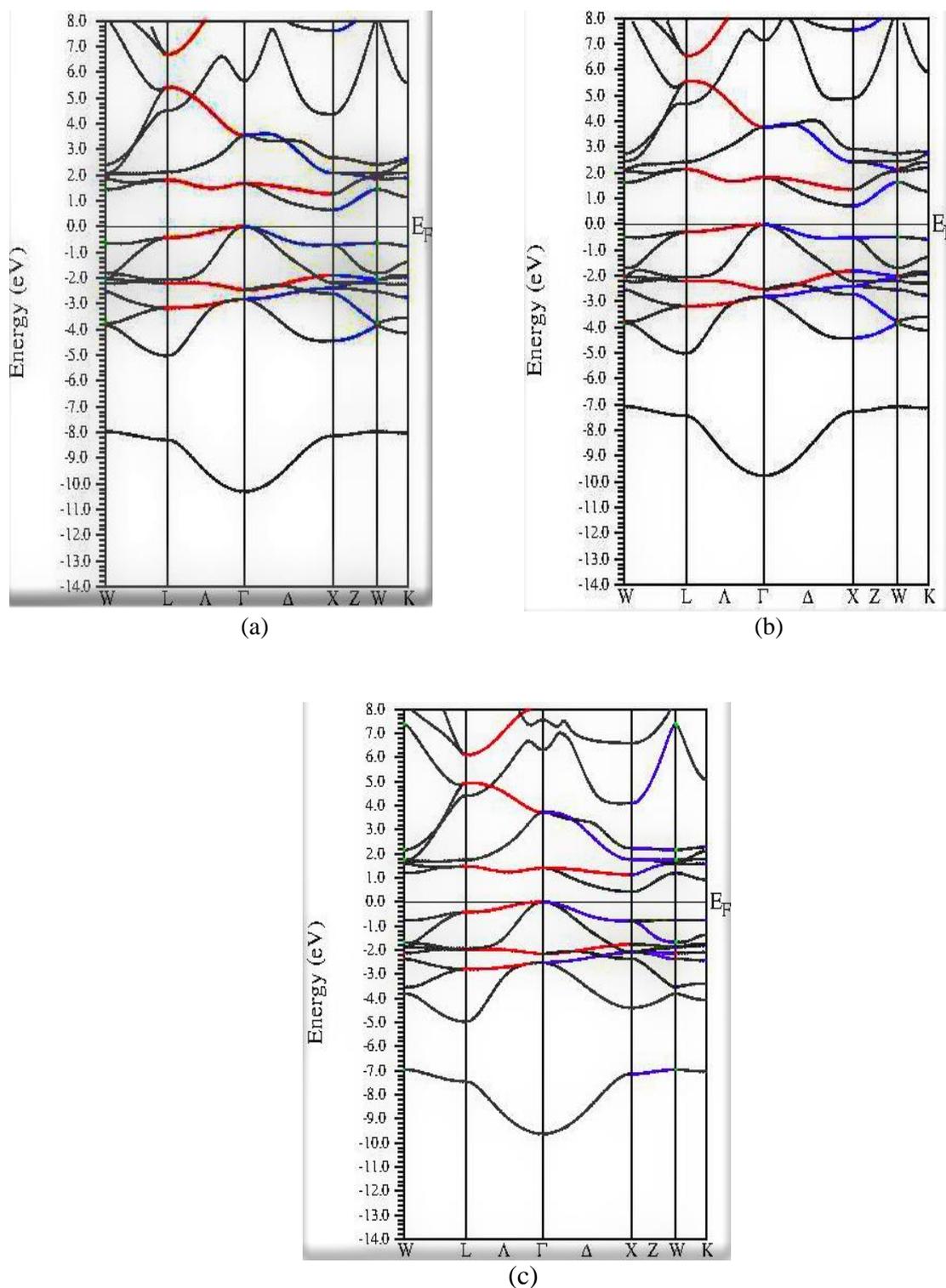


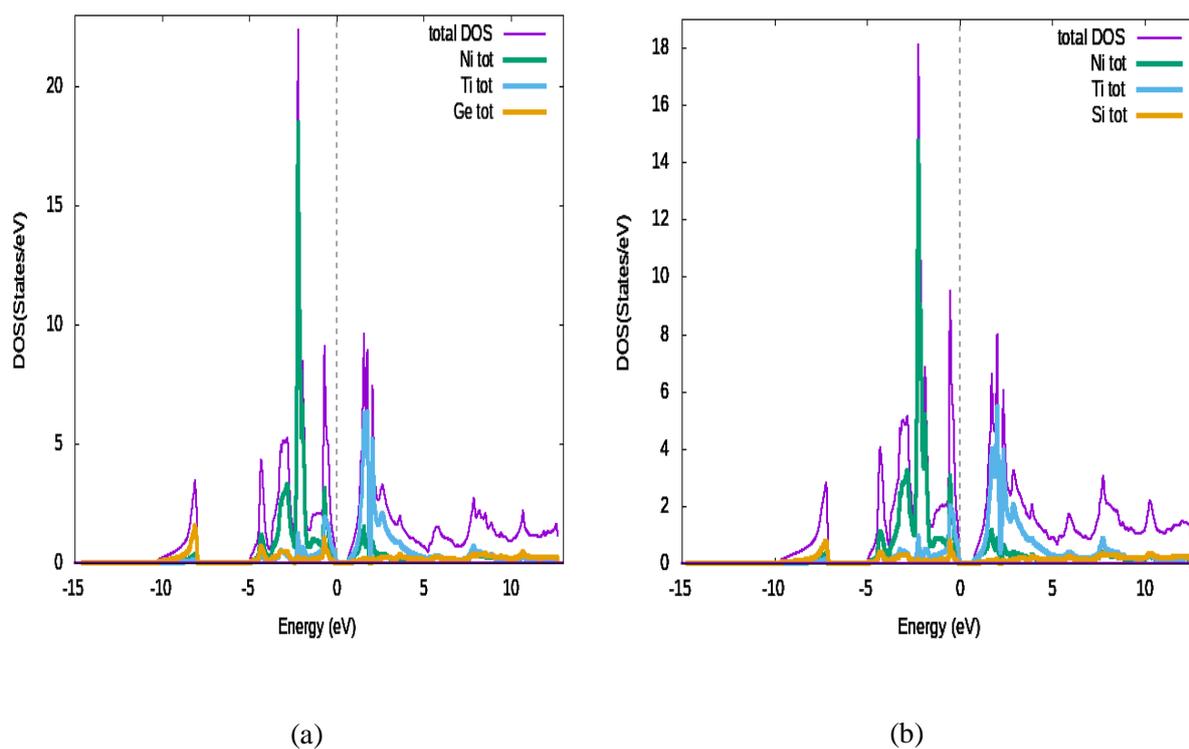
Figure 4.2– La structures de bande calculée avec le potentiel TB-mBJ pour les Composés (a) NiTiGe, (b) NiTiSi et (c) NiTiSn.

Les structures de bande électronique étudiées avec la méthode TB-mBJ des matériaux NiTiX ($X = \text{Ge, Si et Sn}$) sont illustrées sur la figure (4.2) ci-dessus. Les valeurs de la bande interdite avec d'autres rapports théoriques sont listées dans le tableau (4.2). On observe que nos composés sont des semi-conducteurs. Pour les trois composés, le maximum de la bande de valence se situe au point T et le minimum de la bande de conduction se situe au point X.

Ainsi, les matériaux NiTiX (X = Ge, Si et Sn) ont un point de symétrie à bandes interdites indirectes (L-X). La bande interdite obtenue avec TB-mBJ des composés NiTiX (X = Ge, Si et Sn) est de 0.652, 0.715 et 0.424 eV, respectivement. Les résultats de l'énergie de bande interdite en utilisant la méthode TB-mBJ sont en excellent accord avec les rapports théoriques [75], Pour une meilleure explication de la structure de bande électronique des trois composés.

4.3.2 Densité d'état électronique

Les densités d'états (DOS) des composés NiTiX (X = Ge, Si et Sn) sont affichées sur la figure (4.3) dans la plage d'énergie de -15 à 14 eV. On observe que la bande de valence contient deux régions divisées par un pseudo-intervalle, qui s'est formé à partir de l'interaction entre les états Ti -d et X-p. Pour tous les composés, il est clair que le maximum de bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM) sont composés de l'interaction Ni-d et Ti-d, qui forme une bande interdite (l'écart de Slater-Pauling)



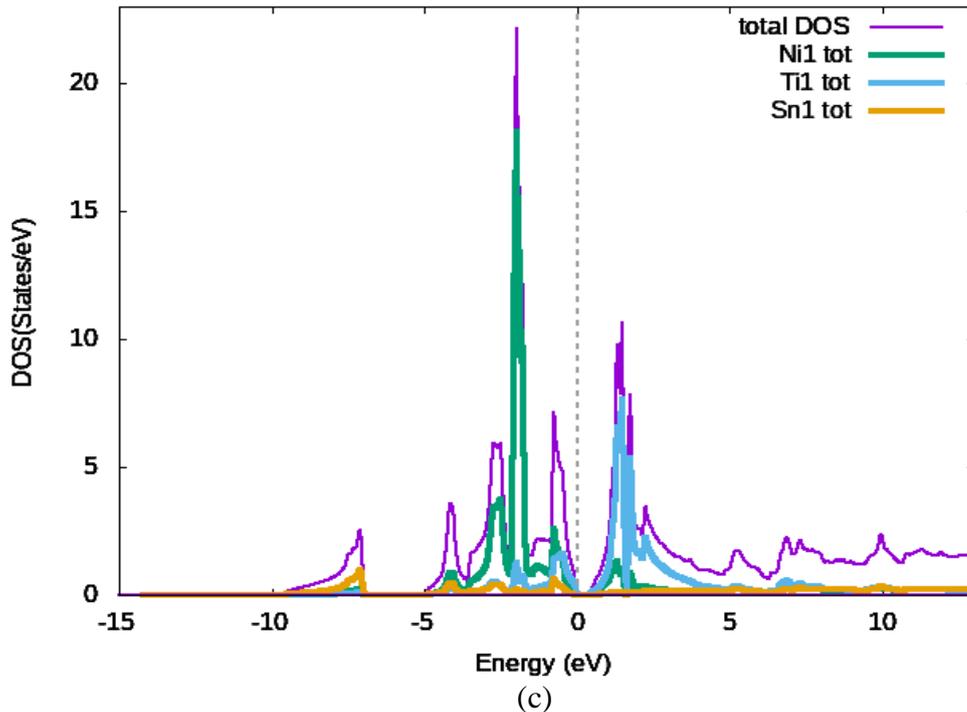


Figure 4.3– Densité des états de la bande interdite pour les composés NiTiX (X= Ge, Si et Sn).

4.4 Propriétés thermoélectrique

4.4.1 Coefficient Seebeck

À température ambiante, les NiTiSi atteignent la valeur maximale de $1000 \mu\text{V} / \text{K}$, tandis que NiTiSn montre la valeur de crête de $650 \mu\text{V} / \text{K}$ et pour NiTiGe montre la valeur de crête de $800 \mu\text{V} / \text{K}$ pour le dopage de type p, pour le dopage de type n, les NiTiSi atteignent leur maximum à $900 \mu\text{V} / \text{K}$, tandis que le NiTiSn atteint la valeur de $600 \mu\text{V} / \text{K}$ et pour NiTiGe atteignent leur maximum à $800 \mu\text{V} / \text{K}$, nous remarquons que le coefficient de Seebeck S des trois composés décroît de façon exponentielle avec la température.

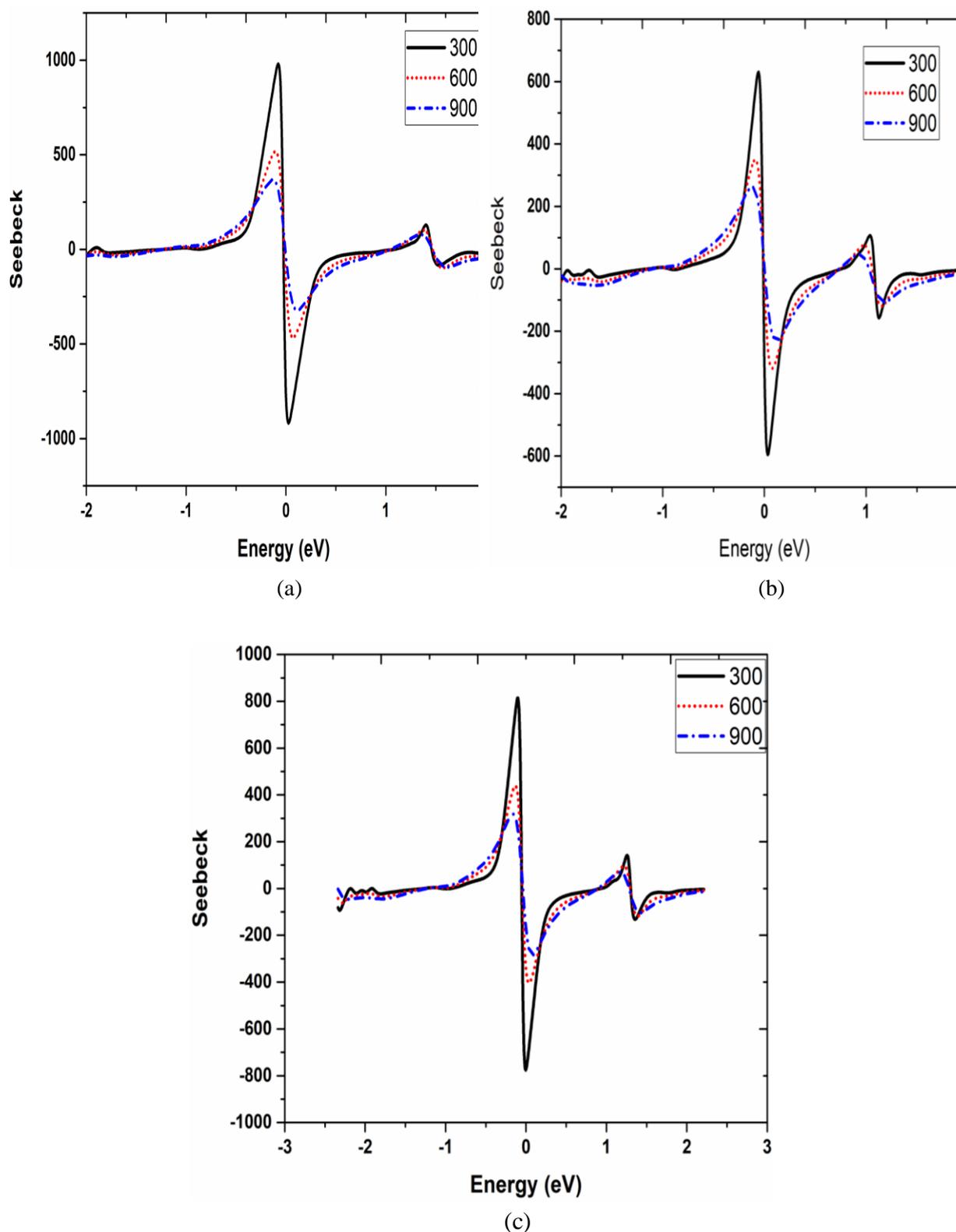


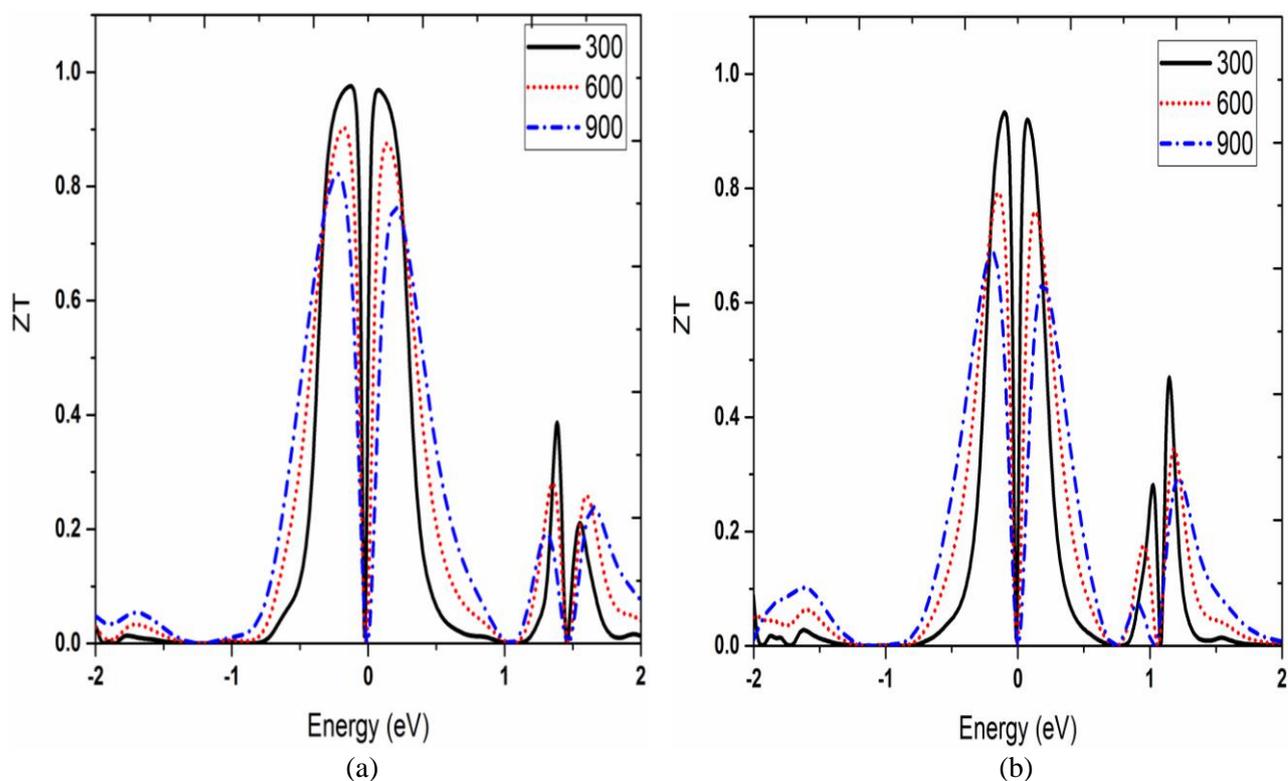
Figure 4.4—Coefficients Seebeck (S) en fonction d'énergie à températures 300, 600, 900k. (a) NiTiSi, (b) NiTiSn et (c) NiTiGe.

4.4.2 Figure de mérite

Pour le dispositif thermoélectrique, l'efficacité de tous les matériaux peut être déterminée par le facteur de mérite sans dimension ZT . Qui est liée au coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique. Une figure de mérite ZT supérieure ou

égale à l'unité donne un bon dispositif thermoélectrique. L'obtention d'un ZT puissant repose sur un coefficient de Seebeck et une conductivité électrique importants, ainsi que sur une faible conductivité thermique en même temps.

Un ZT supérieur ou égal à l'unité désigne un bon dispositif de transport[81]. Nous remarquons que nos composés présentent le même comportement avec une valeur de mérite autour de l'unité. À température ambiante, la valeur de mérite des composés NiTiX ($X = \text{Ge}, \text{Si}$ et Sn), est d'environ l'unité, ce qui indique que nos matériaux sont des bons dispositifs TE. Dans les régions de type n et de type p, le ZT des trois matériaux augmente fortement à mesure que le potentiel chimique tend vers zéro, cela est dû aux faibles valeurs de conductivité thermique et aux grandes valeurs du coefficient Seebeck dans ces régions. Au-delà du potentiel chimique de $\pm 1,0$ eV, les valeurs ZT tendent vers zéro en raison de la plus forte diminution du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique dans cette région.



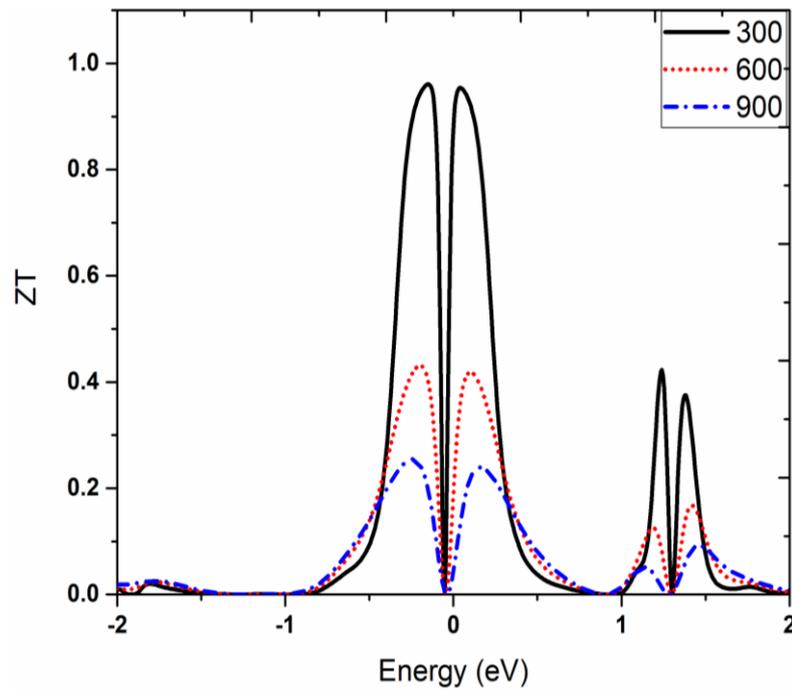


Figure 4.5—Figure de mérite (ZT) en fonction d'énergie à températures 300, 600, 900k. (a) NiTiSi, (b) NiTiSn et (c) NiTiGe.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons analysé les propriétés physiques de ce composé tel que les propriétés structurales pour but d'obtention les paramètres de mailles de notre composé après on a entamé les propriétés électroniques (structure de bande, la densité d'état électronique) pour calculer les bandes interdites et pour découvrir les atomes qui contribuent dans le composé, après on a étudié les propriétés thermoélectrique qui comporte le coefficient Seebeck et la figure de mérite ZT, et ce dernier qui peut déterminer l'efficacité de ces composés.

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons fait des calculs selon les premiers principes (calculs ab-initio) en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et implémentée dans le code Wien2k pour l'étude des propriétés structurales, électronique et thermoélectriques des matériaux demi-heusler (XYZ). Nous présentons les résultats du calcul structural, électronique et thermoélectrique des composés NiTiX (X = Ge, Si et Sn) en utilisant des calculs des premiers principes et de la théorie du transport de Boltzmann insérer dans le code BoltzTraP avec approximation (GGA-PBE) et (TB-mbj).

Au début, Nous remarquons que les paramètres de notre composés NiTiX (X=Ge, Si, Sn) sont admirable avec les calculs théoriques .

La deuxième des choses, les propriétés électroniques que nous avons atteint montrent que les composés NiTiSi, NiTiGe et NiTiSn sont des semi-conducteurs avec un gap 0,715, 0,652, 0,424 respectivement, et nous voyons que les résultats obtenu avec le potentiel TB-mbj est moins que celui de l'approximation (GGA-PBE).

Ensuite, nous avons entamé les propriétés thermoélectriques des composés NiTiX (X=Ge, Si, Sn) tels que le coefficient Seebeck et le facteur de mérite.

Nous avons trouvé que nos valeurs de coefficient Seebeck des composés NiTiSi, NiTiGe sont élevés à celle du composé NiTiSn, aux les températures 300, 600, 900k, et le facteur de mérite des composés NiTiX(X=Si, Ge, Sn) sont d'environ 0,98, 0,96, 0,93 respectivement. Ce qui indique que ces composés sois utile dans la thermoélectricité, et nous voyons que les composés NiTiSi, NiTiGe sont plus efficaces que l'autre composé. Dans ce cas on peut dire que nos composées peuvent être candidat pour les dispositifs thermoélectrique.

Références bibliographiques

- [1] Georg KH Madsen and David J Singh. Boltztrap. a code for calculating band structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175(1):67–71, 2006.
- [2] John P Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I Csonka, Oleg A Vydrov, Gustavo E Scuseria, Lucian A Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 100(13):136406, 2008.
- [3] Fabien Tran and Peter Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22):226401, 2009.
- [4] P Blaha, K Schwarz, G Madsen, D Kvasnicka, J Luitz, et al. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, techn. *Universitat Wien, Austria*, 2001.
- [5] B. D, *Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type Rm4Sb12 : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité*. PhDthesis, Université Paris XII Val de Marne, 2004.
- [6] B. C, *Matériaux céramiques thermoélectriques pour la production d'électricité propre*. PhDthesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2013.
- [7] S. T, “The magnetic polarization of metals and ores produced by temperature difference,” *Proceedings of Prussian Academy of Sciences*, pp. 265–273, 1822.
- [8] P. J. C, “Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électrique,” *Ann. Chim. Phys*, vol. 56, pp. 371–386, 1834.
- [9] T. William, “4 on a mechanical theory of thermo-electric currents,” *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, vol. 3, pp. 91–98, 1857.
- [10] L. Joo-Hyoung, W. Junqiao, and G. J. C, “Enhancing the thermoelectric power factor with highly mismatched isoelectronic doping,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 016602, Jan 2010.
- [11] L. Y. Ming, C. S. B, R. O, Y. J. Y, and D. M. S, “Transport properties of bil-xsbx alloy nanowires synthesized by pressure injection,” *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 5, pp. 677–679, 2001.

- [12] T. Takeuchi, “Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials,” *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 50, no. 10, pp. 2359–2365, 2009.
- [13] G. J. SNYDER and E. S. TOBERER, *Complex thermoelectric materials*, pp. 101–110.
- [14] J.-P. Fleurial, “Design and discovery of highly efficient thermoelectric materials,” 1998.
- [15] G. Henryk, “Integration of the boltzmann equation in the relaxation time approximation,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 29, no. 10, pp. 617–622, 1982.
- [16] Z. J. M, “Electrons & phonons oxford,” *London (i960). arZ*, vol. 1, 2001.
- [17] *Solid state theory*. Courier Corporation, 1980.
- [18] J. Sharp, Jeffrey Goldsmid, *Thermoelectrics: basic principles and new materials developments*, vol. 45. Springer Science & Business Media, 2013.
- [19] G. K. Madsen and D. J. Singh, “Boltztrap. a code for calculating band-structure dependent quantities,” *Computer Physics Communications*, vol. 175, no. 1, pp. 67 – 71 , 2006.
- [20] G. K. H. Madsen, “Automated search for new thermoelectric materials : The case of liznsb,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 37, pp. 12140–12146 , 2006. PMID : 16967963.
- [21] W.Kohnand L.Sham.phys.Rev.1965
- [22] E. Schrodinger, “Quantisierungseigenwertproblem,” *Annalen der physik*, vol. 385 , pp. 437–479, 1926.
- [23] E. Ecole polytechnique (Palaiseau, *Physique des électrons dans les solides*. Ecole polytechnique, Departement de physique, 2003.
- [24] M. Born and R. Oppenheimer, “Zurquantentheorie der molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [25] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, no. 5, p. 542–548, 1927.
- [26] J. C. Cuevas, “Introduction to density functional theory,” *Universität Karlsruhe, Germany*, 2010.

- [27] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [28] C. Frayret, *Application of Density Functional Theory to the modeling of oxygen ion diffusion within model solid electrolytes and mixed conductors*. PhDthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004.
- [29] W. Kohn, “Nobel lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, pp. 1253–1266, Oct 1999.
- [30] N. LEBGA, *Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages Zn x Cd 1-x Se et ZnSe 1-x Te x , le β -SiC*. PhDthesis, UNIVERSITE Ferhat Abbas–Setif, 2014.
- [31] I.-H. Lee and R. M. Martin, “Applications of the generalized-gradient approximation to atoms, clusters, and solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 7197–7205, Sep 1997.
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [33] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Perdew, burke, and ernzerhofreply : ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 891–891, Jan 1998.
- [34] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, “Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhoffunctionals,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 7413–7421, Mar 1999.
- [35] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, Apr 2008.
- [36] A. D. Becke, “Density functional calculations of molecular bond energies,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 84, no. 8, pp. 4524–4529, 1986.
- [37] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)],” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 1396–1396, Feb 1997.
- [38] S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, “Static response and local field factor of the electron gas,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, pp. 689–692, Jul 1995.

- [39] F. Tran and P. Blaha, “Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 226401, Jun 2009.
- [40] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, “Accurate quasiparticle spectra from selfconsistentgw calculations with vertex corrections,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 246403, Dec 2007.
- [41] A. D. Becke and E. R. Johnson, “A simple effective potential for exchange,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 22, p. 221101, 2006.
- [42] A. D. Becke and M. R. Roussel, “Exchange holes in inhomogeneous systems : A coordinate-space model,” *Phys. Rev. A*, vol. 39, pp. 3761–3767, Apr 1989.
- [43] J. C. Slater, “Wave functions in a periodic potential,” *Phys. Rev.*, vol. 51, pp. 846–851, May 1937.
- [44] A. P. Sutton, *Electronic structure of materials*. Clarendon Press, 1993.
- [45] S. Cottenier, “Density functional theory and the family of (l) apw-methods : a stepby-step introduction,” *KU Leuven, Belgium : Instituutvoor Kern-en Stralingsfysica*, 2004.
- [46] D. D. Koelling and G. O. Arbman, “Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method : application to copper,” *Journal of Physics F : MetalPhysics*, vol. 5, no. 11, p. 2041, 1975.
- [47] O. K. Andersen, “Linear methods in band theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 12, pp. 3060 – 3083, Oct 1975.
- [48] T. Takeda and J. Kubler, “Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations,” *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 9, no. 4, p. 661, 1979.
- [49] D. J. Singh, *Introduction to the LAPW Method*, pp. 35–43. Boston, MA : Springer US, 1994.
- [50] D. J. Singh, “Adequacy of the local-spin-density approximation for gd,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 7451–7454, Oct 1991.
- [51] O. K. Andersen, “Linear methods in band theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 12, pp. 3060 – 3083, Oct 1975.

- [52] D. J. Singh, “Adequacy of the local-spin-density approximation for gd,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 7451–7454, Oct 1991.
- [53] S. Goedecker and K. Maschke, “Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 8858–8863, Nov 1990.
- [54] D. J. Singh, W. E. Pickett, and H. Krakauer, “Gradient-corrected density functionals : Full-potential calculations for iron,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 11628–11634, May 1991.
- [55] A. D. Becke, “Density functional calculations of molecular bond energies,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 84, no. 8, pp. 4524–4529, 1986.
- [56] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)],” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 1396–1396, Feb 1997.
- [57] S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, “Static response and local field factor of the electron gas,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, pp. 689–692, Jul 1995.
- [58] E. H. Lieb and S. Oxford, “Improved lower bound on the indirect coulomb energy,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 427–439, 1981.
- [59] FrHeusler. Magnetic manganese alloys. *VerhandlDeutsPhysGes*, 5 :219, 1903.
- [60] W Jeitschko. Transition metal stannides with mgagas and mncu 2 al type structure. *Metallurgical Transactions*, 1(11) :3159–3162, 1970.
- [61] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart SP Parkin. Simple rules for the understanding of heusler compounds. *Progress in solid state chemistry*, 39(1) :1–50, 2011.
- [62] S Kacimi, H Mehnane, and AZaoui. I–ii–v and i–iii–iv half-heusler compounds for optoelectronic applications : Comparative ab initio study. *Journal of Alloys and Compounds*, 587 :451–458, 2014.
- [63] David Kieven, Reiner Klenk, ShahabNaghavi, Claudia Felser, and Thomas Gruhn. I-ii-v half-heusler compounds for optoelectronics :Ab initio calculations. *PhysicalReview B*, 81(7) :075208, 2010.
- [64] Shuo Chen and ZhifengRen. Recent progress of half-heusler for moderate temperature thermoelectric applications. *MaterialsToday*, 16(10) :387–395, 2013.

- [65] Claudia Felser, Gerhard H Fecher, and Benjamin Balke. Spintronics : a challenge for materials science and solid-state chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(5) :668–699, 2007.
- [66] Stanislav Chadov, Xiaoliang Qi, Jürgen Kübler, Gerhard H Fecher, Claudia Felser, and Shou Cheng Zhang. Tunable multifunctional topological insulators in ternary heusler compounds. *Nature materials*, 9(7) :541, 2010.
- [67] J Kübler, AR William, and CB Sommers. Formation and coupling of magnetic moments in heusler alloys. *Physical Review B*, 28(4) :1745, 1983.
- [68] FrHeusler. Magnetismus und kristallstruktur beim manganaluminiumkupfer. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 161(1) :159–160, 1927.
- [69] K Özdog, I Galanakis, et al. First-principles electronic and magnetic properties of the half-metallic antiferromagnet Cr_2MnSi . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(15) :L34–L36, 2009.
- [70] Jürgen Drews, Ursula Eberz, and Hans-Uwe Schuster. Optische Untersuchungen an farbigen intermetallischen Phasen. *Journal of the Less Common Metals*, 116(1) :271–278, 1986.
- [71] Xuefang Dai, Guodong Liu, Gerhard H Fecher, Claudia Felser, Yangxian Li, and Heyan Liu. New quaternary half metallic material CoFeMnSi . *Journal of Applied Physics*, 105(7) :07E901, 2009.
- [72] Madhumita Halder, MD Mukadam, KG Suresh, and SM Yusuf. Electronic, structural, and magnetic properties of the quaternary heusler alloy NiCoMnZ ($Z = \text{Al, Ge, and Sn}$). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377 :220–225, 2015.
- [73] Vajiheh Alijani, Juergen Winterlik, Gerhard H Fecher, S ShahabNaghavi, and Claudia Felser. Quaternary half-metallic heusler ferromagnets for spintronics applications. *Physical Review B*, 83(18) :184428, 2011.
- [74] FD Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9) :244–247, 1944.
- [75] G. A. Landrum, R. Hoffmann, J. Evers, and H. Boysen, *Inorg. Chem.* 37, 5754 (1998).
- [76] C. B. Shoemaker and D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* 18, 900 (1965).
- [77] W. Bazela and A. Szytula, *Phys. Status Solidi (a)* 66, 45 (1981).
- [78] Y. Stadnyk, A. Horyn', V. Romaka, Y. Gorelenko, L. Romaka, E. Hlil, and D. Fruchart, *J. Solid State Chem.* 183, 3023 (2010).

- [79] W. Jeitschko, Metall. Trans. 1, 3159 (1970).
- [80] J. Pierre, R. Skolozdra, Y. Gorelenko, and M. Kouacou, J. Magn. Magn. Mater. 134, 95 (1994).
- [81] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).