

N°d'ordre :

**Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar
Faculté de Technologie**



Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en Sciences

Spécialité : Electronique

Filière : Electronique

Par :

M^r. CHAMI Nadir

Thème :

**Etude atomistique (ab-initio) des alliages semi-Heusler de type
XYZ pour dispositifs thermoélectriques**

Thèse soutenue le 02/02/2023 devant le jury composé de :

| | | | | |
|----|---------------------------|-------|--|---------------|
| 01 | Benallou Yassine | Prof. | Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar | Président |
| 02 | Arbouche Omar | Prof. | Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar | Rapporteur |
| 03 | Driss Khodja Fatima Zohra | Prof. | Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar | Co-rapporteur |
| 04 | Bensaïd Djillali | Prof. | Université de AïnTémouchent | Examineur |
| 05 | Boudia Keltouma | Prof. | Centre Universitaire de Tissemsilt | Examinatrice |
| 06 | Talbi Abbassia | Prof. | Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès | Examinatrice |
| 07 | Nouri Keltouma | Prof. | Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar | Invitée |



Remerciements

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever cette thèse.

Je souhaite exprimer ma plus sincère reconnaissance et ma profonde gratitude à mon directeur de thèse le Professeur ARBOUCHE Omar qui n'a pas épargné de son temps et de sa compétence pour m'encadrer et me diriger et avoir su me communiquer son enthousiasme et le soutien tout au long de mon doctorat, ainsi que de m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant.

Je voudrais vivement remercier le professeur DRISS KHODJA Fatima Zohra, mon co-directeur de thèse, qui m'a énormément aidé et m'a prodigué de précieux conseils pour le suivi et la rédaction de cette thèse. J'ai beaucoup apprécié ses grandes compétences scientifiques, sa disponibilité et sa gentillesse.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Mr Yassine BENALLOU, Professeur à l'Université de Saida, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr Djillali BENSALD Professeur à l'université de Ain Témouchent , Mme Keltouma BOUDIA Professeur au Centre Universitaire de Tissemsilt, Mme Abbassia TALBI Professeur à l'université de Sidi Bélabs, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et également pour le profond intérêt qu'ils ont exprimés à l'égard de ces recherches.

Je remercie également le professeur Keltouma NOURI de l'université de Saida d'avoir accepté notre invitation.

Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidée à la réalisation de ce modeste travail de recherche

Table des matières

| | |
|------------------------|------|
| TABLE DES MATIÈRES | ii |
| LISTE DES FIGURES | v |
| LISTE DES TABLEAUX | vi |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS | vii |
| LISTE DES SYMBOLES | viii |
| Résumé | ix |
| Abstract | x |
| ملخص | xi |
| Introduction Générale | 1 |

CHAPITRE 1 : Généralités sur la thermoélectricité

| | |
|--|----|
| 1.1 Introduction | 5 |
| 1.2 Effets thermoélectriques | 6 |
| 1.2.1 Effet Seebeck | 7 |
| 1.2.2 Effet Peltier | 7 |
| 1.2.3 Effet Thomson | 8 |
| 1.3 Propriétés thermoélectriques | 9 |
| 1.3.1 Coefficient Seebeck (S ou α) | 9 |
| 1.3.2 Conductivité électrique (σ) | 10 |
| 1.3.3 Conductivité thermique (κ) | 11 |
| 1.3.3.1 Conductivité thermique électronique (\mathbf{k}_e) | 11 |
| 1.3.3.2 Conductivité thermique du réseau (\mathbf{k}_L) | 12 |
| 1.3.4 Figure de mérite thermoélectrique | 13 |
| 1.4 Choix du matériau thermoélectrique | 14 |
| 1.5 Dispositifs Thermoélectriques | 15 |
| 1.5.1 Réfrigérateur thermoélectrique | 15 |
| 1.5.2 Générateur thermoélectrique | 16 |
| 1.6 Rendement thermoélectrique | 16 |
| 1.7 Matériaux thermoélectriques | 17 |
| 1.7.1 Matériaux chalcogénures | 18 |
| 1.7.2 Alliages de Half Heusler | 18 |
| 1.7.3 Skutterudites | 19 |
| 1.7.4 TAGS | 19 |
| 1.7.5 Cobaltites | 20 |

| | | |
|---------|--|----|
| 1.8 | Formalisme théorique et résolution. | 20 |
| 1.8.1 | Théorie semi-classique de transport | 20 |
| 1.8.1.1 | Équation de Transport de Boltzmann | 21 |
| 1.8.1.2 | Approximation de temps de relaxation | 23 |
| 1.9 | Outil de simulation BoltzTraP (Boltzmann Transport Properties) | 25 |
| 1.10 | Notice d'utilisation de BoltzTraP. | 28 |
| 1.11 | Conclusion | 29 |
| | Bibliographies | 30 |

CHAPITRE 2 : La théorie du calcul Ab-initio

| | | |
|-----------|---|----|
| 2.1 | Introduction | 32 |
| 2.2 | Equation de Schrödinger | 33 |
| 2.2.1 | Minimisation de l'énergie | 34 |
| 2.3 | Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) | 35 |
| 2.4 | Différents types de fonctionnelles | 40 |
| 2.4.1 | Approximation de la densité locale(LDA) | 40 |
| 2.4.1.1 | Schéma de paramétrisation de la LSDA | 41 |
| 2.4.2 | L'approximation du gradient généralisé (GGA) | 42 |
| 2.4.3 | Les Fonctionnelles GGA -PBEsol et TB-mBJ | 43 |
| 2.4.3.1 | Introduction | 43 |
| 2.4.3.2 | La fonctionnelle d'échange et corrélation PBEsol | 43 |
| 2.4.3.2.1 | Fonctionnelle GGA PBE | 44 |
| 2.4.3.2.2 | Fonctionnelle GGA PBESol | 44 |
| 2.4.3.3 | La fonctionnelle de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson. | 45 |
| 2.4.3.3.1 | La fonctionnelle de Tran et Blaha (description mathématique) | 46 |
| 2.4.3.3.2 | Becke et Johnson modifiée : le paramètre « c » | 47 |
| 2.4.3.3.3 | Becke et Johnson améliorée : le paramètre « e » | 47 |
| 2.5 | Méthode des ondes planes augmentées (APW) | 49 |
| 2.6 | Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) | 51 |
| 2.7 | Avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW | 53 |
| 2.7.1 | Développement en orbitales locales | 53 |
| 2.7.2 | La méthode LAPW+LO | 53 |
| 2.7.3 | La méthode APW+lo | 54 |
| 2.7.4 | Le principe de la méthode FP-LAPW | 55 |
| 2.8 | Paramètres de Convergence | 55 |
| 2.9 | Propriétés structurelles | 56 |
| 2.10 | Conclusion | 57 |
| | Bibliographie | 58 |

CHAPITRE 3 : Composés de Heusler

| | | |
|-------|--|----|
| 3.1 | Introduction | 61 |
| 3.2 | Généralités sur les Heusler | 61 |
| 3.3 | Structure cristalline | 62 |
| 3.4 | Caractéristiques et applications des Heusler | 64 |
| 3.5 | Composés Half-Heusler | 64 |
| 3.5.1 | Cristaux électroniques | 66 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.5.2 | Structure électronique et cristalline | 67 |
| 3.5.3 | Synthèse des matériaux de demi-Heusler | 68 |
| 3.5.3.1 | Synthèse des poudres par des techniques de fusion | 68 |
| 3.5.3.2 | Synthèse de poudres par réaction à l'état solide | 68 |
| 3.5.3.3 | Frittage | 69 |
| 3.6 | Moyens d'améliorer les propriétés thermoélectriques de Half-Heusler | 69 |
| 3.6.1 | Réduction de la conductivité thermique | 69 |
| 3.6.2 | Amélioration des propriétés électroniques | 69 |
| 3.7 | Matériaux utilisés | 70 |
| 3.7.1 | Fer | 70 |
| 3.7.2 | Vanadium | 70 |
| 3.7.3 | Phosphore | 71 |
| 3.7.4 | Arsenic | 71 |
| 3.7.5 | Antimoine | 72 |
| 3.8 | Applications des composés half Heusler en Thermoélectricité | 73 |
| 3.9 | Composés Heusler dans les appareils pour applications spintroniques | 74 |
| 3.10 | Conclusion | 75 |
| | Bibliographies | 76 |

CHAPITRE 4 : Résultats et discussion

| | | |
|-----|---|----|
| 4.1 | Introduction | 80 |
| 4.2 | Détails de calcul | 80 |
| 4.3 | Méthodes de calcul | 80 |
| 4.4 | Structure cristalline des composés FeVX (X = As, P) | 81 |
| 4.5 | Propriétés structurelles | 83 |
| 4.6 | Propriétés électroniques | 85 |
| 4.7 | Propriétés élastiques | 87 |
| 4.8 | Propriétés de transport | 91 |
| 4.9 | Conclusion | 96 |
| | Bibliographies | 97 |
| | Conclusion Générale et Perspectives | 98 |
| | Travaux réalisés durant la formation doctorale | |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Effet Seebeck - Différence de potentiel induite par un gradient de température dans un matériau donné | 7 |
| 1.2 | Peltier dans deux matériaux différents A et B | 8 |
| 1.3 | La dépendance de S , σ et κ par rapport à la concentration de porteurs de charge pour les métaux, les isolants et les semi-conducteurs.[8] | 14 |
| 1.4 | Illustration de l'application de l'effet Peltier pour le mode de réfrigération[9] | 15 |
| 1.5 | Illustration de l'application de l'effet Seebeck pour la production d'électricité | 16 |
| 1.6 | Figure de mérite des matériaux thermoélectriques typiques | 20 |
| 1.7 | Phénomène de transport de Boltzmann | 21 |
| 1.8 | Schéma représente le fichier d'entrée case.intrans | 28 |
| 1.9 | Schéma représente le fichier de sortie case.trace | 29 |
| 2.1 | Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle | 49 |
| 3.1 | Tableau périodique formant les composés Heusler | 62 |
| 3.2 | Tableau périodique des éléments. Les composés FeVAs et FeVP sont formés par la combinaison des différents éléments selon le schéma des couleurs..... | 62 |
| 3.3 | Structures (régulière et inverse) des alliages Full-Heusler | 63 |
| 3.4 | La maille élémentaire de la structure Heusler | 64 |
| 3.5 | Aperçu des types de désordre les plus importants survenant dans la structure de Half-Heusler [3]. : (a) désordre de type CaF ₂ , (b) désordre de type NaCl, (c) désordre de type Cu ₂ MnAl, (d) désordre de type CsCl | 65 |
| 3.6 | Structure de demi-Heusler | 67 |
| 3.7 | Fragments purs (à plus de 99, 97 %) de fer | 70 |
| 3.8 | Vanadium (V) | 71 |
| 3.9 | Phosphore (P) | 71 |
| 3.10 | Arsenic (As) | 72 |
| 3.11 | Un échantillon d'antimoine | 72 |
| 3.12 | Etat de l'art de l'efficacité thermoélectrique des composés half-Heusler | 73 |
| 3.13 | Illustration des dispositifs spintroniques de base en haut | 74 |
| 4.1 | Structure cristalline du composé FeVAs | 82 |
| 4.2 | Structure cristalline du composé FeVP | 82 |
| 4.3 | Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure cubique de type LiAlSi du composé FeVAs | 84 |
| 4.4 | Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure cubique de type LiAlSi du composé FeVP | 84 |
| 4.5a | Structure de bande et DOS calculés de FeVAs en utilisant les approximations TB-mBJ | 85 |
| 4.5b | Structure de bande et DOS calculés FeVP, en utilisant les approximations TB-mBJ | 86 |
| 4.6a | Courbes de contour du module de Young pour le composé FeVAs dans l'espace 3D | 88 |
| 4.6b | Courbes de contour du module de Young pour le composé FeVP dans l'espace 3D | 89 |
| 4.7 | Couleur en ligne) Projections planaires du module de Young pour les composés FeVX (X = As, P) sur les plans cristallographiques (a) (001) et (b) (110) | 90 |

| | | |
|-----|---|----|
| 4.8 | Densité d'états ($\text{eV}^{-1} \text{ u } \text{c}^{-1}$), coefficients Seebeck ($\mu\text{V K}^{-1}$) et facteurs de puissance ($10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2} \text{ s}^{-1}$) de (a) FeVAs et (b) FeVP, en fonction des niveaux de Fermi à 300, 600 et 900 K. Le niveau de Fermi de 0 eV correspond au milieu de la bande interdite | 92 |
| 4.9 | Conductivité électrique σ/τ ($10^{20} / \Omega \text{ m s}$), conductivité thermique $\kappa_e 10^{14}$ (W/m k s), et facteur de mérite ZT de FeVAs, aux températures de 300, 600, et 900K en fonction des niveaux de Fermi | 94 |
| 4.9 | Conductivité électrique σ/τ ($10^{20} / \Omega \text{ m s}$), conductivité thermique $\kappa_e 10^{14}$ (W/m k s), et facteur de mérite ZT de FeVP, aux températures de 300, 600, et 900K en fonction des niveaux de Fermi | 95 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Valeurs moyennes des paramètres thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants à 300K | 14 |
| 2.1 | Résumé des différents paramétrages de c | 48 |
| 3.1 | Les phases structurales des demi –Heusler | 63 |
| 3.2 | Occupation de site et formule générale pour les composés half-Heusler ordonnés différemment. Les notations selon la base de données sur les structures cristallines inorganiques (ICSD), la Strukturberichte (SB), la base de données Pearson, ainsi que le groupe d'espace sont indiqués. Wyckoff position 4d (3/4, 3/4, 3/4) désigne le deuxième site du réseau tétraédrique | 65 |
| 4.1 | Positions wyckoff des atomes du composé FeVAS | 81 |
| 4.2 | Positions wyckoff des atomes du composé FeVP | 81 |
| 4.3 | Paramètres de réseau optimisés, modules de masse et leurs premières dérivées et bande interdite (E_g) dans la structure cubique des composés FeVX (X=As et P) | 83 |
| 4.4 | Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G(GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et rapport B/G au volume d'équilibre pour FeVX cubique (X = As et P) composés | 91 |

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Les acronymes sont indiqués dans leur langue d'origine.

| | |
|------------------|--|
| DFT | : Density Functional Theory |
| ZB | : Brillouin zone |
| HF | : Hartree-Fock |
| HK | : Hohenberg-Kohn |
| KS | : Kohn-Sham |
| LDA | : Local Density Approximation |
| LSDA | : Local Spin Density Approximation |
| GGA | : Generalized Gradient Approximation |
| PBE | : Perdew Burke Ernzerhof |
| TB-mBJ | : Tran-Blaha modified Becke-Johnson exchange potential approximation |
| LAPW+LO | : Linear Augmented Plane Wave + Local Orbitals |
| FP-LAPW | : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave |
| SCF | : Self-Consistent Field |
| LED | : Light Emitting Diode |
| BoltzTraP | : Boltzmann Transport Properties |
| FFT | : Fast Fourier Transform |
| HH | : Half Heusler |
| VEC | : Valence Electron Count |
| HSE06 | : Hybrid functionals Heyd-Scuseria-Ernzerhof |
| TDOS/PDOS | : Total/Partial density of states |
| UV | : Ultraviolet |
| PF | : Power Factor |
| ZT | : Figure of merit |

LISTE DES SYMBOLES

Symboles les plus couramment utilisées :

Constantes physiques

- $|e|$: Charge élémentaire [C]
- \hbar : Constante de Planck réduite [eV·s]
- K_B : Constante de Boltzmann [eV/K]
- m_e : Masse d'un électron [kg]

Variables

- $\psi(r)$: La fonction d'onde
- E_{XC} : Énergie d'échange-corrélation
- $V_{XC}(r)$: Le potentiel d'échange-corrélation
- $\rho(r)$: La densité électronique
- λ : La longueur d'onde
- ν : La fréquence
- E_g : La bande interdite
- E_F : Niveau de Fermi
- E : Le champ électrique
- B : Le champ magnétique
- μ : Le potentielle chimique

RÉSUMÉ

Ce travail de thèse porte sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et de transport des composés Half-Heusler (HH) FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) ont été calculées à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation généralisée du gradient développée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) est utilisée pour le calcul des propriétés structurales et des paramètres mécaniques de FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$), ce qui indique que les composés étudiés sont mécaniquement stables. Le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) est utilisé pour améliorer l'étude de la structure électronique et indique également que les composés FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) sont des semi-conducteurs à bande étroite. Les calculs de l'efficacité du transport sont effectués en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann. Le facteur de mérite ZT est proche de l'unité à température ambiante, ce qui indique que les deux composés sont de bons candidats pour une utilisation dans des dispositifs de thermoélectriques.

Les résultats des calculs ont prouvé la possibilité que certains matériaux possèdent des propriétés thermoélectrique élevées, attendant d'être confirmés expérimentalement et pratiquement appliqués dans les industries. Pour confirmer l'efficacité de ces matériaux thermoélectrique théoriquement étudiés et la viabilité de leur utilisation dans des applications expérimentales. Les résultats indiquent que le composé FeVAs est un bon composé pour l'application en thermoélectrique vu que la figure de mérite est de l'ordre d'unité

Mots clés : Structurel, électronique, élastique, thermoélectrique, composé demi-Heusler.

ملخص

تركز هذه الأطروحة على الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة وخواص النقل لمركبات نصف هيوسلر وقد تم حساب $FeVX$ ($X = As, P$) ، باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) تم استخدام تقريب التدرج المعمم الذي طورته Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) لحساب الخصائص الهيكلية والمعلومات الميكانيكية لـ $FeVX$ ($X = As, P$) ، مما يشير إلى أن المركبات التي تم فحصها مستقرة ميكانيكيًا. تُستخدم إمكانات Becke-Johnson المعدلة من Tran Blaha و (TB-mBJ) لتحسين دراسة البنية الإلكترونية وتشير أيضًا إلى أن مركبات $FeVX$ ($X = As, P$) ، هي أشباه موصلات ضيقة النطاق. يتم إجراء حسابات كفاءة النقل باستخدام نظرية بولتزمان شبه الكلاسيكية. إن عامل الجدارة ZT قريب من الوحدة في درجة حرارة الغرفة ، مما يشير إلى أن كلا المركبين مناسبان للاستخدام في الأجهزة الكهروحرارية.

اثبتت نتائج الحسابات إمكانية امتلاك بعض المواد لخصائص كهروحرارية عالية ، في انتظار تأكيدها تجريبيًا وتطبيقها عملياً في الصناعات. لتأكيد فعالية هذه المواد الكهروحرارية المدروسة نظرياً وجدوى استخدامها في التطبيقات التجريبية ، تشير نتائج الكهروحرارية الخاصة بنا إلى أن مركب $FeVAs$ مركب جيد للتطبيق في الكهروحرارية لأن عامل الجدارة هو من أجل الوحدة

الكلمات المفتاحية: هيكلية ، إلكترونية ، مرنة ، كهروحرارية ، نصف هيوسلر.

ABSTRACT

This thesis investigates the structural, electronic, elastic and transport properties of FeVX (X= As and P) Half Heusler compounds via the Density Functional Theory (DFT). The Generalized Gradient Approximation developed by Perdew-Burke-Ernzehof (GGA-PBE) is utilized for calculation of the structural properties and mechanic parameters of FeVX (X= As and P) implies that our compounds are mechanically stable. The potential Tran and Blaha-modified Becke-Johnson (TB-mBJ) is utilized to improve the investigation of the electronic structure as well as denotes that FeVX (X= As and P) compounds are narrow-gap semiconductors. Calculations of transport efficiency are performed using the semi classical Boltzmann theory. The figure of merit ZT is near to unity at room temperature, which signifies that both compounds are a good candidates for thermoelectric devices.

The results of the calculations proved the possibility that some materials possess high thermoelectric properties, waiting to be experimentally confirmed and practically applied in industries. To confirm the effectiveness of these theoretically studied thermoelectric materials and the viability of their use in experimental applications. The results indicate that the compound FeVAs is a good compound for the application in thermoelectric since the figure of merit is of the order of unity.

Key words: Structural, electronic, elastic, thermoelectric. Half Heusler

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

La croissance économique rapide et le développement humain dans le monde entier entraînent une demande croissante d'énergie. Dans le monde d'aujourd'hui, la plupart de l'énergie est produite en brûlant des combustibles fossiles (gaz naturel, charbon, pétrole), qui sont de plus en plus épuisés et rares. En outre, les combustibles fossiles provoquent l'émission de gaz à effet de serre, ce qui entraîne un changement climatique notable et irréversible. Au cours des dernières décennies, les technologies énergétiques alternatives telles que l'énergie solaire photovoltaïque[1,2], les éoliennes[3] et les biocarburants [4] ont suscité un grand intérêt en raison de leur respect de l'environnement et de leur caractère renouvelable. La récupération de la chaleur résiduelle constitue une autre approche pour améliorer l'efficacité énergétique.

On estime que seulement 30% de l'énergie mondiale produite à partir de combustibles fossiles est utilisée efficacement, le reste étant gaspillé sous forme de chaleur libérée dans l'atmosphère. Les matériaux thermoélectriques peuvent générer directement de l'électricité à partir de sources de chaleur et vice versa, en utilisant respectivement les effets Seebeck et Peltier. La récupération de la chaleur perdue, même en petite quantité, augmenterait l'efficacité globale du processus et réduirait les pertes économiques. Les dispositifs thermoélectriques à l'état solide ne contiennent aucune pièce mobile et fonctionnent sans mouvement mécanique ; ils sont donc fiables et silencieux. Ces dispositifs sont facilement modulables et ont une longue durée de vie. Ils sont classés parmi les technologies vertes, car ils n'émettent pas de chaleur, de gaz ou de déchets chimiques pendant la production d'électricité. Les dispositifs thermoélectriques peuvent être appliqués dans de nombreux domaines, par exemple dans l'espace, l'automobile et les bâtiments.

Pour de nombreuses missions d'exploration spatiale, des générateurs thermoélectriques à radio-isotopes ont été utilisés pour convertir l'énergie thermique des sources de chaleur à radio-isotopes[5]. Ces dispositifs fonctionnent en continu sans soleil, ce qui convient bien aux missions de longue durée. Plus récemment, des générateurs thermoélectriques ont été installés dans les systèmes d'échappement des voitures. L'énergie captée à l'aide d'un générateur thermoélectrique peut être utilisée par les composants électriques du véhicule sans charge supplémentaire du moteur. Outre la récupération de la chaleur résiduelle, les générateurs thermoélectriques ont été étudiés pour leur utilisation dans la conversion de l'énergie solaire. Dans ce cas, la lumière du

soleil est convertie en chaleur par un connecteur solaire, puis transformée en électricité par un dispositif thermoélectrique[6].

En plus de la production d'électricité, les dispositifs thermoélectriques peuvent être utilisés pour la réfrigération, c'est-à-dire que l'énergie thermique (sous forme de refroidissement ou de chauffage) est produite lorsque l'électricité est appliquée. Le principal avantage du refroidissement thermoélectrique (également connu sous le nom de refroidissement Peltier) est l'absence de pièces mobiles, ce qui rend le système silencieux. De plus, il ne contient pas de chlorofluorocarbures appauvrissant la couche d'ozone ou d'autres matériaux, qui peuvent nécessiter un entretien ou un réapprovisionnement périodique. Ainsi, les refroidisseurs thermoélectriques sont plus fiables et souvent une option plus écologique, par rapport aux systèmes conventionnels. Les applications actuelles incluent les réfrigérateurs portables, le refroidissement des diodes laser et des puces de circuits intégrés, le refroidissement des appareils électroniques et le contrôle de la température industrielle.

A posteriori de l'introduction générale, ce manuscrit sera organisé comme suit :

Dans le premier chapitre, nous avons fait une présentation de la thermoélectricité et les effets thermoélectriques. Nous présenterons les caractéristique d'un bon dispositif thermoélectrique tels que le coefficient Seebeck (S), Conductivité électrique (σ), Conductivité thermique (κ) et la figure de mérite (ZT) ainsi qu'une description générale des dispositifs thermoélectrique et les matériaux utilisés en thermoélectricité. A la fin de ce chapitre, nous décrirons quelques rappels sur la méthode de calcul des coefficients de transport à partir de l'équation de Boltzmann et une présentation de l'outil de simulation BoltzTraP[7].

Le deuxième chapitre contient quelques rappels sur le cadre théorique dans lequel à été effectué ce travail. Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont exposés, les approximations utilisées (GGA-PBE, TB-mbj)[8, 9] lors de la détermination du terme d'échange-corrélation de l'énergie. Ensuite, on décrit l'idée générale sur l'outil numérique notamment la méthode des ondes plane augmentées FP-LAPW[10] implémentée dans le code WIEN2K[11].

Le troisième chapitre, présentera les généralités sur les composés de Heusler. Dans un premier temps, nous détaillerons la structure électronique et cristalline des composés de Heusler puis la structure électronique et cristalline. Nous définissons les deux grandes familles des

alliages Heusler, les demi Heusler (Half-Heusler) et la synthèse des matériaux de demi-Heusler. Et en terminera cette partie par la présentation des matériaux utilisés pour notre étude.

Le dernier chapitre regroupera les principaux résultats obtenu par les calculs ab-initio sur les différents composés étudiés. Nous exposons les résultats obtenus avec leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques disponibles dans la littérature.

Enfin, une conclusion générale donne aussi quelques perspectives d'éventuelles investigations futures

Bibliographie

- [1] A.H. Arab, Bulletin des Energies Renouvelables, CDER, Algérie, (2011).
- [2] A. Labouret, M. Viloz, Energie solaire photovoltaïque, Dunod Malakoff, France, 2006.
- [3] G. Hoellinger, EOLIENNES, la face noire de la transition écologique: by Fabien Bouglé, Monaco, Editions du Rocher, 2019, 229. pp, 15, 90€, ISBN: 978-2-268-10270-2EAN epub: 9782268103198 Version brochée, in, Taylor & Francis, 2020.
- [4] A. De Dominicis, Les biocarburants, Le Cavalier Bleu éditions, 2011.
- [5] H. Métivier, Chapitre 9–Les applications du ^{238}Pu , in: Plutonium, EDP Sciences, 2021, pp. 125-136.
- [6] F. La Grande Motte, (2018).
- [7] D.P. Shoemaker, T.C. Chasapis, D. Do, M.C. Francisco, D.Y. Chung, S. Mahanti, A. Llobet, M.G. Kanatzidis, arXiv preprint arXiv:1210.1986, (2012).
- [8] W. Feng, D. Xiao, Y. Zhang, Y. Yao, Physical review B, 82 (2010) 235121.
- [9] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Physical review letters, 82 (1999) 2544.
- [10] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. Singh, Solid state communications, 114 (2000) 15-20.
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60 (2001).

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉS SUR LA THERMOÉLECTRICITÉ

1.1 Introduction

La thermoélectricité est littéralement associée à des phénomènes thermiques et électriques. Les thermoélectriques peuvent convertir directement l'énergie thermique en énergie électrique ou vice versa. Un thermocouple utilise le potentiel électrique (force électromotrice) généré entre deux fils dissemblables pour mesurer la température. Fondamentalement, la thermoélectricité se compose de deux appareils : un générateur thermoélectrique et un refroidisseur thermoélectrique. Ces appareils ne comportent aucune pièce mobile et ne nécessitent aucun entretien. Les générateurs thermoélectriques ont un grand potentiel de récupération de la chaleur résiduelle des centrales électriques et des véhicules automobiles[1]. Cet appareil fournit également une alimentation fiable dans les régions éloignées telles que l'espace et les sites de télécommunication au sommet des montagnes. Les glaciers thermoélectriques assurent la réfrigération et le contrôle de la température dans les boîtiers électroniques et les instruments médicaux. La thermoélectricité est devenue de plus en plus importante avec de nombreuses applications.

Depuis la découverte de la thermoélectricité au début du XIXe siècle, il n'y a pas eu beaucoup d'amélioration dans le rendement des dispositifs thermoélectrique jusqu'au développement récent de la nanotechnologie, qui a conduit à une amélioration remarquable des performances. Il est donc très important de comprendre les fondamentaux de la thermoélectricité pour le développement et la conception thermique. Commençons par un bref historique de la thermoélectricité.

En 1821, Thomas J. Seebeck[2] a découvert qu'une force électromotrice ou une différence de potentiel pouvait être produite par un circuit constitué de deux fils dissemblables lorsque l'une des jonctions était chauffée. C'est ce qu'on appelle l'effet Seebeck.

En 1834, après 13 ans, Jean Peltier découvrit le processus inverse[3], que le passage d'un courant électrique à travers un thermocouple produit un échauffement ou un refroidissement dépendant de sa direction. C'est ce qu'on appelle l'effet Peltier. Bien que l'existence des deux effets ci-dessus ait été démontrée, il était très difficile de mesurer chaque effet en tant que propriété du matériau car l'effet Seebeck est toujours associé à deux fils dissemblables et l'effet Peltier est toujours suivi du chauffage par effet Joule supplémentaire qui est la chaleur due à la résistance électrique du au passage d'un courant électrique. (L'effet Joule a été découvert en 1841 par James P. Joule.)

En 1854, William Thomson a découvert que s'il existe une différence de température entre deux points quelconques d'un conducteur porteur de courant[4], la chaleur est soit libérée, soit absorbée en fonction de la direction du courant et du matériau, c'est ce qu'on appelle l'effet Thomson. Il a également étudié les relations entre les trois effets ci-dessus de manière thermodynamique, montrant que l'effet Seebeck électrique résulte d'une combinaison des effets thermiques Peltier et Thomson. Bien que l'effet Thomson lui-même soit faible par rapport aux deux autres, il conduit à une relation très importante et utile, appelée relation Kelvin

Vu la consommation mondiale d'énergie qui s'accroît de plus en plus, il existe une demande redondante des énergies renouvelable. Le domaine de la thermoélectricité est une solution possible à une partie des besoins liés à des demandes énergétiques croissantes. Alors que le domaine est très prometteur.

Ces dernières années, les matériaux thermoélectriques (TE) ont joué un rôle potentiel dans la réalisation de technologies respectueuses de l'environnement grâce à la conversion de la chaleur résiduelle en énergie électrique et à la réduction des émissions de gaz à effet de serre.

Les effets thermoélectriques fournissent une conversion directe de l'énergie thermique (chaleur perdue) en énergie électrique. Les matériaux TE peuvent être mis en œuvre dans des dispositifs de réfrigération pour des applications de refroidissement ainsi que dans des dispositifs de production d'énergie.

Cette partie décrit les différents effets de la thermoélectricité ainsi que les principes physiques de la thermoélectricité seront discutés.

1.2 Effets thermoélectriques

Les effets thermoélectriques sont des phénomènes réversibles conduisant à une conversion directe entre l'énergie thermique et l'énergie électrique. La conversion directe d'énergie repose sur les propriétés physiques de transport des matériaux thermoélectriques (conductivité thermique, conductivité électrique et coefficient Seebeck) et sur leur efficacité de conversion énergétique en termes de facteur de mérite. Ces matériaux permettent de convertir l'énergie thermique en énergie électrique et vice-versa. Les principaux phénomènes qui se produisent dans un dispositif thermoélectrique sont les effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier, Thomson).

1.2.1 Effet Seebeck

Le premier phénomène thermoélectrique a été remarqué en 1821 par Thomas Seebeck[2]. Il a mis en évidence qu'en connectant deux conducteurs différents à des températures différentes, un champ électrique a été généré, déviant l'aiguille d'une boussole placée à proximité. Le même effet, illustré sur la figure 1.1, est observé pour un gradient de température établi dans un matériau donné.

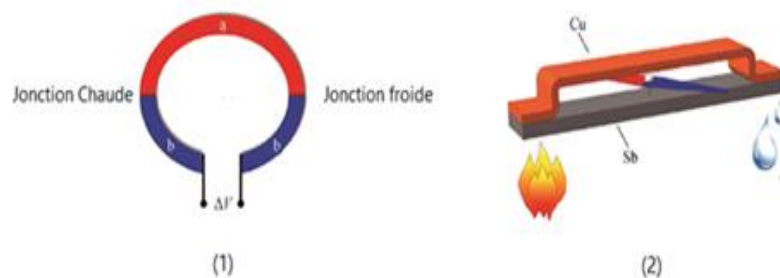


Figure 1.1: Effet Seebeck - Différence de potentiel induite par un gradient de température dans un matériau donné.

À l'extrémité chaude, l'énergie des porteurs de charge est plus élevée que celle de l'extrémité froide. Cette différence entraîne la diffusion des porteurs de charge du côté chaud vers le côté froid. La séparation des charges dans le matériau génère un champ électrique et par conséquent une différence de potentiel entre les deux côtés.

La différence de potentiel produite, dV , est proportionnelle au gradient de température appliqué, dT , et le rapport de dV à dT est appelé le coefficient Seebeck ou le pouvoir thermoélectrique, S , comme indiqué dans l'équation (1.1)

$$S = -\frac{dV}{dT} \quad (1.1)$$

Ce coefficient peut être positif ou négatif, selon que les porteurs de charge sont respectivement des trous ou des électrons.

1.2.2 Effet Peltier

En 1834, Jean-Charles Peltier[3] a découvert l'effet complémentaire de celui de Seebeck. Dans ce cas, un changement de température s'est produit autour de la jonction de deux matériaux

différents, tels que des métaux ou des semi-conducteurs, lorsqu'un courant électrique les a traversés. Comme le montre la figure 1.2 pour deux matériaux différents, A et B, la jonction est refroidie ou chauffée en fonction de la direction du flux de courant. En effet, les porteurs de charge, électrons ou trous, porteurs du courant transporteront la charge et la chaleur.

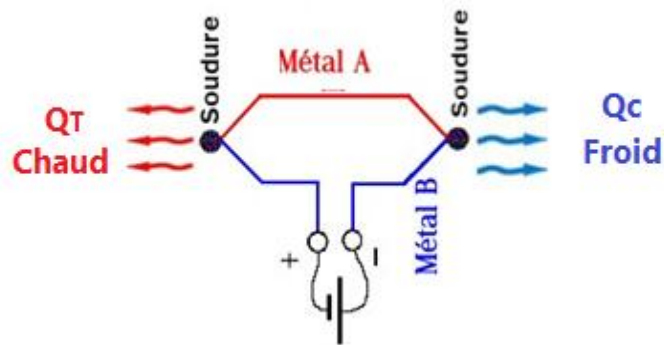


Figure 1.2: Effet Peltier dans deux matériaux différents A et B.

La vitesse de chauffage, Q , à la jonction entre les matériaux A et B est proportionnelle au courant, I , par l'équation (1.2):

$$Q = \pi_{AB} I, \quad \text{Avec} \quad \pi_{AB} = \pi_A - \pi_B \quad (1.2)$$

π_{AB} est appelé le coefficient Peltier de la jonction A et B dont les coefficients de Peltier respectifs sont π_A et π_B . L'effet Peltier représente la quantité de courant thermique transporté par unité de charge dans un matériau donné. Ainsi, même si à travers la jonction entre deux matériaux distincts, le flux de courant est continu, chaque matériau ayant son propre coefficient Peltier, il y aura une discontinuité du flux de chaleur associé à la jonction. Ainsi, si un courant électrique circule d'un matériau donné 1 vers un matériau distinct 2, si $\pi_1 > \pi_2$, il y aura un effet de refroidissement à la jonction. Au contraire, si $\pi_1 < \pi_2$, il y aura un effet de chauffage à la jonction.

1.2.3 Effet Thomson.

Un troisième effet thermoélectrique a été prédit puis observé expérimentalement par William Thomson en 1851, en établissant la relation entre les effets Seebeck et Peltier. En effet, l'effet Thomson prédit que, si un courant électrique traversant un matériau s'accompagne d'un gradient de température, il va générer un échange thermique, un refroidissement ou un chauffage selon le matériau, avec l'environnement³.

Pour une coordonnée spatiale x et un courant I le gradient du flux thermique $\frac{dq}{dx}$ (q est la chaleur) est lié au gradient de température $\frac{dT}{dx}$ par l'équation (1.3) :

$$\frac{dq}{dx} = \tau_{AB} I \frac{dT}{dx} \quad (1.3)$$

Où τ_{AB} représente le coefficient de Thomson.

Ensuite, Thomson a suggéré les relations (1.4) et (1.5), connues sous le nom de relations Kelvin, reliant les trois coefficients thermoélectriques présentés précédemment:

$$\pi_{AB} = S_{AB} T \quad (1.4)$$

$$\tau_{AB} = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (1.5)$$

Où T est la température absolue. Ces relations sont utiles pour obtenir à la fois π_{AB} et τ_{AB} car le coefficient de Seebeck peut être facilement mesuré expérimentalement.

1.3 Propriétés thermoélectriques

1.3.1 Coefficient Seebeck (S ou α)

Le coefficient Seebeck (S) est le rapport entre la tension thermoélectrique induite (ΔV) et la différence de température (ΔT) à travers le matériau est donnée par l'équation suivante :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.6)$$

Le coefficient Seebeck ou la puissance thermoélectrique du matériau est le rapport de la tension thermoélectrique induite à la différence de température à travers le matériau. Le coefficient Seebeck d'un bon matériau thermoélectrique (semi-conducteur dégénéré fortement dopé) est généralement de l'ordre de centaines de $\mu\text{V}/\text{K}$ et est donné par l'équation (1.7) [5].

$$S = \frac{8\pi^2 K_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (1.7)$$

où

K_B : Constante de Boltzmann,

h : Constante de Planck,

m^* : Masse effective du porteur de charge,

n : Concentration de porteurs,

e : Charge élémentaire,

T : Température

À partir de l'équation (1.8), on peut montrer qu'à une température donnée, le coefficient Seebeck est proportionnel à la masse effective et à l'inverse de la concentration en porteurs, c'est-à-dire :

$$S \propto \frac{m^*}{n^3} \quad (1.8)$$

Par conséquent, pour avoir un grand coefficient Seebeck, le matériau doit avoir une masse effective élevée et une faible concentration de porteurs. Pour cette raison, les semi-conducteurs ont des coefficients Seebeck élevés par rapport aux métaux

1.3.2 Conductivité électrique (σ)

C'est une propriété d'un matériau qui mesure la capacité du matériau à conduire l'électricité soit par des électrons, soit par des trous, soit par les deux. Elle peut être exprimée sous la forme de l'équation suivante :

$$\sigma = ne\mu \quad (1.6)$$

Avec :

σ : Conductivité électrique,

n : Concentration de porteurs par unité de volume,

e : Charge de l'électron

μ : Mobilité des porteurs.

Les porteurs de charge (n) et la mobilité (μ) sont des fonctions de la température et peuvent être trouvés à partir d'expériences grâce à la détermination de la résistivité et du coefficient de Hall [3, 9]. Les valeurs de conductivité électrique sont des nombres finis car il n'y a pas de matériaux purs à 100% sur terre et chaque matériau est associé à des impuretés qui peuvent agir comme une

barrière pour le flux d'électrons et disperser les électrons à l'intérieur des matériaux [6]. Les unités de la conductivité électrique sont $(\Omega \cdot m)^{-1}$ ou mho/m. Sur la base des valeurs de conductivité électrique, les matériaux sont divisés en trois catégories, telles que les métaux ($10^7 (\Omega \cdot m)^{-1}$), les semi-conducteurs (10^{-6} à $10^4 (\Omega \cdot m)^{-1}$), et les isolants (10^{-10} et $10^{-20} (\Omega \cdot m)^{-1}$) et les valeurs peuvent varier en fonction de la température et de la quantité d'impuretés présentes dans ces matériaux [7].

1.3.3 Conductivité thermique (κ)

Il s'agit d'une propriété du matériau qui mesure la capacité du matériau à conduire la chaleur soit par les porteurs de charge, les phonons (vibrations des réseaux), les ondes électromagnétiques, les ondes de spin ou d'autres excitations [8]. A partir de l'équation de la loi de Fourier, la conductivité thermique peut être exprimée par :

$$k = -q \left(\frac{dT}{dx} \right) \quad (1.7)$$

$$q = -k \left(\frac{dT}{dx} \right) \quad (1.8)$$

Avec

q : Quantité de chaleur traversant le matériau,

$\left(\frac{dT}{dx} \right)$: Gradient de température dans le matériau,

k : Conductivité thermique du matériau.

Le signe (-) indique la direction du flux de chaleur à travers les matériaux, cela signifie que la chaleur circule de l'endroit chaud des matériaux vers l'endroit froid. La conductivité thermique totale d'un matériau cristallin est souvent la somme de la conductivité thermique due aux électrons du matériau et de celle due aux vibrations du réseau du matériau. Elle peut être exprimée comme suit :

$$k = k_e + k_L \quad (1.7)$$

1.3.3.1 Conductivité thermique électronique (k_e)

Selon la loi de Weidemann-Franz, il existe une relation entre la conductivité thermique due à l'électron (k_e) et la conductivité électrique (σ) [6, 9].

$$k_e = L_0 \sigma T \quad (1.8)$$

Avec

k_e : Conductivité thermique due aux électrons (conductivité thermique électronique),

(σ) : Conductivité électrique,

T : Température,

L_0 : Constante appelée nombre de Lorenz, et sa valeur est de $2,4 \times 10^8 \text{ J}^2 \text{ K}^{-2} \text{ C}^{-2}$.

D'après l'équation ci-dessus, la conductivité thermique électronique (k_e) dépend de la conductivité électrique (σ) du matériau ainsi que la température (T). La conductivité thermique électronique (k_e) varie avec la concentration des porteurs de charge (n) et leur mobilité (μ) [9]. On peut en conclure que la conductivité électrique (σ) et la conductivité thermique (k_L) sont des propriétés interdépendantes.

Par conséquent, l'effet de la mobilité des porteurs sur la conductivité thermique n'est pas aussi important. La conductivité thermique due aux électrons peut être négligée à basse température car sa contribution à la conductivité thermique totale devient faible.

1.3.3.2 Conductivité thermique du réseau (k_L) :

La conductivité thermique du réseau (k_L) est différente de la conductivité thermique électronique (k_e). La conductivité thermique du réseau dépend des caractéristiques des phonons (vibrations du réseau), comme le montre l'équation ci-dessous, dérivée de la théorie cinétique des gaz [10, 11]

$$k_L = \frac{1}{3} (Cvl) \quad (1.9)$$

Où

k_L : Conductivité thermique du réseau des matériaux,

C : Capacité thermique du matériau,

v : vitesse des phonons (approximativement la vitesse moyenne du son),

l : Longueur moyenne du libre parcours entre les événements de diffusion.

1.3.4 Figure de mérite thermoélectrique

La figure de mérite thermoélectrique est largement utilisée dans le domaine thermoélectrique pour estimer les performances d'un matériau thermoélectrique. La figure de mérite thermoélectrique Z est défini comme suit :

$$Z = \frac{\sigma S^2}{k} \quad (1.10)$$

Où S , σ et κ sont respectivement le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique des matériaux thermoélectriques. Le numérateur de la figure de mérite thermoélectrique est défini comme le facteur de puissance thermoélectrique. La figure de mérite thermoélectrique non dimensionnel, ZT , est donné comme suit :

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{k} = \frac{PF}{k} T \quad (1.11)$$

Où

T : La température absolue.

PF : Facteur de puissance

Un générateur thermoélectrique peut fonctionner dans deux conditions, fonctionné dans le but d'obtenir une puissance maximale ou fonctionner dans le but d'obtenir un rendement maximal. Il est évident, d'après l'équation (1.11) pour obtenir un ZT élevé dans un matériau, il faut un S élevé, un σ élevé et un κ faible. Malheureusement, les matériaux présentant cette combinaison unique ne sont pas naturellement disponibles. Comme l'illustre la figure 1.3, les métaux présentent à la fois un σ élevé, un S faible et un k élevé, tandis que les isolants sont l'inverse ; ils possèdent un k faible et un S élevé mais également un σ faible. L'optimisation de ces propriétés pour un matériau donné n'est pas simple, car ces trois propriétés thermoélectriques sont liées les unes aux autres par la structure électronique du matériau, et ne peuvent être optimisées indépendamment. Par exemple, augmenter σ en augmentant la concentration de porteurs de charge conduit à une augmentation de k par l'augmentation de la contribution électronique, k_e . Comme le montre la figure 1.3, les meilleurs matériaux thermoélectriques sont généralement des semi-conducteurs fortement dopés avec une concentration de porteurs de charge de 10^{19} - 10^{21} porteurs cm^{-3} .

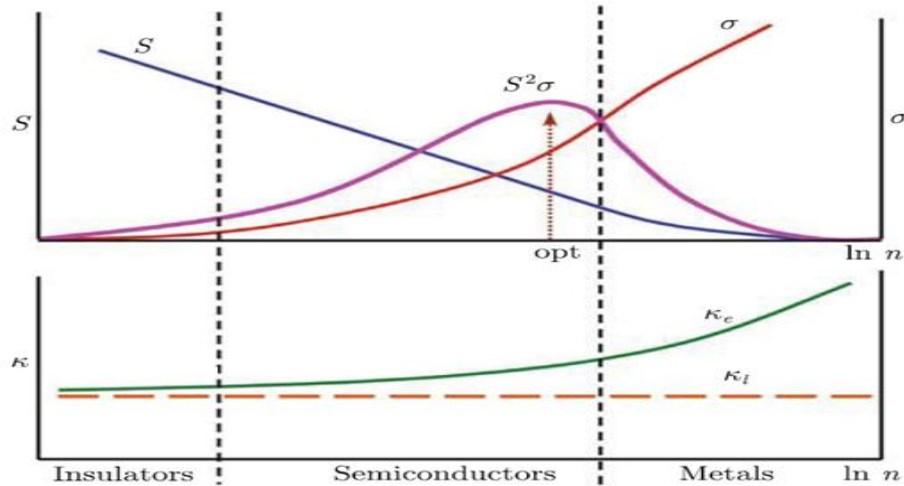


Figure 1.3 : La dépendance de S , σ et κ par rapport à la concentration de porteurs de charge pour les métaux, les isolants et les semi-conducteurs.[12]

1.4 Choix du matériau thermoélectrique

Le choix d'un matériau thermoélectrique dépend du facteur de mérite, qui dépend du coefficient Seebeck et de la conductivité. Le tableau 1.1 compare les propriétés thermoélectriques des métaux, des semi-conducteurs et des isolants. De ce tableau, on peut observer que les métaux ont une conductivité électrique élevée, mais qu'ils ont un coefficient Seebeck relativement faible. Cela conduit à un faible facteur de mérite. Par conséquent, les métaux ne sont pas considérés comme les meilleurs matériaux pour les applications thermoélectriques. D'autre part, les isolants ont un coefficient Seebeck élevé, mais une conductivité électrique très faible. Cela se traduit également par un faible facteur de mérite, ce qui les rend inadaptés aux applications thermoélectriques. Contrairement aux métaux et aux isolants, les semi-conducteurs ont un facteur de mérite élevé, car ils ont une conductivité électrique élevée et un coefficient Seebeck relativement élevé. Les semi-conducteurs sont donc les plus adaptés aux applications thermoélectriques.

Tableau 1.1 : Valeurs moyennes des paramètres thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants à 300K [10].

| Propriété | Métaux | Semi-conducteurs | Isolants |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| $S(\mu V K^{-1})$ | ~ 5 | ~ 200 | ~ 1000 |
| $\sigma(\Omega^{-1})$ | $\sim 10^6$ | $\sim 10^3$ | $\sim 10^{-12}$ |
| $Z(K^{-1})$ | $\sim 3 \times 10^{-6}$ | $\sim 2 \times 10^{-3}$ | $\sim 5 \times 10^{-17}$ |

1.5 Dispositifs Thermoélectriques

1.5.1 Réfrigérateur thermoélectrique

L'effet Peltier est utilisé pour la réfrigération, le refroidissement des composants électriques, les refroidisseurs portables, les caméras, les engins spatiaux, les satellites et autres. Les dispositifs thermoélectriques sont essentiellement constitués de matériaux de type p et de type n connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. La figure 1.4 montre l'application de l'effet Peltier en mode refroidissement[13]

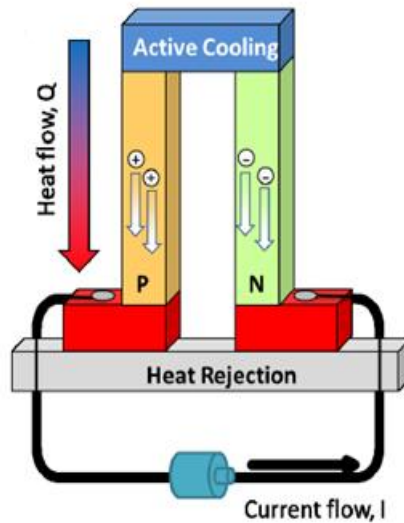


Figure 1.4 : Illustration de l'application de l'effet Peltier pour le mode de réfrigération[13].

Lorsqu'une tension est appliquée à la jonction inférieure, les porteurs libres se déplacent de la jonction supérieure vers le bas, créant un gradient de température amenant la chaleur de la jonction supérieure vers le bas. L'efficacité du dispositif est directement liée au facteur de mérite, comme l'explique théoriquement Ioffe[14]. Le coefficient de performance (ϕ) du refroidisseur thermoélectrique est donné par l'équation (1.12)[15] :

$$\phi = \frac{Q_C}{P} = \frac{(S_p - S_n)IT_C - k\Delta T - \frac{1}{2}I^2R}{I[(S_p - S_n)\Delta T + IR]} \quad (1.12)$$

Où Q_C est le taux de refroidissement, P est la puissance consommée, T_C est la température du côté froid, $\Delta T = T_H - T_C$ la différence de température entre le côté chaud et le côté froid, I est le courant et R est la résistance totale.

Les refroidisseurs thermoélectriques conviennent à une utilisation dans des micro-applications car ils sont de taille compacte, nécessitent peu d'entretien, n'ont pas de pièces mobiles et sont fiables

1.5.2 Générateur thermoélectrique

L'effet Seebeck est utilisé dans la production d'énergie en convertissant en énergie utile l'énergie thermique perdue des installations industrielles, des véhicules, des chaudières ou de tout autre système émettant de la chaleur.

La figure 1.5 montre comment l'effet Seebeck peut être utilisé dans la production d'énergie électrique [11]. Ce dispositif maintient un gradient de température entre la jonction source et la jonction dissipatrice. La jonction source de chaleur maintient une température élevée tandis que la jonction dissipatrice thermique absorbe la chaleur en maintenant la jonction froide par rapport à la jonction source de chaleur. Ainsi, un gradient de température est maintenu entre les deux jonctions. Ce gradient fait que les porteurs de charge diffusent du côté chaud vers le côté froid, ce qui entraîne une tension ou un flux de courant à travers les jonctions.

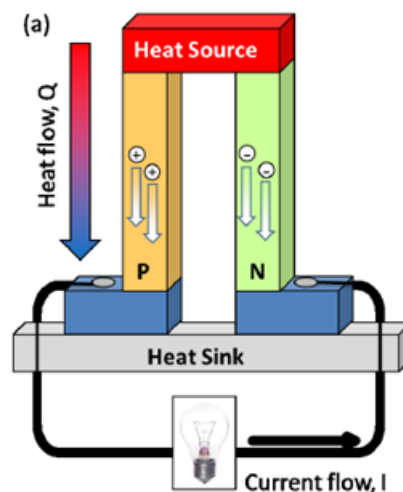


Figure 1.5 : Illustration de l'application de l'effet Seebeck pour la production d'électricité

1.6 Rendement thermoélectrique

La performance d'un dispositif thermoélectrique est déterminée par le gradient de température appliqué et un paramètre intrinsèque du matériau, le facteur de mérite thermoélectrique (ZT), qui a été introduit pour la première fois par Altenkirch en 1911 [16]. Pour

la production d'énergie, le rendement thermoélectrique peut être défini comme indiqué dans l'équation (I.13).

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1+(ZT)_{moy} - 1}}{\sqrt{1+(ZT)_{moy} + \frac{T_c}{T_h}}} \quad (\text{I.13})$$

Où η est le rendement du dispositif thermoélectrique, T_h et T_c sont les températures des extrémités chaude et froide, respectivement, $\Delta T = T_h - T_c$, $(ZT)_{moy}$ est la moyenne de ZT et le terme $\left(\frac{\Delta T}{T_h}\right)$ représente le rendement de Carnot. Il ressort clairement de l'équation (I.13) que l'augmentation de du rendement thermoélectrique nécessite à la fois de grands gradients de température et des valeurs ZT élevées. Le rendement des dispositifs thermoélectriques actuels est d'environ 5-6 %, limitée par des valeurs de ZT autour de 1. On s'attend à ce qu'une augmentation de ZT d'un facteur 4 conduise à une efficacité d'environ 30 % [17]. Par conséquent, l'obtention de valeurs ZT élevées permettra une utilisation plus large des dispositifs thermoélectriques.

1.7 Matériaux thermoélectriques

En 1995, Slack a décrit les caractéristiques requises pour qu'un matériau soit un bon matériau thermoélectrique comme un semi-conducteur à bande interdite étroite, une mobilité élevée des porteurs et une faible conductivité thermique [18]. De même, Mahan a déclaré qu'un bon matériau thermoélectrique devrait généralement être un semi-conducteur à bande interdite étroite contenant des porteurs à haute mobilité [19, 20].

Slack a indiqué que le meilleur matériau thermoélectrique devrait avoir les propriétés électriques d'un matériau cristallin et les propriétés thermiques d'un matériau en verre, c'est-à-dire un cristal d'électrons de verre phonon (PGEC)[18]. Théoriquement, il n'y a aucune restriction sur les valeurs du facteur de mérite. Cependant, Slack a estimé que le facteur de mérite (ZT) d'un matériau PGEC optimisé est d'environ 4 pour une plage de température de 77K à 300K. Pour cette raison, les chercheurs se concentrent sur plusieurs classes de matériaux thermoélectriques qui ont le potentiel d'atteindre un facteur de mérite élevé, comme indiqué ci-dessous.

- Matériaux chalcogénures.
- Alliages de Half Heusler.
- Skutterudites
- TAGS.
- Cobaltites.

1.7.1 Matériaux chalcogénures

Les matériaux chalcogénures contiennent un ou plusieurs éléments chalcogènes tels que S, Se ou Te comme constituant essentiel. Le $\text{CsBi}_4\text{T}_{e6}$ a été synthétisé et ses propriétés thermoélectriques ont été étudiées par Chung[21]. Lorsque ce matériau est dopé de manière appropriée, il présente un facteur de mérite de $ZT \sim 0,8$ à 225 K[21]. Les propriétés thermoélectriques de deux tellurures ternaires (Tl_2SnTe_5 et Tl_2GeTe_5) ont été rapportées par Sharp[21]. Le facteur de mérite thermoélectrique de ces matériaux a atteint une valeur de 0,6 à 300K et il a été estimé qu'il culmine à 0,85 à 400K. Les composés de PbTe ont montré un facteur de mérite maximal de 0,8 à 800K. Cependant, on a constaté que les composés PbTe modifiés ont une valeur ZT supérieure à 1 à haute température (environ 900K)[22]. Les penta tellurides ont un coefficient Seebeck relativement élevé à basse température, en dessous de 250K. Par exemple, HfTe_5 et ZrTe_5 présentent de bonnes propriétés thermoélectriques, comme le rapporte[23].

Le coefficient de performance, ou le rendement (η) du générateur d'énergie thermoélectrique est donné par l'équation (1.13) [15].

$$\eta = \frac{P}{Q_H} = \frac{I[(S_p - S_n)\Delta T - IR]}{(S_p - S_n)IT_H + k\Delta T - \frac{1}{2}I^2R} \quad (1.13)$$

L'équation (1.13) peut être réarrangée et réécrite comme [13]:

$$\eta = \left(\frac{T_H - T_C}{T_H} \right) \left[\frac{(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} - 1}{(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{T_C}{T_H} \right)} \right] \quad (1.14)$$

Où P est la puissance générée, Q_H est la chaleur absorbée par la source de chaleur, et T_M est la température moyenne. Le rendement est proportionnel à $(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}}$, et il atteint le rendement de Carnot si ZT atteint l'infini. Le rendement des générateurs thermoélectriques est bien inférieur à celui des générateurs mécaniques. C'est pourquoi de grands efforts sont déployés pour trouver les matériaux appropriés afin d'augmenter son efficacité.

1.7.2 Alliages de Half Heusler

Les alliages de Half Heusler sont des composés intermétalliques de la notation générale MNiSn où M est un métal de transition du groupe 4 comme Zr, Hf ou Ti. Le potentiel du $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sbx}$ comme matériau thermoélectrique a été étudié en faisant varier le dopage de Sb sur Sn [20]. Le dopage de Sb a conduit à un facteur de puissance maximum de $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à température ambiante pour une petite concentration de Sb.

Les propriétés thermoélectriques de $Zr_{0,5}Hf_{0,5}NiSb_xSn_{1-x}$ ont été étudiées en changeant la concentration de dopage de Sb et le temps de recuit[24]. La conductivité thermique minimale d'environ $6 Wm^{-1}K^{-1}$ a été atteinte dans la gamme de température de 50K à 150K. Une résistivité électrique de $1000 \mu\Omega\cdot m$ et un coefficient Seebeck de $-10 \mu/K$ ont été observés à 150K. L'effet de la substitution partielle de Ni par Pd sur les propriétés thermoélectriques du système ZrNiSn a été rapporté dans [22]. $Zf_{0,5}Hf_{0,5}Ni_{0,8}Pd_{0,2}Sn_{0,99}Sb$ a présenté un facteur de mérite de 0,7 à 800K.

1.7.3 Skutterudites

Le nom de "Skutterudite" provient du nom d'une petite ville norvégienne appelée Skutterud où le $CoAs_3$ était largement exploité. Les skutterudites sont une famille de composés ayant la représentation générale MX_3 où M est un métal de transition tel que Co, Rh ou Ir, et X est un élément pnictide tel que P, As ou Sb. Les skutterudites contiennent 32 atomes par cellule unitaire, avec les atomes de métal aux coins des huit " cubes ", six anneaux de Sb (quatre atomes) à l'intérieur des cubes et deux " vides " dans les autres " cubes ".

Des valeurs de la figure de mérite de 1 à 1,3 à des températures élevées de 700K à 900K ont été rapportées pour cette classe de matériaux [25]. Ces valeurs élevées sont principalement dues à la possibilité de faire varier la conductivité thermique du réseau en remplissant les vides à l'intérieur de la structure avec des interstitiels de faible diamètre et de grande masse tels que les ions trivalents de terres rares[26]. Il a été rapporté que $(Ce_yFe_{1-y})_xCo_{4-x}$ a un facteur de mérite de 1,4 à 1000K [15]. Les Skutterudites partiellement remplis d'Yb et les Skutterudites à base de Co dopés à l'Eu ont montré un $ZT > 1$ pour des températures autour de 600K[27, 28].

1.7.4 TAGS

Les TAGS font référence aux alliages de Te-Ag-Ge-Sb. Des alliages de $AgSbTe_2$ ont été signalés avec un $ZT > 1$ à des températures plus élevées pour les matériaux de type n et de type p [30]. L'alliage de type p $(GeTe)_{0,85}(AgSbTe_2)_{0,15}$ a été signalé comme présentant un ZT supérieur à 1,2 [31]. Le coefficient Seebeck de $Ag_{6,52}Sb_{6,52}Ge_{36,96}Te_{50}$ (TAGS-85) a été amélioré en dopant sa bande étroite avec 1 ou 2 % de dysprosium (Dy) de terre rare[29]. En raison du dopage, la thermo-puissance a augmenté de $28 \mu Wcm^{-1}K^{-2}$ à $35 \mu Wcm^{-1}K^{-2}$, et le ZT a augmenté d'un maximum de 1,3 à plus de 1,5 à 730K, ce qui en fait un matériau thermoélectrique prometteur. La figure 1.6 montre la figure de mérite pour les matériaux de type n (sur le côté gauche) et les matériaux de type p (sur le côté droit). Elle montre que le TAGS atteint la valeur la plus élevée parmi tous les matériaux à environ 450 °C.

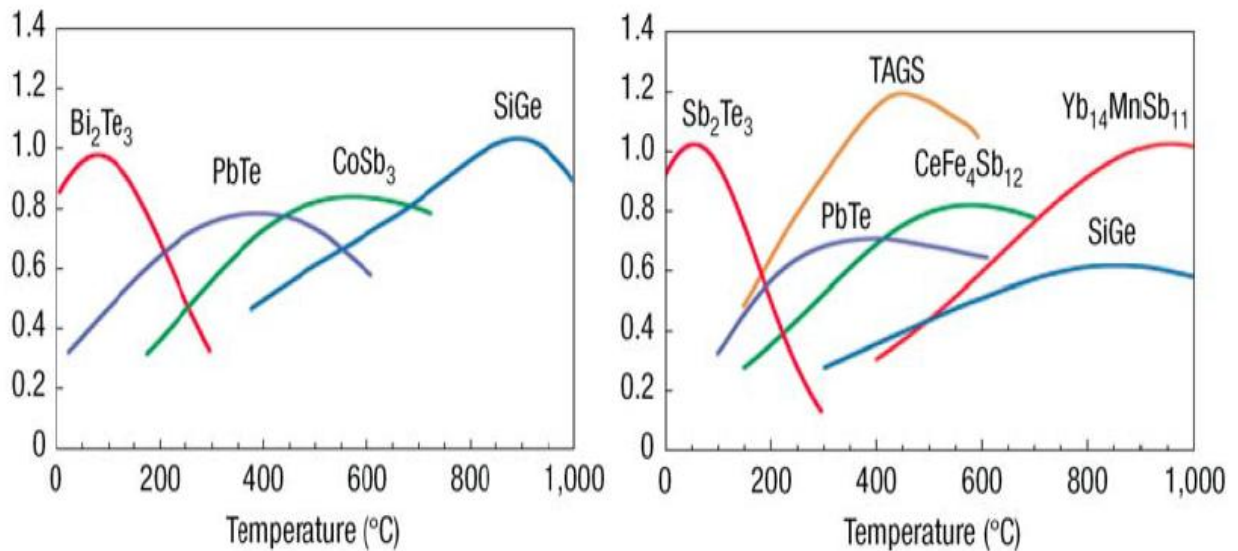


Figure 1.6 : Figure de mérite des matériaux thermoélectriques typiques[30].

1.7.5 Cobaltites

Les cobaltites ont un coefficient Seebeck élevé et une faible conductivité thermique, ce qui en fait de bons candidats pour les matériaux thermoélectriques. Les exemples typiques de cobaltites comprennent Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Re}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ et $\text{SrCoO}_{2.5}$ [31]. Le $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ a été cultivé directement sur un substrat de verre en utilisant la technique PLD[29]. Un coefficient Seebeck de $130 \mu\text{V/K}$ et une résistivité de $4,3 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ ont été obtenus.

1.8 Formalisme théorique et résolution

1.8.1 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.

1.8.1.1 Équation de Transport de Boltzmann

L'équation de transport de Boltzmann[32], 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.

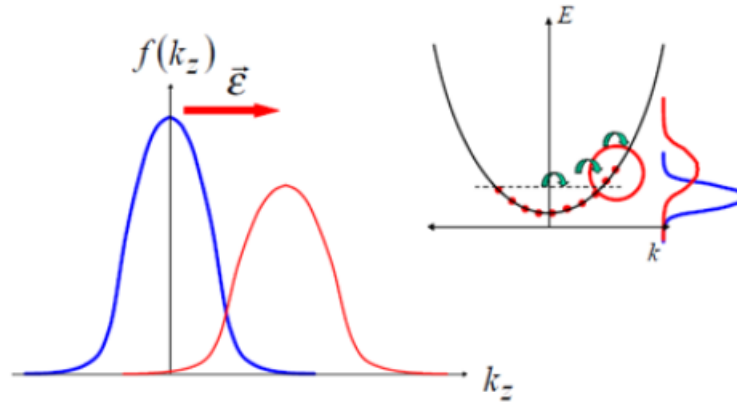


Figure 1.7 : Phénomène de transport de Boltzmann.

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.

Alors :

$$\int \frac{f(r, k, t) dr^3 dp^3}{(2\pi\hbar)^3} = N \quad (1.15)$$

Où :

N : 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 [33]. L'évolution dans le temps de la probabilité de trouver une particule avec un moment p et une position r obéit à l'équation de transport Boltzmann. Supposons que la particule se déplace avec une trajectoire bidimensionnelle $T[x(t); P_x(t)]$.

Maintenant, en absence de diffusion, la probabilité de trouver la particule dans une telle trajectoire est donnée par $f_0(x, p_x, t)$ et cette probabilité reste constante avec le temps. Si nous suivons l'état occupé à travers la trajectoire caractéristique de la particule, cet état reste occupé dans le temps. Nous devrions obtenir le même résultat si nous suivons un état inoccupé, où f reste zéro avec le temps. Avec cela, nous obtenons l'équation de transport :

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (1.16)$$

En d'autres termes, la probabilité de trouver une particule dans un état avec la position $r + \Delta r$ et avec l'impulsion $p + \Delta p$ à l'instant $t + \Delta t$ est égale à la probabilité de trouver la même particule dans l'état $f(r, p, t)$:

$$f(r, p, t) = f(r + \Delta r, p + \Delta p, t + \Delta t) \quad (1.17)$$

Les équations (1.16) et (1.17) négligent la possibilité de dispersion. Si les particules interagissent et que les événements de dispersion se produisent, nous pouvons écrire en six dimensions (trois spatiales et trois d'impulsion) que :

$$\frac{df}{dt} + \frac{df}{dr} \frac{dr}{dt} + \frac{df}{dp} \frac{dp}{dt} = \left. \frac{df}{dt} \right|_{coll} \quad (1.18)$$

Où le terme à droite est l'évolution de la fonction de distribution en raison de collisions. Avec l'utilisation d'équations semi-classiques :

$$\frac{dr}{dt} = v \quad (1.19)$$

$$\frac{dp}{dt} = F \quad (1.20)$$

On peut avoir :

$$\frac{df}{dt} = -\frac{df}{dr} \cdot v - \frac{df}{dp} \cdot F + \left. \frac{df}{dt} \right|_{coll} \quad (1.21)$$

Selon l'équation (1.21), il y a trois contributions principales au changement de la fonction de distribution de transport avec le temps. Le premier terme du côté droit fait référence aux électrons sortant de cette région spécifique dans l'espace avec une vitesse caractéristique égale à v . Si la fonction de distribution varie dans l'espace, le nombre de particules entrant dans la région dans l'espace sera différent de celui des particules quittant cette région. Le second terme vient du fait que les particules se déplacent dans des états d'impulsion différents. Similaire au premier terme, si la fonction de distribution varie avec l'impulsion, le nombre de particules transférées dans cette région d'impulsion spécifique sera différent de les particules qui quittent cette région. Enfin, le dernier terme inclut la probabilité que les électrons se dispersent plus rapidement dehors qu'ils ne se dispersent dedans. Le terme de collision rend l'équation de transport de Boltzmann difficile à résoudre. D'autre part, pour obtenir une solution analytique de l'équation de transport de Boltzmann, il est nécessaire de simplifier considérablement le terme de collision[33].

1.8.1.2 Approximation de temps de relaxation

La solution stationnaire sous un gradient de température et un champ électrique appliqué de l'équation de Boltzmann[14, 32] est représentée par une distribution qui est la fonction de Fermi Dirac :

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) \rightarrow f_0(\vec{r}, \varepsilon_p) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_p - \mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})}}} \quad (1.22)$$

Avec :

μ : Le potentiel chimique.

τ : 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 :

$$(f(t + dt) - f_0) = (f(t) - f_0) \left(1 - \frac{dt}{\tau(\vec{r}, \vec{p})}\right) \quad (1.23)$$

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

A partir de l'équation (1.23) on a :

$$df = \frac{f - f_0}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} dt \quad (1.24)$$

d'où :

$$\left. \frac{df}{dt} \right|_{coll} = -\frac{f-f_0}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \quad (1.25)$$

L'approximation du temps de relaxation n'est justifiée que lorsque la diffusion est homogène. Si la fonction de distribution est inhomogène différente densité électronique en différents points, la fonction de distribution d'équilibre doit être écrite en termes de densité locale, sinon nous introduirons des événements de diffusion que de transférer instantanément des électrons d'une position à une autre. Néanmoins, L'approximation du temps de relaxation conduit à une bonne description de nombreuses propriétés. Par la combinaison des équations (1.21) et (1.25), on obtient l'équation de transport de Boltzmann avec le terme de collision dans l'approximation du temps de relaxation.

$$\frac{df}{dt} = -\frac{df}{dr} \cdot v - \frac{df}{dp} \cdot F - \frac{f-f_0}{\tau} \quad (1.26)$$

Maintenant, si nous prenons l'équation (1.26) et nous supposons que $\frac{df}{dr} = 0$ et dans l'absence du champ ($F = 0$) on obtient :

$$\frac{df}{dt} = -\frac{df}{\tau} \quad (1.27)$$

avec $df = f - f_0$. La solution de l'équation est :

$$\delta f(t) = f(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.28)$$

Cette équation signifie que, si le système est hors d'équilibre, il va décroître exponentiellement avec un seul temps τ . C'est une hypothèse très raisonnable et cela fonctionne pour de nombreux systèmes.

Enfin l'équation (1.26) peut être réécrite en terme de f_0 et $(f - f_0)$.

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\partial(f-f_0)}{\partial t} + \frac{\partial f_0}{\partial r} \cdot v + \frac{\partial(f-f_0)}{\partial r} \cdot v + \frac{\partial f_0}{\partial p} \cdot F + \frac{\partial(f-f_0)}{\partial p} \cdot F = \frac{(f-f_0)}{\tau} \quad (1.29)$$

Pour linéariser cette équation, d'autres approximations sont nécessaires :

1. $|f - f_0| \ll f_0$
2. le gradient de $f - f_0$ est beaucoup plus petit que le gradient de f_0

3. les changements dans les champs externes se produisent beaucoup plus lentement que τ .

Avec ces considérations, de nombreux termes de l'équation (1.29) disparaissent et l'équation de transport de Boltzmann linéarisée est :

$$f = f_0 + \tau \left(v \cdot \frac{\partial f_0}{\partial r} + \frac{\partial f_0}{\partial p} \cdot F \right) \quad (1.30)$$

Avant de passer aux coefficients de transport nous rappelons la relation entre : le courant électrique J , le champ électrique E et le gradient de température T , qui est donnée par :

$$J = \sigma E + S \sigma \Delta T \quad (1.31)$$

Où σ est la conductivité électrique et S est le coefficient Seebeck, pour le modèle de transport microscopique, en général, le courant électrique des porteurs est défini par :

$$J = e \sum_K f k v_k \quad (1.32)$$

Où e est la charge des porteurs (électrons, trous) et v_k est la vitesse de groupe qui est donné par :

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial K} \quad (1.33)$$

La population des états K est donnée par la solution de l'équation de transport de Boltzmann. Le changement dans la population dépend de la diffusion, le champ électrique (E) et le champ magnétique (B) :

$$\frac{df_K}{dt} = -v_k \cdot \frac{\partial f_K}{\partial r} - \frac{e}{\hbar} \left(E + \frac{1}{c} v_K \times B \right) \cdot \frac{\partial f_K}{\partial K} + \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{coll} \quad (1.34)$$

1.9 Outil de simulation BoltzTraP (Boltzmann Transport Properties)

Le code BoltzTraP [34, 35] 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. En l'absence de champs, la solution stationnaire de l'équation de Boltzmann est la fonction de distribution $f_0(\epsilon_K)$. Le fait que la population dans k et $-k$ soit la

même rends $J = 0$. En l'absence de gradient de champ magnétique et de température, il est possible de linéariser l'équation (1.34) dans l'approximation du temps de relaxation l'équation (1.30), et nous obtenons la solution suivante :

$$f_K = f_0(\varepsilon_K) + e \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau_K v_K \cdot E \quad (1.35)$$

Maintenant que nous avons obtenu la densité d'états grâce à l'équation de transport de Boltzmann dans l'approximation de temps de relaxation, nous substituons l'équation (1.35) de (1.32) pour obtenir :

$$J = e \sum_K f_K v_K = e f_0(E_K) \sum_K v_K + e^2 \sum_K \left(\frac{-\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) v_K \tau_K \cdot E \quad (1.36)$$

D'après l'équation (1.31), il est facile de voir qu'en l'absence d'un gradient de température, le courant électrique deviens $J = \sigma \cdot E$, donc :

$$J_i = \sigma_{ij} E_j + \sigma_{ijk} E_j B_k + v_{ij} \nabla_j T + \dots \quad (1.38)$$

En termes de vitesse de groupe :

$$v_\alpha(i, k) = \frac{1}{h} \frac{\partial \varepsilon_{i,k}}{\partial k_\alpha} \quad (1.39)$$

et le tenseur de masse inverse :

$$M_{\beta u}^{-1}(i, k) = \frac{1}{h^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_{i,k}}{\partial k_\beta \partial k_u} \quad (1.40)$$

Les tenseurs de conductivité peuvent être obtenus :

$$\sigma_{\alpha,\beta}(i, k) = e^2 \tau_{i,k} v_\alpha(i, k) v_\beta(i, k) \quad (1.41)$$

En utilisant ε_{ijk} le symbole de Levi-Civita[36] :

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(i, k) = e^2 \tau_{i,k}^2 \varepsilon_{\gamma uv} v_\alpha(i, k) v_\beta(i, k) M_{\beta u}^{-1} \quad (1.42)$$

La notation utilisée dans équations (1.41-1.42) donne directement la symétrie de la conductivité dans une symétrie orthorhombique $\sigma_{\alpha\beta}$ est diagonale avec les trois composants indépendants et $\sigma_{\alpha\beta\gamma}$ a trois composantes indépendantes et devient nul sauf si α, β et γ sont tous différents. Le temps de relaxation τ , en principe, dépend à la fois de l'indice de bande et de la direction du vecteur k . Cependant, des études détaillées de la dépendance de la direction de τ ont montré que, pour une bonne approximation, τ est indépendant de la direction [14, 37]. Similaire à la densité d'états, les tenseurs de conductivité projetés peuvent être définis en utilisant les tenseurs de conductivité équations (1.41-1.42).

$$\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{\alpha\beta}(i, k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{d\varepsilon} \quad (1.43)$$

Où N est le nombre de k -points échantillonnés. De même $\sigma_{\alpha\beta\gamma}(\varepsilon)$ peut être défini. Avec l'expansion des bandes, les dérivés nécessaires, équation (1.38), sont calculés directement comme des sommes de Fourier qui peuvent être évaluées efficacement en utilisant des transformées de Fourier rapides (FFT). L'évaluation de la densité d'états et des distributions de transport nécessite donc un total de 10 (FFT) pour chaque bande dans le cas général. Le calcul des distributions de transport est effectué dans le sous-programme DOS et sont sortis dans les fichiers : case.transdos, case.sigxx, case.sigxxx. Les tenseurs de transport, équation (1.32), peut alors être calculé à partir des distributions de conductivité :

$$\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (1.44)$$

$$v_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{eT\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (1.45)$$

$$k_{\alpha\beta}^0(T; \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (1.46)$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta\gamma}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (1.47)$$

où k^0 est la partie électronique de la conductivité thermique. Sous l'hypothèse que le temps de relaxation τ est indépendant de la direction, les deux coefficients Seebeck est indépendant de τ .

Les intégrales des équations (1.44-1.47) sont effectuées dans le sous programme FERMI INTEGRALS. Ensuite le coefficient Seebeck peut être facilement calculé :

$$S_{ij} = E_i (\nabla_j T)^{-1} = (\sigma^{-1})_{\nu_{\alpha i}} \quad (1.48)$$

C'est ce que l'on appelle l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA). Les bandes sont nécessaires pour effectuer les calculs, mais le code BoltzTraP[38, 39] néglige l'effet de la température dans de telles bandes.

1.10 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 électronique, conductivité thermique). Pour le calcul de la structure électronique avec un nombre de points $k=$ (80000) de la zone de Brillouin. Le fichier nécessaire à l'exécution de ce programme est : "case.intrans" voir (figure 1.8) .Ce fichier contient la valeur du niveau de fermi E_F , le nombre d'électrons N_E , la gamme de températures et la gamme de dopage fournit. Pour consultation le fichier de sortie de BoltztraP est nommé case.trace voir (figure 1.9) contient dix colonnes ou nous pouvons trouvées les principaux paramètres thermoélectrique tel que, le coefficient Seebeck S et la conductivité électronique σ et thermique k en fonction de la température T et potentielle chimique μ .

| | |
|-------------------------|--|
| WIEN | Format of DOS. Either WIEN for to use WIEN like case.struct and case.energ |
| 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 deltae determines the stepsize of the DOS grid ecut gives the range around efermi in which the bands are included |
| EF | |
| NE | |
| 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 | efcut. energy range of chemical potential around efermi that is used for integrals (Eqs.(p12-p15)) |
| Température | |
| 800. 50. | Tmax, temperature grid |
| -1 | Energyrange of bands given individual DOS output sig_XXX and dos_XXX (xxx is band number). Negative: no individual DOS. |
| Le dopage | |
| HISTO | scheme to obtain DOS. HISTO/TETRA: histogram/tetrahedron[2] sampling |

Figure 1.8 – 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 1.9 : Schéma représente le fichier de sortie case.trace.

1.11 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 résistivité électrique en fonction de la température T (K) et le potentielle chimique μ (eV).

Le calcul des coefficients de transport est donc directement lié à l'obtention de la structure de bande du système. Le choix de la méthode pour calculer cette dernière va donc déterminer les approximations sur lesquelles reposent les valeurs des coefficients calculés. Dans le chapitre suivant sera présentée la théorie de la fonctionnelle de la densité, une méthode qui permet justement d'obtenir des propriétés des systèmes électroniques, telles que les structures de bandes, grâce à des calculs dits « premiers principes » ou *ab initio*.

Bibliographie

- [1] V. BARTH, L. HETRU, and B. RAVINEL, “Récupération de l’énergie bio-mécanique par des systèmes piézoélectriques.”
- [2] T. J. Seebeck, *Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperatur-differenz*: W. Engelmann, 1895.
- [3] J. C. A. Peltier, *Nouvelles expériences sur la caloricité des courans électriques*, 1834.
- [4] W. Thomson, “4. on a mechanical theory of thermo-electric currents,” *Proceedings of the Royal society of Edinburgh*, vol. 3, pp. 91-98, 1857.
- [5] A. Willfahrt, “Screen printed thermoelectric devices,” Linköping University Electronic Press, 2014.
- [6] M. H. Elsheikh, D. A. Shnawah, M. F. M. Sabri *et al.*, “A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance,” *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 30, pp. 337-355, 2014.
- [7] W. D. Callister, and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*: Wiley New York, 2018.
- [8] M. B. A. Bashir, S. M. Said, M. F. M. Sabri *et al.*, “Recent advances on Mg₂Si_{1-x}Sn_x materials for thermoelectric generation,” *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 37, pp. 569-584, 2014.
- [9] P. Pichanusakorn, and P. Bandaru, “Nanostructured thermoelectrics,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 67, no. 2-4, pp. 19-63, 2010.
- [10] E. S. Toberer, A. F. May, and G. J. Snyder, “Zintl chemistry for designing high efficiency thermoelectric materials,” *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 624-634, 2010.
- [11] C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar *et al.*, “Nanostructured thermoelectrics: big efficiency gains from small features,” *Advanced materials*, vol. 22, no. 36, pp. 3970-3980, 2010.
- [12] C. Wood, “Materials for thermoelectric energy conversion,” *Reports on progress in physics*, vol. 51, no. 4, pp. 459, 1988.
- [13] T. M. Tritt, and M. Subramanian, “Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view,” *MRS bulletin*, vol. 31, no. 3, pp. 188-198, 2006.
- [14] G. S. Nolas, J. Sharp, and J. Goldsmid, *Thermoelectrics: basic principles and new materials developments*: Springer Science & Business Media, 2001.
- [15] T. M. Tritt, “Thermoelectric materials: Principles, structure, properties, and applications,” 2002.
- [16] E. Altenkirch, “Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung,” *Physikalische Zeitschrift*, vol. 12, pp. 920-924, 1911.
- [17] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, “New and old concepts in thermoelectric materials,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 46, pp. 8616-8639, 2009.
- [18] G. A. Slack, “New materials and performance limits for thermoelectric cooling,” *CRC handbook of thermoelectrics*, pp. 407-440: CRC Press, 2018.
- [19] I. M. Abdel-Motaleb, and S. M. Qadri, “Thermoelectric devices: principles and future trends,” *arXiv preprint arXiv:1704.07742*, 2017.
- [20] B. Mahan, “Sales, and J. Sharp,” *Phys. Today*, vol. 50, no. 3, pp. 42-47, 1997.
- [21] D.-Y. Chung, T. Hogan, P. Brazis *et al.*, “CsBi₄Te₆: A high-performance thermoelectric material for low-temperature applications,” *Science*, vol. 287, no. 5455, pp. 1024-1027, 2000.

- [22] J. W. Sharp, B. C. Sales, D. G. Mandrus *et al.*, “Thermoelectric properties of Tl_2SnTe_5 and Tl_2GeTe_5 ,” *Applied physics letters*, vol. 74, no. 25, pp. 3794-3796, 1999.
- [23] R. Littleton IV, T. Tritt, M. Korzenski *et al.*, “Effect of Sb substitution on the thermoelectric properties of the Group IV pentatelluride materials $M_{1-x}Y_xTe_5$ ($M=Hf, Zr$ and Ti),” *Physical review B*, vol. 64, pp. 121104-121107, 2001.
- [24] C. Uher, J. Yang, S. Hu *et al.*, “Transport properties of pure and doped $MNiSn$ ($M=Zr, Hf$),” *Physical review B*, vol. 59, no. 13, pp. 8615, 1999.
- [25] X. Shi, W. Zhang, L. Chen *et al.*, “Theoretical study of the filling fraction limits for impurities in $CoSb_3$,” *Physical review B*, vol. 75, no. 23, pp. 235208, 2007.
- [26] J. Yang, G. Meisner, D. Morelli *et al.*, “Iron valence in skutterudites: Transport and magnetic properties of $Co_{1-x}Fe_xSb_3$,” *Physical review B*, vol. 63, no. 1, pp. 014410, 2000.
- [27] G. Nolas, M. Kaeser, R. Littleton IV *et al.*, “High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials,” *Applied physics letters*, vol. 77, no. 12, pp. 1855-1857, 2000.
- [28] G. Lamberton Jr, S. Bhattacharya, R. Littleton IV *et al.*, “High figure of merit in Eu-filled $CoSb_3$ -based skutterudites,” *Applied physics letters*, vol. 80, no. 4, pp. 598-600, 2002.
- [29] E. Levin, S. Bud'Ko, and K. Schmidt-Rohr, “Enhancement of Thermopower of TAGS-85 High-Performance Thermoelectric Material by Doping with the Rare Earth Dy,” *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 13, pp. 2766-2774, 2012.
- [30] G. Snyder, “Jeffrey, and Eric S,” *Toberer, Nature materials.*, vol. 7, pp. 105-114, 2008.
- [31] J.-c. Zheng, “Recent advances on thermoelectric materials,” *Frontiers of Physics in China*, vol. 3, no. 3, pp. 269-279, 2008.
- [32] H. Gzyl, “Integration of the boltzmann equation in the relaxation time approximation,” *Journal of Statistical Physics*, vol. 29, no. 3, pp. 617-622, 1982.
- [33] W. A. Harrison, *Solid state theory*: Courier Corporation, 1980.
- [34] 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.
- [35] G. K. 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.
- [36] T. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser *et al.*, “Transport coefficients from first-principles calculations,” *Physical review B*, vol. 68, no. 12, pp. 125210, 2003.
- [37] H. J. Weber, and G. B. Arfken, *Essential mathematical methods for physicists*, ISE: Elsevier, 2003.
- [38] W. W. Schulz, P. B. Allen, and N. Trivedi, “Hall coefficient of cubic metals,” *Physical review B*, vol. 45, no. 19, pp. 10886, 1992.
- [39] V. Zaitsev, M. Fedorov, I. Eremin *et al.*, “Thermoelectrics handbook: macro to nano,” *Ed. DM Rowe, CRCpress Taylor & Francis, Boca Raton*, pp. 29-1, 2006.

CHAPITRE 2

LA THÉORIE DU CALCUL AB-INITIO

2.1 Introduction

L'objet de la théorie quantique des solides est l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. La structure microscopique d'un solide permet de décrire et ou de prédire ces propriétés et ces interactions entre particules qui le composent. Pour comprendre le lien entre ces interactions au sein d'un solide et les propriétés observées qui en découlent, des expériences sont nécessaires. Il est aussi important de recourir à l'élaboration théoriques, c'est-à-dire à sa modélisation qui permet non seulement de mieux comprendre les propriétés de ces composés mais aussi de les prédire. Ainsi, on peut proposer et évaluer des structures de solides hypothétiques.

L'un des problèmes de la physique de solides qui présente un défi d'actualité pour les physiciens de la matière, c'est de comprendre et maîtriser l'organisation intime des particules qui composent des cristaux c'est-à-dire le système d'électrons en interaction entre eux avec les ions qui sont à la base de la compréhension et l'exploitation des différentes propriétés physiques des matériaux. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la (DFT), développée par Hohenberg et Kohn[1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

Dans ce chapitre, nous introduisons les principales idées physiques qui entre en jeu dans ce domaine. A partir d'un bref rappel des notions élémentaires, nous entamons l'équation de Schrödinger qui présente une grande utilité dans toute la physique de la matière condensée, ensuite nous détaillons les approximations utilisés pour simplifier la complexité de ce problème où nous montrons les limites d'une résolution directe basé sur la fonction d'onde, nous présentons les théorèmes de Hohenberg-Khon qu'ils constituent les fondements de la DFT et sont basés sur le concept de la densité électronique qui remplace la fonction d'onde. Puis, nous discutons le terme d'échange-corrélation, dont nous définissons les principales approximations utilisées en matière condensée. Nous introduisons la résolution des équations de la DFT[2] dans une base d'ondes planes en présentant les différentes contributions à l'énergie totale du système.

2.2 Equation de Schrödinger

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire où cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme s'entame nécessairement par la représentation de l'équation de Schrödinger[3] exacte (L'équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème en mécanique quantique consiste à rechercher des solutions de l'équation de Schrödinger dite dépendante du temps,

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (2.1)$$

Où \mathcal{H} est l'hamiltonien du système.

Lorsque la partie potentielle de l'hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps.

$$(T + V + U + W)\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (2.2)$$

où l'on définit les termes comme suit :

- Energie cinétique :

$$T = T_e + T_n \equiv \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \sum_k^M -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m_k} \quad (2.3)$$

- Interaction coulombienne :

$$U = \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

- Energie potentielle à un corps :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) \quad (2.5)$$

- Pour un atome :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = -\sum_i^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \quad (2.6)$$

Où \vec{R} est le vecteur-position du noyau et Z la charge nucléaire.

- Pour une molécule ou un solide :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = -\sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (2.7)$$

où les $\{\vec{R}_k\}$ sont les vecteur-positions des noyaux et Z_k leur charge nucléaire.

- Energie potentielle d'interactions inter-noyaux :

$$W = \sum_{i < j} W(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_i^N \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.8)$$

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement.

2.2.1 Minimisation de l'énergie

On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est à dire l'état fondamental. On peut montrer dans ce cas que résoudre ce problème aux valeurs propres est complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnelle approprié. On voit bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible dès lors que le nombre de corps est supérieur ou égal à deux. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire.

La description précédente comporte un grand nombre de degrés de liberté, et la résolution de l'équation (2.1) exige des moyens encore inexistant aujourd'hui. On peut les réduire en s'intéressant, dans un premier temps, à l'état fondamental du système, à partir duquel de nombreuses informations sont déjà accessibles. Celui-ci est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps (2.1) : où E est l'énergie de l'état fondamental, décrit par Ψ .

D'autre part, les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle de plusieurs ordres de grandeur plus petite que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent, il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique : c'est l'approximation de Born-Oppenheimer[4, 5], qui réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Les électrons sont alors supposés suivre de manière quasi-instantanée les mouvements de ces derniers. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree, qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. À chaque

électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}) = \psi_1(\vec{r}_1) \dots \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (2.9)$$

L'approximation de Hartree-Fock [3] tient compte plus finement des interactions, en exprimant Ψ à l'aide d'un déterminant de Slater [4]. Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction), s'est construite sur cette base. Elles expriment la fonction Ψ à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons, absents dans l'approximation de Hartree. Leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes. Ces limitations ont été contournées en partie par la (DFT), où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue. En contrepartie, l'accès aux termes d'échange et corrélation est perdu. Seule une réintroduction explicite permet de les prendre en compte, et la qualité de cette prise en compte constitue même la pierre d'angle sur laquelle les succès de la DFT sont bâtis.

2.3 Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

Nous ne rappellerons ici que très succinctement les principes de la DFT, le lecteur désireux d'approfondir la théorie et la mise en pratique de la DFT pourra lire les textes généraux très pédagogiques des références [6, 7].

La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [8] :

On peut résumer la démarche de la mécanique quantique en comprenant qu'à partir de la connaissance du potentiel V on détermine la fonction d'onde par résolution de l'équation de Schrödinger, laquelle nous permet ensuite par intégration de calculer les valeurs moyennes de n'importe quelle observable.

$$V(\vec{r}) \rightarrow \psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow \langle \text{observables} \rangle \quad (2.10)$$

On peut notamment calculer la densité de particules.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3\vec{r}_2 \dots \int d^3\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.11)$$

La fonction d'onde contiendrait la totalité de l'information sur le système, sa détermination est particulièrement problématique et ce pour plusieurs raisons. La plus importante est que la fonction d'onde est une fonction à $4N$ variables (en tenant compte des variables de spins). Le calcul numérique sur de tels objets est particulièrement couteux en temps de calcul et en précision. Le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) va nous assurer que la relation entre la densité et la fonction d'onde est bijective et que la densité contient autant d'informations sur le système que la fonction d'onde. Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$\rho_0(\vec{r}) \rightarrow \psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow V(\vec{r}) \quad (2.12)$$

Pour une revue des détails mathématiques de sa démonstration voire les références [9-13].

On va pouvoir ainsi travailler sur un objet physico-mathématique à trois variables seulement, ce qui simplifie énormément le problème.

- L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$,
- Pour un potentiel V et un nombre d'électrons N_e donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental (principe variationnel).
Tout le problème consiste à déterminer cette fonctionnelle.

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité ρ [14,15]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, et ne lui permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'années d'efforts, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham [16] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation [17]. Elle comporte deux étapes :

- Les orbitales sont réintroduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique T_e de manière exacte,
- Le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction et de même densité $\rho(r)$, de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des « corrections » aux autres termes.

Dans le cas où la position des N_a noyaux est fixée, l'énergie totale du système peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{tot}^{KS} = \underbrace{\sum_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla_i^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle}_{T_e^0} + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.13)$$

$$\underbrace{- \int dr \rho(r) \sum_{i=1}^{N_a} \frac{Z_i}{|r-R_i|} - \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}}_{E_{ext}} + E_{xc}[\rho]$$

où T_e^0 est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction, E_H désigne le terme de Hartree, E_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux, et où le terme d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ comprend la déviation de l'énergie cinétique et les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues aux corrélations entre électrons. Les termes Z_I et Z_J désignent la charge des noyaux.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham [18, 19] :

Selon le premier théorème, H est une fonction unique de la densité électronique exacte de l'état fondamental:

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = E[\rho] \quad (2.16)$$

Deuxième théorème: Pour l'Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$, la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental est :

$$E[\rho] = \underbrace{\langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.17)$$

Où la densité fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ est universelle. $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale (égale à l'énergie totale de l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondante à V_{ext} .

Les fonctionnelles des énergies totales $E_e[\rho]$ et $E_{HK}[\rho]$ correspondant respectivement aux l'hamiltonien exacte et l'hamiltonien de Hartree et Fock sont respectivement.

$$E_e = T + V \quad (2.18)$$

$$E_{HK} = T_0 + \underbrace{(V_H + V_x)}_V \quad (2.19)$$

Où T et V sont les fonctionnelles de l'énergie cinétique et le potentielle électron-électron exactes, T_0 est la fonction de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction, V_H représente le potentiel de Hartree et V_x le potentiel d'échange. En soustrayant l'équation (2.19) de l'équation (2.18), la fonctionnelle pour la contribution de corrélation est:

$$V_c = T - T_0 \quad (2.20)$$

La contribution d'échange à l'énergie totale est définie comme une partie présente dans la solution de Hartree-Fock, mais absente dans la solution de Hartree. De toute évidence, avec le fonctionnelle de Hartree donnée par :

$$E_H = T_0 + V_H \quad (2.21)$$

elle peut être défini comme

$$V_x = V - V_H \quad (2.22)$$

Avec ces données, nous pouvons réécrire le fonctionnel de Hohenberg-Kohn de la manière suivante :

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= V + T_0 + \underbrace{(T - T_0)}_{V_c} \\ &= V + T_0 + V_c + (V_H - V_H) \\ &= T_0 + V_H + V_c + \underbrace{(V - V_H)}_{V_x} \\ &= T_0 + V_H + \underbrace{V_c + V_x}_{V_{xc}} \end{aligned}$$

$$E_{tot}^{KS} = \left[\underbrace{-\frac{\nabla^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r)}_{\mathcal{H}^{KS}} \right] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle, i = 1, \dots, N_e \quad (2.23)$$

avec

$$V_H(r) = \frac{\delta E^H}{\delta \rho(r)} = \int d r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \quad (2.24)$$

et

$$V_{ext}(r) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} = - \sum_i^{N_a} \frac{Z_i}{|r - R_i|} \quad (2.25)$$

et également

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (2.26)$$

Et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.27)$$

Dans les équations (2.23), ϵ_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale ψ_i . Lorsque le spin est pris en compte, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ devient $E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$, et pour chaque valeur $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ du spin, le potentiel correspondant s'écrit :

$$V_{xc}^\sigma = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(r)} \quad (2.28)$$

Et la densité est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_\uparrow(\vec{r}) + \rho_\downarrow(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e^\uparrow} |\psi_i^\uparrow(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^{N_e^\downarrow} |\psi_i^\downarrow(\vec{r})|^2 \quad (2.29)$$

En séparant la sommation de l'équation (2.27) en deux parties où ρ_\uparrow et ρ_\downarrow désignent respectivement les densités associées aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow), avec $N_e^\uparrow + N_e^\downarrow = N_e$.

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues en respectant des contraintes d'orthonormalisation des fonctions d'onde :

$$\int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (2.30)$$

La somme des trois termes $V_H + V_{ext} + V_{xc}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Il est toutefois important de noter qu'il n'en dépend pas moins de la densité dans tous les autres points de l'espace et que sa détermination est loin d'être une opération triviale.

Il faut penser à la forme la plus exacte possible de terme échange-corrélation, ce qui reste toujours à l'heure actuelle un véritable défi. Cependant, l'inclusion de la corrélation électronique est intrinsèque à la méthode KS, ce qui représente un avantage du temps de calcul (comparable à HF) et considéré comme des atouts majeurs de cette approche.

Dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\rho)$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus ψ sera connue avec précision, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour le terme d'échange-corrélation qui se rapproche plus de l'expression exacte. Pour cela, il existe plusieurs approximations. La plus simple est l'approximation de la densité locale (LDA) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes, c.-à-d. la densité varie lentement en fonction de la position. Vient ensuite l'approximation de la densité locale Spin (LSDA) qui présente le modèle LDA prenant en compte le spin, puis les méthodes d'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées, puis les méthodes meta-GGA[20] et les fonctionnelles hybrides[21].

2.4 Différents types de fonctionnelles

Comme nous avons dit, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

2.4.1 Approximation de la densité locale(LDA)

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à E_{xc} qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham (**KS**), qui consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée est l'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation) est l'approximation sur laquelle reposent pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle est basée sur le fait que, dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange-corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, Variational Quantum Monte-Carlo) [22]. C'est une approximation assez radicale, car elle consiste à utiliser directement ce résultat en tant que densité d'énergie dans le cas général, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int dr \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (2.31)$$

où $\epsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique [23,24]. Les valeurs ϵ_{xc} ont été paramétrées à partir des calculs Monte-Carlo quantique pour un gaz d'électrons homogène en interaction. L'application d'une telle approximation à un système non-uniforme se traduit par la considération que localement la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Une telle approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement. Cette condition n'est pas satisfaite en pratique, cependant la LDA est étonnamment efficace et donne de très bons résultats.

2.4.1.1 Schéma de paramétrisation de la LSDA

Dans la LSDA, l'énergie d'échange et de corrélation est composée de deux termes ; la densité d'énergie d'échange et la densité d'énergie de corrélation. L'énergie d'échange peut être connue exactement car elle découle du principe d'exclusion Pauli, mais l'énergie de corrélation ne peut être obtenue que par la paramétrisation de résultats des calculs de type Monte-Carlo [22] ou dynamique moléculaire. Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 70. Les plus anciens sont celles de Dirac [25], Wigner [26], Von Barth et Hedin [27,28], S. H. Vosko et collaborateurs [29]. Ainsi les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [30], et de J. P. Perdew et Y. Wang [24]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [22]. On peut faire la description d'un schéma de paramétrisation en suivant le formalisme développé par Von Barth et Hedin [27, 28], qui ont fourni un des premiers schémas pour l'énergie, où la formulation de l'énergie d'échange est celle pour un gaz de spin polarisé :

$$E_{xc} = -3\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} [\rho_{\uparrow}^{3/4} + \rho_{\downarrow}^{3/4}] \quad (2.32)$$

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité ρ varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock. Mais, cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines. La LDA donne, par exemple, une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs (environ 100%

d'erreur), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Plus gênant est le fait qu'elle ne permet pas de corriger le problème de self-interaction. Il a été également noté que :

- Les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille et/ou la dimensionnalité du système diminuent,
- Les distances de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées, souvent faiblement, mais l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes.

Si l'on rentre un peu plus dans le détail, on s'aperçoit que pour les atomes, la LDA sous-estime d'environ 10% le terme d'échange et surestime d'à peu près 100% le terme de corrélation. Cette erreur de 100% a été attribuée au fait que, contrairement au gaz uniforme où il intervient pour moitié, le terme de corrélation dans les systèmes finis est beaucoup plus faible pour les électrons de même spin que pour des électrons de spin opposé.

Puisque, mis à part la mésestimation du gap, toutes ces insuffisances concernent des propriétés de l'état fondamental, il est tout à fait possible, en principe, d'améliorer la qualité des résultats sans perdre les avantages que procure la DFT.

2.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \varepsilon[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \quad (2.33)$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [31,32].

2.4.3 Les Fonctionnelles GGA -PBEsol et TB-mBJ

2.4.3.1 Introduction.

Dans la communauté des états solides, la grande majorité des calculs des propriétés électroniques et structurales sont effectuées à l'aide des équations de Kohn–Sham [33] avec l'approximation du gradient généralisé GGA [34] ou de la densité locale LDA [35] pour l'énergie d'échange-corrélation et le potentiel.

La raison principale est que ces semi approximations locales donnent, en de nombreux cas, des résultats qui sont assez précis pour aider à interpréter les données expérimentales ou d'avoir le pouvoir de prédire exactement ces données. Un autre avantage important des fonctionnelles semi local est qu'ils conduisent à des calculs qui ne sont pas cher à comparer avec les méthodes sophistiquées.

Toutefois, l'application de la LDA et GGA aux solides peut également conduire, selon les propriétés du solide étudié, à des résultats qui sont en très mauvais accord avec l'expérience, comme la bande interdite des semi-conducteurs et des isolants qui est largement sous-estimée ainsi que les paramètres de maille.

Dans cette partie nous allons présenter et décrire la fonctionnelle Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson qui est conçu pour pouvoir élargir les prédictions du calcul pour la bande interdite, vers des valeurs plus proches à l'expérience. D'autre part la fonctionnelle GGA-PBEsol qui tente d'améliorer l'évaluation de l'énergie d'échange et corrélation afin d'améliorer les paramètres et propriétés structurales.

2.4.3.2 La fonctionnelle d'échange et corrélation PBEsol.

Aujourd'hui les calculs les plus couramment utilisés sont de la Version (PBE) Perdew Burke Ernzerhof à l'état solide de l'approximation du gradient généralisé GGA[36]. Utilisant à la fois la densité et son gradient en chaque point de l'espace elle représentée (PBE) un point de succès pour le développement de la fonctionnel non empirique il y'a 11 ans, mais a pris beaucoup de limitations depuis.

Une nouvelle fonctionnelle, nommée PBEsol de Perdew, et al. [37] est présente, destinée à l'état solide et surface des systèmes. Elle est basée sur un gradient d'expansion de l'énergie d'échange et le fit final de l'énergie de l'échange-corrélation de surface jellium.

2.4.3.2.1 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 et d'un facteur \mathcal{F}_x dépendant du gradient réduit s de la densité :

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int_r \rho(r) \epsilon_x[\rho] \mathcal{F}_x(s) dr \quad (2.34)$$

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

$$s[\rho] = \frac{|\nabla_r \rho(r)|}{2k_F(r)\rho(r)} \quad (2.35)$$

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

$$k_F(r) = [3\pi^2 \rho(r)]^{\frac{1}{3}} \quad (2.36)$$

Un exemple simple de facteur correctif $\mathcal{F}_x(s)$ est celui proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof [32]. En effet, ils utilisent pour \mathcal{F}_x , une forme mathématique [38] en adéquation avec les conditions aux limites du gaz d'électron :

$$\mathcal{F}_x^{PBE}[s] = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k}s^2} \quad (2.37)$$

μ : Se déduit grâce à la limite correcte du gaz uniforme d'électrons dans l'approximation locale [39, 40]:

$$\mathcal{F}_x^{PBE}[s] = 1 + \mu s^2 + \lim_{s \rightarrow 0} 0(s^2) \quad (2.38)$$

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 Oxford [41].

2.4.3.2.2 Fonctionnelle GGA PBEsol

Perdew et al. [37] notent que pour atteindre des énergies d'échange atomiques précises, tout **GGA** doit fortement diminuer le gradient pour les densités variables lentement, ce qui est valable pour les matériaux solides et leurs surfaces [40].

Une approche pragmatique des paramètres de maille est donc d'utiliser une fonctionnelle modifiée en particulier pour les matières solides qui, contrairement aux suggestions précédentes, recouvre le gradient l'expansion d'échange sur un large intervalle de gradients de densité.

La restauration du gradient d'expansion d'échange nécessite une modification complémentaire pour la corrélation. En tant qu'alternative, la fonctionnel PBEsol maintient la forme de PBE, modifie le paramètre μ pour l'échange et le paramètre β en corrélation de manière à conserver de nombreuses conditions exactes satisfaites par la PBE, en plus de la récupération du gradient d'expansion d'échange pour une large gamme de gradients de densité [40]. Le facteur μ est réduit à la valeur $\mu_{GE} = \frac{10}{81} = 0.123457$ appropriée pour du gradient d'expansion [41] du second ordre pour l'échange [42] dans le gaz d'électrons faiblement inhomogène.

La fonctionnelle de corrélation GGA qui récupère la limite uniforme du gaz s'écrit :

$$E_c^{GGA}[\rho] = \int_r \rho^2(r) \{ \epsilon_c[\rho(r)] + \beta t^2(sr) + \dots \} dr \quad (2.39)$$

Où β est un coefficient et t est le gradient réduit de la densité de corrélation appropriée (fixé par le vecteur d'onde écranté de Thomas-Fermi) et définit par:

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_{TF}\rho} \quad (2.40)$$

Et

$$k_{TF} = \sqrt{4k_F/\pi} \quad (2.41)$$

Une Satisfaction exacte des études Perdew et al [37] donnerait $\beta = 0,0375$ mais une valeur de compromis satisfera d'autres contraintes, plus pertinentes pour les applications l'état solide.

Les performances de la **PBEsol** ont été étudiées dans plusieurs travaux récents. Ropo et al [43] ont comparé les performances de la **PBEsol**, avec plusieurs approximations tel que la **PBE**[32], **AM05**, [45] et la **GAL**[44] pour systèmes métalliques et cela a néanmoins confirmé la bonne performance de ces approches.

2.4.3.3 La fonctionnelle de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson.

Les approximations du gradient généralisé GGA et de la densité locale LDA donnent une mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale, elles sont performantes pour l'étude des propriétés de l'état fondamental (l'énergie de cohésion, les fréquences des phonons ou la densité de charge des électrons de valence), mais se montrent insuffisantes pour fournir des résultats très fiables sur les états excités. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation. Ces phénomènes conduisent alors à une délocalisation électronique trop importante et il est notoire que ces approximations sous-estiment la valeur de la bande

interdite des isolants et des semi-conducteurs entre 1 et 2 (eV), et qu'elle ne reproduit qu'imparfaitement leur structure de bandes réelle.

2.4.3.3.1 La fonctionnelle de Tran et Blaha (description mathématique)

Tran et Blaha [46] 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, donnant ainsi des largeurs de bande avec une précision comparable aux approches qui conduisent à des calculs très coûteux. Les auteurs proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [48], sous la forme

$$v_{x,\sigma}^{MBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (2.42)$$

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

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (2.43)$$

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

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma} \quad (2.44)$$

$v_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel [49] donné par l'expression :

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)}) \quad (2.45)$$

x_σ dans l'équation (2.45) est déterminée à partir de l'équation impliquant les termes, $\rho_\sigma \nabla \rho_\sigma, \nabla^2 \rho_\sigma$, t_σ et b_σ est calculée à partir de

$$b_\sigma = [x_\sigma^3 e^{-x_\sigma} / (8\pi \rho_\sigma)]^{\frac{1}{3}} \quad (2.46)$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater [5] utilisé dans Becke et Johnson car pour les atomes ils sont quasiment identiques [48].

2.4.3.3.2 Becke et Johnson modifiée : le paramètre « c »

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c = 1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.47)$$

V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système. α et β sont deux paramètres libres, déterminés en fonction de des ajustements des valeurs expérimentales.

Dans l'article, la minimisation de l'erreur sur les gaps donne :

$$\begin{aligned} \alpha &= -0.012 \text{ Sans unités} \\ \beta &= 1.023 \text{ bohr}^{1/2} \end{aligned}$$

L'influence de la variation de c sur les gaps électroniques est très intéressante. Pour $c = 1$ on retrouve Becke et Johnson, donnant un meilleur gap que LDA, mais toujours moins bon que le gap expérimental. Pour $c > 1$, les gaps augmentent de manière monotone avec c , si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour Becke et Johnson.

2.4.3.3.3 Becke et Johnson améliorée : le paramètre « e »

Le potentiel de Becke et Johnson modifiée TB-mBJ a montré [50,51] que, pour les calculs de la bande interdite, il est aussi précis que la méthode hybride. La force du potentiel d'échange TB-mBJ est que, en tant que potentiel multiplicatif, on peut prévoir des bandes interdites des semi-conducteurs et les isolant avec une meilleure précision que tout autre potentiel multiplicative et ce, à un coût de calcul régulier de l'ordre de la GGA.

La TB-mBJ a déjà été utilisée dans de nombreux travaux [52-66] et sa performance a été analysée en détail très précis [50]. Cette analyse a montré que, bien que dans de nombreux cas, sa performance a été très bon, mais il y'a aussi des cas où il effectue des résultats moins satisfaisant. Pour cette raison David. K et al [67] présentent certaines tentatives d'amélioration sur la TB-mBJ. Tout d'abord, ils utilisent un plus grand ensemble de tests sur des solides pour optimiser les paramètres de l'équation (2.47) et également une deuxième série dont les solides ont été limités à de petit gap à semi-conducteurs.

L'équation (2.47) peut s'écrire pour le paramètre c sous la forme :

$$c = \alpha + \beta \sqrt{\bar{g}} \quad (2.48)$$

Où

$$\bar{g} = \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \quad (2.49)$$

Ils proposent un nouveau paramétrage pour l'équation (2.48) avec un facteur e défini par :

$$c = \alpha + \beta \bar{g}^e \quad (2.50)$$

Il a été observé que seule la modification de la valeur de l'exposant e de (0,2 à 1,5) affecte la qualité des fits, et donc, par souci de simplification, l'exposant est fixé $e = 1$.

Les paramètres α et β dans l'équation. ont ensuite été déterminés par minimisation de l'erreur relative moyenne absolue d'une sélection de matériaux solides.

Tableau 2.1 : Résumé des différents paramétrages de c (voir eq. 2.50) [67].

| Paramétrage | A | B | e |
|-------------------|--------|-------|-----|
| P-original | -0.012 | 1.023 | 0.5 |
| P-semi-conducteur | 0.267 | 0.656 | 1 |

En résumé le potentiel TB-mBJ nous permet de faire un choix judicieux des paramétrages du paramètre c afin d'obtenir des bons résultats pour le gap électronique suivant les différents types de matériaux étudiés.

Nous avons présenté les performances des fonctionnelles de densité récentes pour l'énergie d'échange-corrélation des matériaux. Les fonctionnelles décrites sont d'une part la Perdew Burke Ernzerhof pour les solides de l'approximation du gradient généralisé GGA PBEsol. Cette fonctionnelle (PBEsol) maintient la forme de la PBE, modifie le paramètre μ pour l'échange et le paramètre β en corrélation de manière à conserver de nombreuses conditions exactes satisfaites par la PBE, atteignant une grande précision pour les paramètres de maille ainsi que pour le module de compression.

D'autre part la fonctionnelle de Tran et Blah a notée (TB-mBJ) qui est une version modifiée et améliorée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, qui a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés. Les paramètres induits dans le potentiel d'échange permettent d'atteindre des largeurs de bande avec une précision

comparable aux approches qui conduisent à des calculs très coûteux. Cela justifiera notre choix pour ces fonctionnelles, combinées pour obtenir des résultats meilleur que possible.

2.5 Méthode des ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW (Augmented Plane Wave) a été développée par Slater en 1937 [67]. Elle repose sur un principe où le potentiel est représenté sous une forme appelée «muffin-tin» et où ce potentiel est sphériquement symétrique. Dans cette méthode il faut prendre compte des considérations suivantes: près du noyau atomique, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, ils varient fortement ; par contre entre les atomes (région interstitielle), le potentiel et la fonction d'onde tnos lisses. Dans ce cas, le cristal est considéré comme un ensemble de régions atomiques sphériques séparées par des espaces vides et par suite différentes bases sont utilisées, une fonction radiale, solution de l'équation radiale de Schrödinger à l'intérieur de la sphère de rayon $R\alpha$ et des ondes planes dans la région interstitielle, voir figure (2.1).

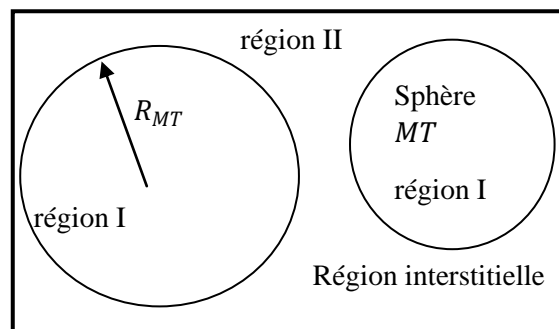


Figure 2.1 Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

- La première région décrit les sphères appelées les sphères « Muffin-tin » [68] qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon $R\alpha$ (les sites atomiques) dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.
- La seconde décrit la région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (voir la figure (2.1)), où le potentiel est lisse ou varie très lentement. Dans les quelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
- Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes φ_I et φ_S qui sont écrites sous la forme suivante :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_I(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \varphi_S(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.51)$$

Où Ω est le volume de la cellule, $\varphi(\vec{r})$ 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 régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (2.52)$$

$v(r)$ 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 [69] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (2.53)$$

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 (2.52) 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_l 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_l , 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 :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k + g|R_\alpha) y_{lm}^*(k + g) \quad (2-54)$$

Où J_l sont les fonctions sphériques de Bessel, provient de la surface des sphères Muffin-Tin. [70]

A partir de cet équation (2.54), les A_{lm} coefficients sont déterminées 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 (2.54) 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 [71] et par Andersen [72]

2.6 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [74, 75] Koelling et Arbman [74, 76] basé sur l'idée de Marcus.

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 et la fonction $u_l(r) y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (2.54)$$

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 [77].

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_i) B_{lm} \dot{u}_l(r, E_i)] y_{lm} & \text{pour } r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.55)$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation, B_{lm} sont les coefficients qui correspondent à la fonction $\dot{u}_l(r)$ 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 [71] où la fonction $u_l(r)$ peut être développée en fonction de dérivée $\dot{u}_l(r)$ et de l'énergie E_l :

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon_k^n - E_l) \frac{\partial u_l(r, E)}{\partial E} + O[(\varepsilon_k^n - E_l)^2] \quad (2.56)$$

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon_k^n - E_l) \dot{u}_l(E_l, r) + O[(\varepsilon_k^n - E_l)^2] \quad (2.57)$$

$O[(\varepsilon_k^n - E_l)^2]$: représente l'erreur quadratique énergétique

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(\varepsilon_k^n - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(\varepsilon_k^n - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur d' E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si u_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{u}_l sera différente de zéro.

2.7 Avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

On peut les résumer en quelques points

- ✓ Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✓ Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c.-à-d. suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales ;
- ✓ Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être variationnel.

Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

2.7.1 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [73]. 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 [78,79] et les métaux de transition [80].

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.

2.7.2 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [81] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ 0 & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.58)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un 'l' et un 'm' donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d'un traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

2.7.3 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [81] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW.

Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.59)$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ 0 & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.60)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l. En général, on décrit les orbitales

qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [83].

2.7.4 Le principe de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [84] 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 [74,84].

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 :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \sum_K V_k(r) e^{iKr} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.61)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_k(r) e^{iKr} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.62)$$

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.

2.8 Paramètres de Convergence

L'exactitude des calculs auto-cohérents dépendent normalement de la résolution de l'ensemble de base ψ_k de l'échantillonnage des points spéciaux \vec{k} dans la zone de Brillouin. Donc, il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K [86]. Dans cette méthode, il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés et assurer la convergence avec un temps de calcul minimal en effectuant des tests de convergence de l'énergie. Le premier paramètre est le produit ($R_{mt} \times K_{max}$, noté RK_{max}) entre le plus petit rayon

de muffin tin R_{mt} et le vecteur K_{max} représentant le plus grand vecteur des \vec{k}_n dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\varphi_I^{k_n} = \sum_{k_n}^{K_{max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} c_{k_n} e^{k_n \cdot r} \quad (2.63)$$

Avec $k_n = G_n + k$

Où G_n sont des vecteurs du réseau réciproque et \vec{k} est un vecteur d'onde défini dans la première zone de Brillouin.

Le choix particulier des rayons muffin-tin R_{mt} est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide, mais ce choix ne doit pas affecter la précision du calcul. En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera plus important en contrepartie le calcul sera plus précis[20]. Ces valeurs dépendent de la particularité de l'étude ainsi que de la nature atomique et la structure du système étudié. Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux \vec{k} utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale,...). Les équations de Kohn-Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux \vec{k} discrets dans la zone de Brillouin. Le choix des points \vec{k} doit être effectué soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde.

2.9 Propriétés structurelles

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurelles du matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, thermodynamiques...).

Pour déterminer l'énergie d'équilibre (E_0), son volume optimal (V_0) et les rapports c/a des composés CMTX pour les structures tétraogonales et éventuellement le rapport b/a (les structures orthorhombiques) qui nécessitent plus de traitement du moment où elles ont des paramètres libres à ajuster, nous avons suivi la procédure présentée dans la réf [73], c.-à-d. :

- Minimisation de l'énergie totale en fonction du volume tout en fixant les rapports c/a et b/a .

- Minimisation de l'énergie totale en fonction du rapport b/a tout en fixant le volume au volume obtenu dans la première étape et le rapport c/a avec les déterminations des paramètres internes (relaxation des positions) des atomes simultanément.
- Minimisation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a tout en fixant le volume au volume obtenu dans la première étape et le rapport b/a a sa valeur obtenue dans la deuxième étape avec la détermination des paramètres internes (relaxation des positions) des atomes simultanément
- Minimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour les rapports c/a et b/a obtenus précédemment.

La procédure commune dans la première étape et quatrième consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [22, 23] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left(\left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right) \quad (2.64)$$

Où E_0 , V_0 , B_0 et B'_0 sont respectivement l'énergie totale d'équilibre, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivé.

Dans la quatrième étape les paramètres structuraux à savoir le volume d'équilibre (V_0), les paramètres de maille (a, b et c), le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B'_0 sont déterminés. Notons que la procédure dans la deuxième et troisième étape consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du rapport b/a et c/a respectivement. Les résultats obtenus sont ajustés par des polynômes afin de déterminer le rapport correspondant a l'énergie minimale dans ces deux étapes.

2.10 Conclusion

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal.

Dans ce chapitre, Nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté surtout les points essentiels et relatifs à notre travail.

Bibliographie

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927), 457-484.
- [3] D.R. HARTREE. "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field". Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89–110.
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [5] J.C. Slater. « A simplification of the Hartree-Fock method ». Phys. Rev. 81, (1951) 385–390.
- [6] S. Cottenier, DFT and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction, K.U. Leuven (<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>), (2002).
- [7] X. Rocquefelte, Université de Nantes, Thèse (2001).
- [8] P.H OHENBERG,W. KOHN."Inhomogeneous Electron Gas".Phys. Rev. 136,(1964) B864-B870.
- [9] P.Hohenberg and W.Kohn Inhomogeneous Electron Gas Phys.Rev.B13684 (1994).
- [10] W.Kohn L.J. Sham, phys.Rev.140,B1133(1965).
- [11] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [12] M. Levy, Phys. Rev. A 26, 1200 (1982).
- [13] E. H. Lieb in Density Functional Methods in Physics, edited by R. M. Dreizler and J. da Providencia, (Plenum, New York, 1985).
- [14] W. KOHN, L.J. S HAM. "Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". Phys. Rev. 140, (1965) A1133–A1138.
- [15] L.H. T HOMAS. "The Calculations of Atomic Fields", Proc. Camb. Phil. Soc. 23, (1927) 542.
- [16] E. F ERMI. "Un Metodo Statistico per la Determinazione di Alcune Proprieta dell'Atomo". Rend. Accad. Lincei 6, (1927) 602.
- [17] R.O. J ONES, O. G UNNARSSON. "The density functional formalism, its applications and prospects", Rev. Mod. Phys. 61, (1989) 689–746.
- [18] W. Kohn et L.J. Sham. « Self-Consistent Equation including exchange and correlation effects », Phys. Rev. 140, (1965) 1133–1140.
- [19] L.J. Sham etW. Kohn. « One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas ». Phys. Rev. 145, (1966) 561–567.
- [20] Christofer J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry 2nd ed, Wiley (2004).
- [21] Tran, F., & Blaha, P. (2011). Implementation of screened hybrid functionals based on the Yukawa potential within the LAPW basis set. Physical Review B, 83(23), 235118.
- [22] D.M. C EPERLEY, B.J. A LDER. "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method". Phys. Rev. Lett., 45, (1980) 566–569.
- [23] S.J. VOSKO, L.W ILK, M. N USAIR. "Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations :A Critical Analysis". Can. J. Phys. 58,(1980)1200-1211.
- [24] J.P. P ERDEW, Y. WANG. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy". Phys. Rev. B 45, (1992) 13244–13249.

- [25] J.C. Slater, Quantum Theory of Matter, 2nd edition. McGraw-Hill. (1964).
- [26] E. Wigner, Phys. Rev. 46, (1934) 1002.
- [27] L. Hedin, et B. I. Lundqvist, J. Phys. C : Solid St. Phys. 4, (1971) 2064.
- [28] U. Von Barth et L. Hedin, J Phys. C 5, (1972) 1629.
- [29] S.H. Vosko, et L. Wilk, Phys. Rev. B 22, (1980) 3812.
- [30] J.P. Perdew, A. Zunger. "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems". Phys. Rev. B 45, (1981) 5048–5079.
- [31] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [32] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [33] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140. A1133 (1965).
- [34] J.P. Perdew, S. Kurth, J. Zupan, and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82. 2544 (1999).
- [35] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B. 45. 13244 (1992).
- [36] J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quantum Chem. 57. 309 (1996).
- [37] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100. 136406 (2008).
- [38] A. D. Becke The Journal of Chemical Physics, 84. 4524 (1986).
- [39] C. Bowen, G. Sugiyama et B. J. Alder. Physical Review B. 50. 14838 (1994).
- [40] S. Moroni, D. M. Ceperley et G. Senatore. Physical Review Letters. 75. 689 (1995).
- [41] E. H. Lieb et S. International Journal of Quantum Chemistry. 19. 439 (1981).
- [42] J. P. Perdew, L. A. Constantin, E. Sagvolden, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. 97. 223002 (2006).
- [43] M. Ropo, K. Kokko, and L. Vitos, Phys. Rev. B. 77. 195445 (2008).
- [44] L. Vitos, B. Johansson, J. Kollár, and H. L. Skriver, Phys. Rev. B. 62. 10046 (2000).
- [45] R. Armiento and A. E. Mattsson, Phys. Rev. B. 72. 085108 (2005).
- [46] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102. 226401 (2009).
- [47] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. 99. 246403 (2007).
- [48] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124. 221101 (2006).
- [49] A. D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A 39, 3761 (1989).
- [50] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B. 83. 195134 (2011).
- [51] M. A. L. Marques, J. Vidal, M. J. T. Oliveira, L. Reining, and S. Botti, Phys. Rev. B 83, 035119 (2011).
- [52] W. Al-Sawai, H. Lin, R. S. Markiewicz, L. A. Wray, Y. Xia, S.-Y. Xu, M. Z. Hasan, and A. Bansil, Phys. Rev. B 82, 125208 (2010).
- [53] W. Feng, D. Xiao, Y. Zhang, and Y. Yao, Phys. Rev. B 82. 235121 (2010).
- [54] W. Feng, D. Xiao, J. Ding, and Y. Yao, Phys. Rev. Lett. 106. 016402 (2011).
- [55] S.-D. Guo and B.-G. Liu, Europhys. Lett. 93. 47006 (2011).
- [56] D. J. Singh, Phys. Rev. B. 82. 155145 (2010).
- [57] D. J. Singh, S. S. A. Seo, and H. N. Lee, Phys. Rev. B. 82. 180103(R) (2010).
- [58] D. J. Singh, Phys. Rev. B 82. 205102 (2010).
- [59] Y.-S. Kim, M. Marsman, G. Kresse, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B. 82, 205212 (2010).
- [60] A. F. Lima, S. A. S. Farias, and M. V. Lalic, J. Appl. Phys. 110. 083705 (2011).
- [61] S.-D. Guo and B.-G. Liu, J. Appl. Phys. 110. 073525 (2011).
- [62] P. V. Smith, M. Hermanowicz, G. A. Shah, and M. W. Radny, Comput. Mater. Sci. 52.37 (2012).

- [63] H. Dixit, N. Tandon, S. Cottenier, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens, V. Van Speybroeck, and M. Waroquier, *New J. Phys.* 13. 063002(2011).
- [64] M. César, Y. Ke, W. Ji, H. Guo, and Z. Mi, *Appl. Phys. Lett.* 98. 202107 (2011).
- [65] N. Yedukondalu, K. R. Babu, C. Bheemalingam, D. J. Singh, G. Vaitheeswaran, and V. Kanchana, *Phys. Rev. B.* 83, 165117 (2011).
- [66] A. Ghafari, A. Boochani, C. Janowitz, and R. Manzke, *Phys. Rev. B.* 84. 125205 (2011).
- [67] David Koller, Fabien Tran, and Peter Blaha, *Phys. Rev. B* 85. 155109 (2012).
- [68] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [69] J.S Slater Wave function in a peridodicpotential, *phy.Rev.*51:846-851.(1937).
- [70] Adrain P. Sutton, *electronic Structure of Materials*, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [71] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction*, (2004).
- [72] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5,2041 (1975).
- [73] O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", *Phys. Rev. B* 12: 3060, 1975.
- [74] S.Blugel et G.Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method" (John von Neumann Institute for Computing, 2006)
- [75] O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", *Phys. Rev. B* 12: 3060, 1975.
- [76] D. D. Koelling et G. O. Arbman, "Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper", *J. Phys. F (Metal Phys.)* 5 : 2041, 1975.
- [77] J.M. Thijssen, *Delft University of Technology, Computational Physics*, Cambridge University press (1999).
- [78] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [79] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [80] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [81] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43,6388 (1991).
- [82] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [83] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, 195134 (2001).
- [84] P. Hohenberg and W. Kohn, " Inhomogeneous electron gas ", *Phys. Rev.*B136 : 864, 1964
- [85] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [86] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, ViennaUniversity of Technology, Vienna, Austria, (2001). (ISBN3-9501031- 1-2).

CHAPITRE 3

COMPOSÉS DE HEUSLER

3.1 Introduction

En 1903, Friedrich Heusler a découvert le premier composé de Heusler, Cu_2MnAl , qui était de nature ferromagnétique, même si aucun de ses constituants élémentaires n'est magnétique. Cette classe remarquable de matériaux comprend plus de 1500 composés. En raison de leurs propriétés prometteuses, ils ont suscité un grand intérêt pour des applications potentielles en spintronique et dans le domaine de l'énergie durable, comme les cellules solaires ou les dispositifs thermoélectriques. La famille Heusler est classée en deux groupes principaux : les composés full-Heusler et les demi ou semi-Heusler. Les full-Heusler sont des composés métalliques formulés sous la forme X_2YZ , où X et Y sont généralement des métaux de transition et Z un métalloïde ou un métal à faible point de fusion par rapport à X et Y.

3.2 Généralités sur les Heusler

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus intéressants peut être remontée à l'année 1903, année durant laquelle Fritz Heusler découvrit qu'un alliage de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [6,7], le magnétisme avéré de cet alliage est en grande partie lié sa structure cristalline, en effet c'est l'arrangement des atomes entre eux qui engendre le ferromagnétisme de ce matériau. C'est en 1963, qu'il a été démontré que c'est principalement la contribution de l'atome Mn qui est dominante au moment magnétique de spin dans les alliages Cu_2MnSb [8] , ceci a été à l'origine d'une longue lignée de matériaux dits « Heusler » en référence au premier découvreur de ce type de matériau et qui présentent un grand intérêt pour leurs applications potentielles dans différents domaines comme les alliages à mémoire de forme, la spintronique et de par l'existence de divers phénomènes magnétiques ils peuvent être utilisés dans des dispositifs magnéto-électroniques. Ils sont également utilisés dans la magnétorésistance à tunnel (TMR), les capteurs magnétiques ou dans les semi-conducteurs sous différentes applications.

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques. La figure 3.1 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

X₂YZ Heusler compounds

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|
| H 2.20 | | | | | | | | | | | | | | | | | He | |
| Li 0.98 | Be 1.57 | | | | | | | | | | | B 2.04 | C 2.55 | N 3.04 | O 3.44 | F 3.98 | Ne | |
| Na 0.93 | Mg 1.31 | | | | | | | | | | | Al 1.61 | Si 1.90 | P 2.19 | S 2.58 | Cl 3.16 | Ar | |
| K 0.82 | Ca 1.00 | Sc 1.36 | Ti 1.54 | V 1.63 | Cr 1.66 | Mn 1.55 | Fe 1.83 | Co 1.88 | Ni 1.91 | Cu 1.90 | Zn 1.65 | Ga 1.81 | Ge 2.01 | As 2.18 | Se 2.55 | Br 2.96 | Kr 3.00 | |
| Rb 0.82 | Sr 0.95 | Y 1.22 | Zr 1.33 | Nb 1.60 | Mo 2.16 | Tc 1.90 | Ru 2.20 | Rh 2.28 | Pd 2.20 | Ag 1.93 | Cd 1.69 | In 1.78 | Sn 1.96 | Sb 2.05 | Te 2.10 | I 2.66 | Xe 2.60 | |
| Cs 0.79 | Ba 0.89 | Hf 1.30 | Ta 1.50 | W 1.70 | Re 1.90 | Os 2.20 | Ir 2.20 | Pt 2.20 | Au 2.40 | Hg 1.90 | Tl 1.80 | Pb 1.80 | Bi 1.90 | Po 2.00 | At 2.20 | Rn | | |
| Fr 0.70 | Ra 0.90 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | La 1.10 | Ce 1.12 | Pr 1.13 | Nd 1.14 | Pm 1.13 | Sm 1.17 | Eu 1.20 | Gd 1.10 | Tb 1.10 | Dy 1.22 | Ho 1.23 | Er 1.24 | Tm 1.25 | Yb 1.10 | Lu 1.27 | | |
| | | Ac 1.10 | Th 1.30 | Pa 1.50 | U 1.70 | Np 1.30 | Pu 1.28 | Am 1.13 | Cm 1.28 | Bk 1.30 | Cf 1.30 | Es 1.30 | Fm 1.30 | Md 1.30 | No 1.30 | Lr 1.30 | | |

Figure 3.1 : Tableau périodique formant les composés Heusler

3.3 Structure cristalline

Selon leur composition chimique, les alliages Heusler peuvent être regroupés en deux grandes familles : les Full-Heuslers avec la stoechiométrie 2:1:1 et une composition de type X₂YZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V dans le tableau périodique (figure3.2), cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. D’habitude l’élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l’élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à la fin.

Quand à la seconde famille des heusler, elle est dénommée : Half-Heuslers et qui a pour formule chimique générale XYZ et de stoechiométrie 1:1:1. La figure 3.2 Tableau périodique formant les composés semi -Heusler

XYZ Alliages Semi-Heusler

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 H 2.20 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 3 Li 0.98 | 4 Be 1.57 | | | | | | | | | | | 5 B 2.04 | 6 C 2.55 | 7 N 3.04 | 8 O 3.44 | 9 F 3.98 | 10 Ne |
| 11 Na 0.93 | 12 Mg 1.31 | | | | | | | | | | | 13 Al 1.61 | 14 Si 1.90 | 15 P 2.19 | 16 S 2.58 | 17 Cl 3.16 | 18 Ar |
| 19 K 0.82 | 20 Ca 1.00 | 21 Sc 1.36 | 22 Ti 1.54 | 23 V 1.63 | 24 Cr 1.66 | 25 Mn 1.55 | 26 Fe 1.83 | 27 Co 1.88 | 28 Ni 1.91 | 29 Cu 1.90 | 30 Zn 1.65 | 31 Ga 1.81 | 32 Ge 2.01 | 33 As 2.18 | 34 Se 2.55 | 35 Br 2.96 | 36 Kr 3.00 |
| 37 Rb 0.82 | 38 Sr 0.95 | 39 Y 1.22 | 40 Zr 1.33 | 41 Nb 1.60 | 42 Mo 2.16 | 43 Tc 1.90 | 44 Ru 2.20 | 45 Rh 2.28 | 46 Pd 2.20 | 47 Ag 1.93 | 48 Cd 1.69 | 49 In 1.78 | 50 Sn 1.96 | 51 Sb 2.05 | 52 Te 2.10 | 53 I 2.66 | 54 Xe 2.60 |
| 55 Cs 0.79 | 56 Ba 0.89 | 57-71 LANTHA- NIDE | 72 Hf 1.30 | 73 Ta 1.50 | 74 W 1.70 | 75 Re 1.90 | 76 Os 2.20 | 77 Ir 2.20 | 78 Pt 2.20 | 79 Au 2.40 | 80 Hg 1.90 | 81 Tl 1.80 | 82 Pb 1.80 | 83 Bi 1.90 | 84 Po 2.00 | 85 At 2.20 | 86 Rn |
| 87 Fr 0.70 | 88 Ra 0.90 | 89-103 ACTI- NIDE | | | | | | | | | | | | | | | |

Figure 3.2 : Tableau périodique des éléments. Les composés FeVAs et FeVP sont formés par la combinaison des différents éléments selon le schéma des couleurs [17].

Les composés Full-Heusler cristallisent dans la structure $L21$ qui correspondant au groupe d'espace $Fm3m$ (groupe spatial n° 225) avec Cu_2MnAl comme modèle [9,10]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4) alors que les atomes Y et Z sont situés à 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) respectivement. En plus de la structure décrite ci-dessus, il existe un autre type structure qu'on dénomme structure Heusler inverse, elle est observée si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), mais elle peut être aussi observées dans les alliages des métaux de transition de différentes périodes [11]. De même on peut distinguer entre les alliages Heusler inverses et les alliages Heusler directs par la formule $(XY)X'Z$. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux avec $Z(Y) > Z(X)$ comme illustré dans la figure 3.3. Un exemple qui a été montré est le Mn_2CoSn ou $(MnCo)MnSn$ [12,13].

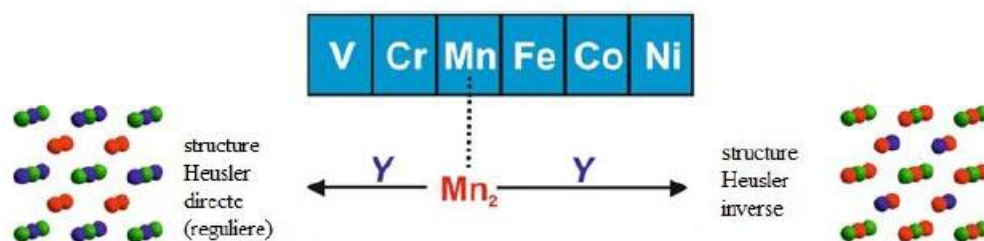


Figure 3.3 : Structures (régulière et inverse) des alliages Full-Heusler

La maille cristalline des composés Half-Heusler est formée par trois mailles cfc interpénétrées. Ce type de structure est déduit de la structure Full-Heusler $L21$ en laissant un des sites X vacant. Elle se cristallise dans une structure cubique non-centro symétrique (groupe spatial $F43m$, $(C1b)$ numéro 216). Les sites de Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4) sont occupés par les atomes X, Y et Z respectivement. Cette structure admet trois possibilités d'arrangements atomiques non équivalents résumés dans le Tableau 3.1

Tableau 3.1 : Les phases structurales des demi Heusler

| | 4a | 4b | 4c |
|-----------------|----|----|----|
| I(α) | X | Y | Z |
| II(β) | Y | Z | X |
| III(γ) | Z | X | Y |

Un schéma des mailles d'un Full-Heusler et d'un Half-Heusler sont montrées sur la figure 3.4.

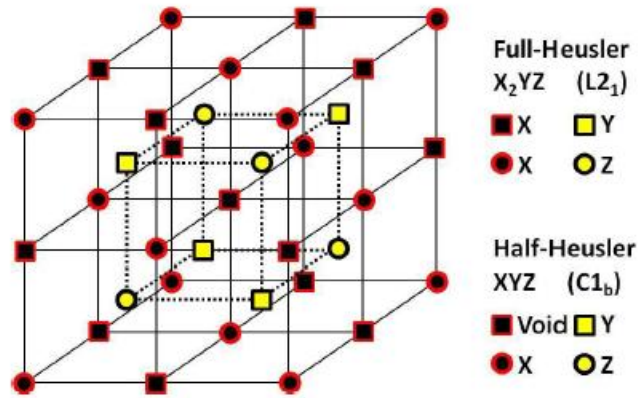


Figure 3.4 : La maille élémentaire de la structure Heusler

3.4 Caractéristiques et applications des Heuslers :

Ces dernières décennies, les alliages Heusler présentent un grand intérêt pour différentes applications et qui peut s'expliquer par leurs différentes propriétés et qui sont bien adaptées aux dispositifs spintroniques. L'une des propriétés qui a contribué à ce intérêt croissant pour ces alliages est leur caractère semi-métallique. En 2002, Galanakis et al. [14,15] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère intrinsèque les met en valeur comme des matériaux prometteurs pour l'industrie des dispositifs spintroniques. Ces dispositifs exploitent les propriétés de magnétorésistance géante pour des assemblages spécifiques de ces matériaux, entre autre celle que l'on appelle une vanne de spin et qui est très utilisée industriellement. C'est ce qui permet aux têtes de lecture des disques durs actuels d'être aussi performantes. Dans ce cas le courant est porté par deux canaux : un canal pour des électrons de spin up et l'autre canal pour ceux de spin down, pour un conducteur classique ces canaux sont semblables mais dans un matériau ferromagnétique au contraire, il y a une nette différence entre les deux, dépendant de la densité d'état au niveau de Fermi. Ainsi, dans le cas, où le matériau est un semi-métal, la conduction n'est assurée que par un seul canal, l'autre étant isolant.

3.5 Composés Half-Heusler

Au sein de la structure half-Heusler, différents types de désordre atomique sont possible (tableau I.2). Un aperçu des types potentiels de désordre est présenté sur la figure 3.5. Une description détaillée de tous les arrangements atomiques possibles au sein de la structure de Heusler peut être trouvée dans la référence [36].

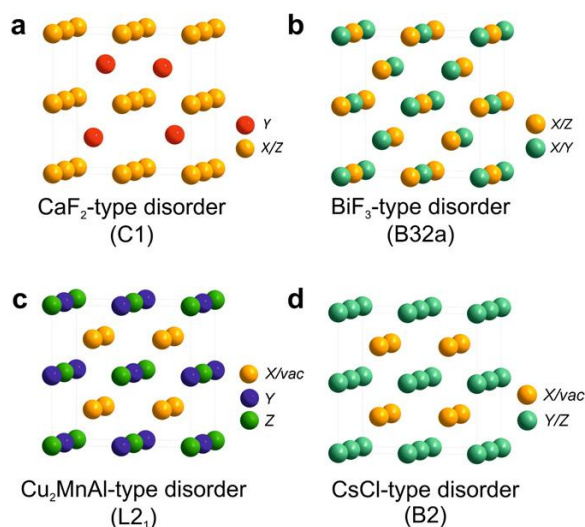


Figure 3.5 : Aperçu des types de désordre les plus importants survenant dans la structure de Half-Heusler [3]. : (a) désordre de type CaF₂, (b) désordre de type NaTi, (c) désordre de type Cu₂MnAl, (d) désordre de type CsCl

Une combinaison d'atomes sur les positions Wyckoff 4a et 4b conduit à une structure de type Ca₂F (C1, groupe spatial Fm3m, n°225). En revanche, les sites vacants peuvent devenir partiellement occupés, tandis qu'en même temps, des sites vides sont introduits dans les autres sous-réseaux. Ainsi, une occupation partielle des sites 4d accompagnée de vides sur les sites 4c aboutit à une structure de type Cu₂MnAl (L2, espace de groupe Fm3m, no 225), et un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b conduit à un désordre de type CsC (B2, Pm3m, n°221). En revanche, si le site du réseau vacant est partiellement occupé par des atomes du site 4b accompagné d'un mélange des positions 4a et 4c, on obtient une structure de type NaTi (B32a, Fd3m, n°227). Enfin, une distribution complètement aléatoire de trois atomes sur les quatre positions possibles donne lieu à un désordre de type tungstène (W, Im3m, n°229). Le tableau 3.2 résume les différents types de structures et les différentes notations selon la base de données sur les structures cristallines inorganiques (ICSD), la Strukturberichte (SB), la base de données Pearson, ainsi que le groupe spatial.

Tableau 3.2: Occupation de site et formule générale pour les composés half-Heusler ordonnés différemment. Les notations selon la base de données sur les structures cristallines inorganiques (ICSD), la Strukturberichte (SB), la base de données Pearson, ainsi que le groupe d'espace sont indiqués. Wyckoff position 4d (3/4, 3/4, 3/4) désigne le deuxième site du réseau tétraédrique.

| Site occupé | formule Générale | Structure type ICSD | SB | Pearson | Space group |
|---------------|-------------------|----------------------|------|---------|-----------------|
| 4a, 4b, 4c | XYZ | LiAlSi (MgAgAs) | C1b | cF16 | F-43m (No. 216) |
| 4a=4b, 4c | XZ ₂ | CaF ₂ | C1 | cF12 | Fm3m (No. 225) |
| 4a, 4b, 4c=4d | X ₂ YZ | Cu ₂ MnAl | L21 | cF16 | Fm3 m (No. 225) |
| 4a=4b, 4c=4d | XZ | CsCl | B2 | cP2 | Pm 3m (No. 221) |
| 4a=4c, 4b=4d | YZ | NaTi | B32a | cF16 | Fd3 m (No. 227) |
| 4a =4b=4c=4d | X | W | A2 | cI2 | Im3m (No. 229) |

3.5.1 Cristaux électroniques

Dans la phase de demi-Heusler, le nombre réduit de coordination des sites atomiques M et X, dû à la vacance d'un des sous-réseaux M_{\sim} , a des conséquences importantes sur les structures électroniques et les propriétés mesurées. La présence de sites de liaison à coordination tétraédrique réduit le chevauchement entre les fonctions d'onde d ainsi que celui entre les fonctions d'onde d et sp, ce qui donne lieu à des bandes plus étroites dans les spectres d'énergie. Ces configurations de liaison ont des implications sur la stabilité de phase ainsi que sur l'apparition de bandes interdites et d'états magnétiques inhabituels. Le penchant pour la covalence est évident du fait que la plupart des phases de demi-Heusler se trouvent dans une gamme restreinte de nombre d'électrons de valence (CEV), qui est centrée sur 8 ou 18 électrons par unité de formule. Au début des années 1980, un groupe de composés de demi-Heusler, notamment NiMnSb et PtMnSb, a attiré l'attention pour les propriétés particulières de la structure électronique qu'ils présentent [52]. Ces composés, maintenant largement connus sous le nom de ferromagnétiques semi-métalliques, sont caractérisés par l'apparition d'une bande de spin-up métallique et d'une bande de spin-down discontinue à l'intérieur de laquelle se trouve le niveau de Fermi [53]. Le comportement semi-métallique est dû à la forte séparation magnétique des bandes d'énergie.

Il y a dix ans, on a découvert qu'un groupe de composés de demi-Heusler de formule MNiSn (M--Ti, Zr, Hf) présentait un comportement semi-conducteur dans les mesures électriques et optiques [1]. Une bande interdite de l'ordre de 0,1-0,2 eV a été mesurée dans ces alliages. Pour MNiSn [54, 55] ainsi que pour d'autres composés de demi-Heusler [55,56], les rôles importants de l'hybridation pd et de l'interaction dd dans la formation de la bande interdite ont été montrés dans les calculs de structure de bande. En fait, un gap semi-conducteur est obtenu dans la densité d'états (DOS) de tous les systèmes étudiés, et le caractère semi-conducteur ou métallique du composé est déterminé par la position du niveau de Fermi E_v par rapport au gap [55]. Pour les alliages avec une VEC de 18, E_v se trouve au sommet de la bande de valence la plus occupée. Lorsque la CVE diminue ou augmente, E_v tombe en dessous du sommet de la bande de valence la plus occupée ou s'élève au-dessus du bas de la bande de conduction la plus basse, ce qui donne un état métallique de type p ou de type n, respectivement. En outre, des états polarisés en spin dans plusieurs phases métalliques sont également observés dans les calculs [55; 56].

Les différents scénarios d'états électroniques mentionnés peuvent être observés dans les spectres DOS publiés dans les articles référencés précédemment

3.5.2 Structure électronique et cristalline

Afin de comprendre les propriétés de ces matériaux, il est nécessaire de connaître la structure cristalline et la position des atomes. Les composés de demi-Heusler sont des composés intermétalliques de formule générale XYZ comme pour les matériaux Heusler, X et Y sont des métaux de transition (dans certains cas, X peut également être un élément des terres rares) et Z est un élément du groupe principal. La structure est analogue à celle du MgAgAs (groupe spatial 216, F43m). Comme présenté sur la figure 3.6, elle est constituée de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées, trois étant remplis avec les positions de Wyckoff suivantes : l'atome Z est situé à $(0, 0, 0)$, l'atome Y à $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, et l'atome X à $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

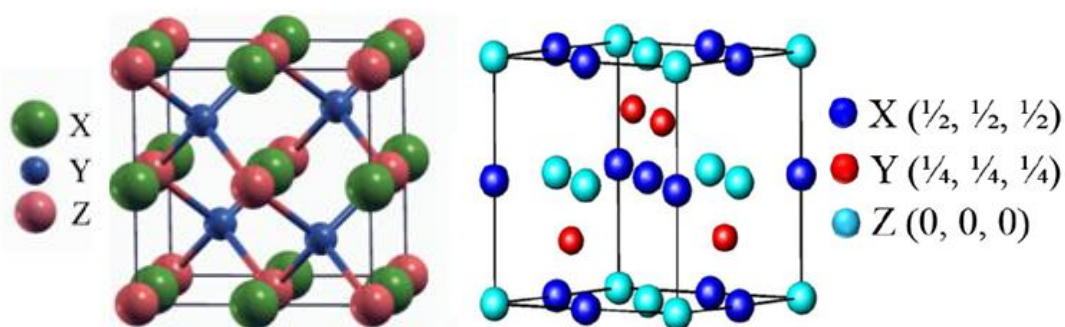


Figure 3.6 : Structure de demi-Heusler

Les matériaux de demi-Heusler pour la thermoélectricité présentent un comportement semi-conducteur, le plus souvent avec un caractère de compte d'électrons de valence (VEC) de 18. Néanmoins, certains composés de demi-Heusler, comme le TiFeSb, ont un (VEC) de 17, ou de 19, comme le VCoSb, ce qui ne change pas les bonnes propriétés électroniques du matériau. Il a été déterminé par des calculs de densité d'états et des expériences que les demi-Heusler possèdent une bande interdite dans la gamme de 0 à 1,1 eV, proche du niveau d'énergie de Fermi. La structure de composition du MNiSn ($M = \text{Hf, Ti, Zr}$) présente une bande interdite étroite de 0,1 à 0,2 eV. La bande interdite étroite de Half-Heusler fournit généralement un coefficient Seebeck assez élevé et une bonne conductivité électronique, conduisant à un facteur de puissance élevé.

De plus, il existe une grande substituabilité des trois sites du réseau de la structure de demi-Heusler (X, Y et Z). Ainsi, il est possible de doper un composé de demi-Heusler sur les trois sites atomiques, ce qui permet d'accorder les propriétés électroniques, de modifier la concentration de porteurs de charge et d'introduire un désordre pour diminuer la conductivité thermique du matériau.

3.5.3 Synthèse des matériaux de demi-Heusler

Les composés demi-Heusler contiennent des éléments à haut point de fusion, pondérés dans la stoechiométrie souhaitée, tels que Hf (2233 °C), Zr (1855 °C), Ti (1668 °C), Ni (1455 °C) et Co (1495°C), ainsi que des éléments à plus bas point de fusion tels que Sn (232 °C) et Sb (631°C).

3.5.3.1 Synthèse des poudres par des techniques de fusion.

Les méthodes d'alliage à haute température sont couramment utilisées. La plus largement appliquée est la fusion des matières premières par fusion à l'arc dans une atmosphère d'Argon. D'autres techniques de fusion utilisées dans la littérature pour synthétiser des demi-Heusler sont : la fusion par induction par lévitation ou dans un creuset, le filage de la matière fondue et la fusion par zone flottante optique. Souvent, dans les cas de la fusion à l'arc et de la fusion par induction, les lingots fondus sont retournés et refondus au moins trois fois pour assurer une bonne homogénéisation de la composition de l'alliage. Cependant, avec ces techniques de fusion à haute température, il est important de noter que pour les éléments ayant une pression de vapeur élevée, comme le Sb, la vaporisation peut être un problème. Par conséquent, une méthode typique pour compenser l'évaporation du Sb consiste à ajouter 5 % en poids supplémentaires de cet élément dans le mélange de départ de cet élément. Des phases d'impuretés peuvent être observées après le processus de fusion. C'est pourquoi, un recuit du lingot est souvent effectué par la suite. Pour cela, les échantillons sont généralement scellés sous vide dans des ampoules de quartz et recuits autour de 900°C pendant 3 à 7 jours, suivis d'une étape de trempe. Ensuite, habituellement, qu'ils soient trempés ou non, les lingots sont réduits en poudre par broyage à billes. Cependant, dans le cadre d'une application industrielle, ce type de processus global peut prendre beaucoup de temps.

3.5.3.2 Synthèse de poudres par réaction à l'état solide.

Une autre approche pour éviter la perte de matériau pendant la fabrication consiste à utiliser des réactions à l'état solide. Pour les demi-Heuslers synthétisés par cette voie, les matériaux de départ sont de préférence des poudres afin de faciliter le processus d'alliage. La première technique de réaction à l'état solide utilisée consistait à encapsuler les poudres mélangées d'éléments bruts dans un tube de silice ou de quartz et à le chauffer jusqu'à environ 900°C. Cependant, en raison de cette basse température, l'étape d'alliage prend du temps et peut prendre jusqu'à deux semaines pour être achevée. Tout récemment, le chauffage par micro-ondes est apparu comme une méthode efficace en termes d'énergie et de temps pour la synthèse de demi-Heusler à l'état solide. De plus, bien que l'on ait d'abord pensé que l'alliage mécanique de demi-Heusler ne serait pas une réussite en raison de l'apport énergétique limité (compte tenu des

points de fusion élevés des éléments utilisés), la formulation $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$ ($0 < x < 1$) a été synthétisée avec succès par Soon-Chul, même si pour l'instant le ZT obtenu est assez faible (0,1 à 730 °C). Enfin, l'alliage mécanique semble être un bon candidat pour générer des poudres nanométriques de matériaux de demi-Heusler, mais étant potentiellement un processus difficile à mettre à l'échelle.

3.5.3.3 Frittage.

Enfin, la poudre collectée doit être compactée et frittée pour générer un échantillon massif. Afin de limiter la croissance des grains ou de préserver les caractéristiques nanométriques, la température et le temps passé à haute température doivent être aussi bas que possible. C'est pourquoi une méthode de frittage assistée par pression utilisant des taux de chauffage rapides doit être utilisée. Par conséquent, la plupart du temps, le frittage par plasma d'étincelles, le pressage à chaud et la consolidation par choc sont de préférence utilisés pour fritter les composés de demi-Heusler. Ensuite, les granulés frittés de demi-Heusler sont polis et découpés pour être incorporés dans un module thermoélectrique.

3.6 Moyens d'améliorer les propriétés thermoélectriques de Half-Heusler

Dans cette section, une étude rapide des moyens envisagés dans la littérature pour améliorer les propriétés thermoélectriques de Half-Heusler est présentée.

3.6.1 Réduction de la conductivité thermique

Le principal inconvénient des matériaux semi-Heusler est leur conductivité thermique élevée. Cela explique pourquoi la plupart des travaux d'optimisation de ces matériaux ont été motivés par la réduction de cette conductivité. Comme la conductivité thermique est liée à la conductivité électrique, une approche générale consiste à réduire la conductivité thermique du réseau via la diffusion effective des phonons.

3.6.2 Amélioration des propriétés électroniques

Les propriétés électroniques d'un matériau thermoélectrique sont liées à la mobilité et à la concentration des porteurs. C'est pourquoi une stratégie pour améliorer le ZT des matériaux semi-Heusler consiste à régler la concentration de porteurs, en incorporant des dopants dans le réseau cristallin élémentaire.

Cependant, lorsque la conductivité électrique augmente avec la concentration en porteurs, le coefficient Seebeck diminue. La valeur optimale de la concentration en porteurs a été calculée comme étant comprise entre 10¹⁹ et 10²¹ porteurs par cm³. En effet, le dopage électronique de

petites quantités de métaux de transition dans le système demi-Heusler introduit des caractéristiques locales dans la DOS (densité d'états) à proximité ou à l'intérieur de la région de bande interdite. Dans le cas des matériaux demi-Heusler, les trois positions de la structure cristalline cubique à faces centrées XYZ peuvent être dopées. Le site X peut être efficacement dopé avec Ce, La, Nb, Ta et V (bien qu'il ait été démontré que l'alliage de Ti, Zr et Hf dans le site demi-Heusler X a un impact sur la concentration de porteurs⁵, il n'a pas d'impact sur le VEC ou le type majeur des transporteurs. Le site Y peut être dopé avec Ni, Co, Cr, Cu et Fe. Enfin, la conductivité électrique est réduite en dopant le site Z avec Sn, Sb, Ge, Pb ou Bi.

3.7 Matériaux utilisés

3.7.1 Fer

Le fer est l'élément chimique métallique de numéro atomique 26, de symbole Fe. Dans la classification périodique, il se place dans la première série de transition entre le manganèse et le cobalt.

C'est un métal qui, selon la température, se présente sous plusieurs formes allotropiques :

- Dans les conditions normales de pression et de température, c'est un solide cristallin de structure cubique centré (fer α ou ferrite).
- À partir de 912 °C, il devient cubique à faces centrées (fer γ ou austénite).
- Au-delà de 1 394 °C, il redevient cubique centré (fer δ).
- Il fond à 1 535 °C.
- Sa capacité calorifique est de 0, 5 kJ/kg/°C.



Figure 3.7 : Fragments purs (à plus de 99,97 %) de fer

3.7.2 Vanadium

Le vanadium est un élément chimique, de symbole V et de numéro atomique 23. Le vanadium est un métal blanc, brillant, mou et ductile. Il possède une bonne résistance à la corrosion par les composés alcalins, ainsi qu'aux acides chlorhydrique et sulfurique. Il s'oxyde rapidement à peu près 933 K. Le vanadium possède une bonne force structurelle ainsi qu'une faible section efficace d'interaction avec les neutrons de fission, ce qui le rend utile dans les

applications nucléaires. C'est un métal qui présente à la fois des caractéristiques acide et basique. La figure ci-dessous illustre le Vanadium.



Figure 3.8 : Vanadium (V)

3.7.3 Phosphore

Le phosphore est l'élément chimique de numéro atomique 15, de symbole P. C'est un membre du groupe des pnictogènes. Le corps simple phosphore se présente sous plusieurs formes de couleurs différentes : blanc-jaune, rouge et violet-noir. Très pur, le phosphore « blanc » est transparent ; plus généralement il est blanc ambré, légèrement malléable avec une faible odeur d'ail. Les formes rouge et noire peuvent se présenter en poudre ou cristallisées comme il est illustrée sur la figure ci-dessous



Figure 3.9 : Phosphore (P)

3.7.4 Arsenic.

L'arsenic est l'élément chimique de numéro atomique 33, noté par le symbole As. Le corps simple correspondant est un solide cristallin argenté. L'arsenic (du groupe V (pnictogènes que sont : N, P, As, l'Sb, Bi et Mc)) a des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux, comme l'antimoine dont il est proche. Il est généralement considéré comme un

métalloïde. C'est un élément hautement toxique, et un polluant réglementé depuis 2005 en Europe (par une directive de 2005)⁸. La figure ci-dessous représente l'arsenic



Figure 3.10 : Arsenic (As)

3.7.5 Antimoine

L'antimoine est un élément chimique semi-métallique de la famille des pnictogènes, de symbole Sb et de numéro atomique 51. D'aspect blanc argenté et cassant, il présente des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux. Il s'agit aussi d'un corps simple métalloïde polymorphe.

C'est un membre du groupe des pnictogènes. L'antimoine est, avec l'arsenic, un métalloïde du cinquième groupe principal du tableau périodique. Il s'agit d'un élément faiblement électropositif. L'électronégativité selon Pauling est de l'ordre de 1,9, alors que As avoisine 2.



Figure 3.11 : Un échantillon d'antimoine

3.8 Applications des composés half Heusler en Thermoélectricité

Les matériaux thermoélectriques (TE), peuvent convertir la chaleur en électricité ou être utilisés comme refroidisseurs Peltier à semi-conducteurs, ils ont récemment attiré beaucoup d'attention en raison de leur potentiel en tant que solution énergétique durable à l'échelle mondiale [42].

Ces dernières années, les composés Heusler ont suscité un grand intérêt scientifique en raison de leur application possible dans le domaine de la thermoélectricité. Les matériaux half-Heusler avec 18 électrons de valence présentent des propriétés semi-conductrices. Les calculs de la structure des bandes ont révélé des bandes étroites, conduisant à une masse effective élevée et une puissance thermique élevée [43]. Le grand avantage des composés Heusler est la possibilité de doper chacun des trois sous-réseaux cfc occupés individuellement afin d'optimiser les propriétés thermoélectriques. Par exemple, il est possible de modifier le nombre de porteurs de charge par dopage sur la position de l'élément Z, et d'introduire simultanément un désordre par dopage sur les positions des éléments X et Y, entraînant des fluctuations de masse, ce qui peut diminuer la conductivité thermique (κ). Les matériaux half-Heusler pour la thermoélectricité présentent un coefficient Seebeck S élevé jusqu'à 300 mVK^{-1} à température ambiante et une conductivité électrique élevée (~ 1000 à 10000 S.cm^{-1}) [43],[42]. Le seul inconvénient réside dans la conductivité thermique relativement élevée, qui peut atteindre $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Dans le cadre de l'amélioration de leurs propriétés thermoélectriques selon les références [43,44,45,46], de nombreux composés Half-Heusler ont été étudiés dans le passé. La Figure 3.12 donne un aperçu sur les matériaux les plus prometteurs: les composés à base de TiNiSn de type n ont été étudiés de manière plus intensive, mais récemment, de grands progrès ont également été réalisés pour les matériaux à base de TiCoSb de type p qui possèdent des valeurs élevées de ZT en raison de leur conductivité thermique κ encore élevé.

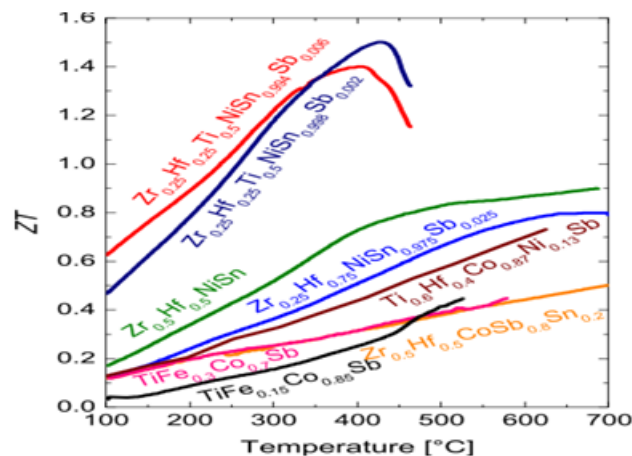


Figure 3.12: Etat de l'art de l'efficacité thermoélectrique des composés half-Heusler [47].

3.9 Composés Heusler dans les appareils pour applications spintroniques

La découverte de l'effet magnétorésistance géante (GMR) multicouches et sandwichs magnétiques en 1986 par P. Grünberg [48] et la référence [49] a révolutionné le domaine des technologies de l'information. Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont été honorés par le prix Nobel de physique en 2007. Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans le quotidien de tous les jours, sous forme de valves de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisés dans les disques durs magnétiques.

Dans une telle valve de spin, deux couches magnétiques formées en sandwich séparées par une couche métallique très mince non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans une direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, alors que cette résistance devient élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées d'une manière antiparallèle. Sur la Figure 3.13, un exemple d'un système multicouche (Fe-Cr-Fe) est illustré [49].

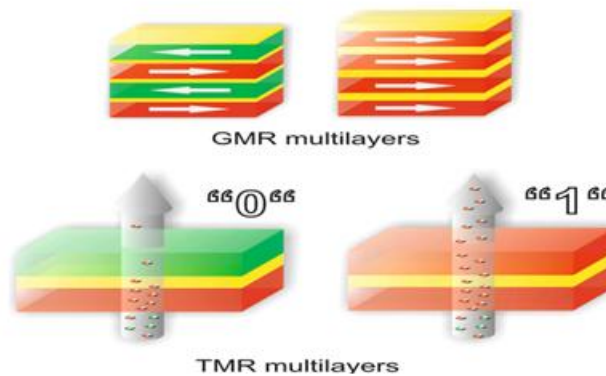


Figure 3.13: Illustration des dispositifs spintroniques de base en haut, [3].

L'application d'un champ magnétique, cause la diminution de la résistivité de ces multicouches. En fonction de l'épaisseur des couches de séparations (Cr), le couplage d'échange inter-couche de fer (Fe) passe d'un état ferromagnétique (parallèle) à un état antiferromagnétique (antiparallèle). Les mesures de la résistivité électrique montrent que l'échange antiferromagnétique conduit à une résistance élevée, qui peut être modifiée en appliquant des champs magnétiques externes intenses. La résistivité diminue lorsque la configuration de l'aimantation dans les couches voisines de Fe qui passe de l'état antiparallèle à l'état parallèle. Les spins d'électrons orientés des couches de Fe sont accélérés par un champ électrique appliqué, jusqu'à ce qu'ils rencontrent un centre de diffusion. Le rapport de magnétorésistance du système multicouche Fe-Cr-Fe atteint 79% à 4 K pour un champs faible, et 20% à la température ambiante pour les systèmes avec une couche de Cr de 9Å d'épaisseur [49].

Une tête de lecture ou un dispositif de détection magnétique, est constitué d'un matériau de film mince multicouche artificiel avec des métaux ferromagnétiques et non magnétiques alternés. En fait, IBM a introduit ces dispositifs en 1997 et leur marché est désormais d'un milliard de dollars par an [50]. Dans un dispositif GMR, le courant peut circuler soit perpendiculairement aux interfaces (CPP : courant perpendiculaire au plan), soit parallèlement aux interfaces (CIP : courant parallèle au plan).

3.10 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude bibliographique sur les composés de Heusler et demi-Heusler, leurs applications dans les domaines de la thermoélectricité et la spintronique, ainsi nous avons aussi fait une étude sur les matériaux utilisés dans nos composés de Half -Heusler tel que : le Fer, le Vanadium, l'arsenic, Le phosphore et l'antimoine.

Bibliographie

- [1] R. Kainuma et al., « Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation », *Nature*, vol. 439, no 7079, p. 957-960, févr. 2006, doi: 10.1038/nature04493.
- [2] V. Jung, G. H. Fecher, B. Balke, V. Ksenofontov, et C. Felser, « Electronic structure, magnetic properties and order–disorder phenomena in $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no 8, p. 084007, mars 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/8/084007.
- [3] T. Graf, C. Felser, et S. S. P. Parkin, « Simple rules for the understanding of Heusler compounds », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 39, no 1, p. 1-50.
- [4] Schuster HU et Al, *Naturforsch B*, no 31:1540e1, 1976.
- [5] Sebastian PJ et Al, *Solid State Sci*, no 8:560e6, 2006.
- [6] L. Ritchie et al., « Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co_2MnSi and NiMnSb », *Phys. Rev. B*, vol. 68, no 10, p. 104430, sept. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.104430.
- [7] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, et U. Mizutani, « Semiconductorlike Behavior of Electrical Resistivity in Heusler-type Compound », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, no 10, p. 1909-1912, sept. 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.79.1909.
- [8] Morcrette M et Al, *Electrochim Acta*, no 52:5339e45, 2007.
- [9] P. J. Webster et K. R. A. Ziebeck, « 1.5.5.4 Dynamics », in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2*, vol. 19c, H. P. J. Wijn, Éd. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1988, p. 149-149. doi: 10.1007/10353201_49.
- [10] Nowotny H et Al, *Metall Kund*, no 33:391-4, 1941.
- [11] P. Villars et L. D. Calvert, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 1991.
- [12] Heusler O, *Ann Phys*, no 19:155e201, 1934.
- [13] Bradley, A. J et Rodgers, J. W., « The Crystal Structure of the Heusler Alloys - NASA/ADS ». <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1934RSPSA.144..340B> (consulté le mai 27, 2021).
- [14] Spina L et Al, *Berlin C.Z Kristallogr*, no 218:740e6, 2003.
- [15] R. Juza et F. Hund, « Die Kristallstrukturen LiMgN , LiZnN , Li_3AlN_2 und Li_3GaN_2 », *Naturwissenschaften*, vol. 33, no 4, p. 121-122, août 1946, doi: 10.1007/BF00738267.
- [16] F. Kalarasse, B. Bennecer, et A. Mellouki, « Optical properties of the filled tetrahedral semiconductors LiMgX ($X = \text{N}, \text{P}$ and As) », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no 31, p. 7237-7247, 2006, doi: 10.1088/0953-8984/18/31/018.

- [17] R. Juza et F. Hund, « Die ternären Nitride LiMgN und LiZnN. 16. Mitteilung über Metallamide und Metallnitride », *Z. Für Anorg. Chem.*, vol. 257, no 1-3, p. 1-12, 1948, doi: <https://doi.org/10.1002/zaac.19482570101>.
- [18] A. Carlsson, *PhysRev B*, 1985.
- [19] S.-H. Wei et A. Zunger, « Electronic structure and phase stability of LiZnAs: A half ionic and half covalent tetrahedral semiconductor », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no 5, p. 528-531, févr. 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.56.528.
- [20] Nowontny H et Al, *MonatshChim*, no 91:877e87, 1960.
- [21] Martin JJ, *J PhysChemSolids*, no 33:1139e48, 1972.
- [22] D. Wood et A. Zunger, *Phys Rev B*, no 31:2570e3, 1985.
- [23] K. Kuriyama et K. Kushida, *Solid State Commun*, no 108:429e32, 1998.
- [24] R. Bacevicz et T. Ciscek, . *Appl Phys Lett*, no 52:1150e1, 1988.
- [25] Van Vechten JA, *Phys. Rev.*, no 117:1007e20, 1969.
- [26] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, et T. Gruhn, « I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 81, no 7, p. 075208, févr. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.075208.
- [27] T. Gruhn, « Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications », *Phys. Rev. B*, vol. 82, no 12, p. 125210, sept. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.125210.
- [28] A. Walsh et S.-H. Wei, « Theoretical study of stability and electronic structure of Li(Mg,Zn)N alloys: A candidate for solid state lighting », *Phys. Rev. B*, vol. 76, no 19, p. 195208, nov. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.195208.
- [29] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, et K. H. J. Buschow, « New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no 25, p. 2024-2027, juin 1983, doi: 10.1103/PhysRevLett.50.2024.
- [30] J. Pierre et Al, *J Alloy Compd*, no 262e263:101e7, 1997.
- [31] Jung D, Koo H.J, et Whangbo M.H, *J Mol Struct Theochem*, no 527:113e9, 2000.
- [32] A. Rehr et Al, *Chem Mater*, no 6:93, 1994.
- [33] J. Tobola et J. Pierre, *J Alloy Compd*, no 296:243e52, 2000.
- [34] Z.lin, présenté à E3S Web of Conferences 213,02016, 2020.
- [35] Skovsen I et Al, *Dalton Trans*, no 39:10154e9, 2010.
- [36] Bacon GE et Al, *J Phys F Met Phys*, no 1:524e32, 1971.

- [37] Heusler F et Starck W, Verh DPG, no 5:220e3, 1903.
- [38] Heusler F, Verh DPG, no 5:219, 1903.
- [39] Webster PJ., J Phys Chem Solids ; 32:1221e31, no 32:1221e31, 1971.
- [40] Brooks S et Williams JM, Phys. Stat Sol A, no 32:413, 1975.
- [41] Kubler J et Williams JM, Phys Rev B, no 28:1745e55, 1983.
- [42] M. Schwall et B. Balke, « Niobium substitution in Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn based Heusler compounds for high power factors », Appl. Phys. Lett., vol. 98, no 4, p. 042106, janv. 2011, doi: 10.1063/1.3548867.
- [43] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, et G. P. Meisner, « Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr, Hf) », Phys. Rev. B, vol. 59, no 13, p. 8615-8621, avr. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.8615.
- [44] W. Xie, Q. Jin, et X. Tang, « The preparation and thermoelectric properties of Ti_{0.5}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Co_{1-x}Ni_xSb half-Heusler compounds », J. Appl. Phys., vol. 103, p. 043711-043711, mars 2008, doi: 10.1063/1.2885113.
- [45] K. Mastronardi, D. Young, C.-C. Wang, P. Khalifah, R. J. Cava, et A. P. Ramirez, « Antimonides with the half-Heusler structure: New thermoelectric materials », Appl. Phys. Lett., vol. 74, no 10, p. 1415-1417, mars 1999, doi: 10.1063/1.123596.
- [46] X. Gonze et al., « Recent developments in the ABINIT software package », Comput. Phys. Commun., vol. 205, p. 106-131, août 2016, doi: 10.1016/j.cpc.2016.04.003.
- [47] « Topological insulators and thermoelectric materials - Müchler - 2013 - physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters - Wiley Online Library ». <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pssr.201206411> (consulté le nov. 14, 2021).
- [48] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, et H. Sowers, « Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers », Phys. Rev. Lett., vol. 57, no 19, p. 2442-2445, nov. 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.57.2442.
- [49] M. N. Baibich et al., « Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices », Phys. Rev. Lett., vol. 61, no 21, p. 2472-2475, nov. 1988, doi: 10.1103/PhysRevLett.61.2472.
- [50] P. Ball, « Meet the spin doctors ... », Nature, vol. 404, no 6781, Art. no 6781, avr. 2000, doi: 10.1038/35010132.
- [51] G. Müller, « Review: The Czochralski method - Where we are 90 years after Jan Czochralski's invention », Cryst. Res. Technol., vol. 42, p. 1150-1161, déc. 2007, doi: 10.1002/crat.200711001.
- [52] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen et al., "New class of materials: half-metallic ferromagnets," Physical review letters, vol. 50, no. 25, pp. 2024, 1983.

- [53] DE GROOT, R. A. et BUSCHOW, K. H. J. Recent developments in half-metallic magnetism. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1986, vol. 54, p. 1377-1380.
- [54] S. Ögüt, and K. M. Rabe, "Band gap and stability in the ternary intermetallic compounds NiSnM (M= Ti, Zr, Hf): A first-principles study," *Physical review B*, vol. 51, no. 16, pp. 10443, 1995
- [55] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk et al., "Crossover from semiconductor to magnetic metal in semi-Heusler phases as a function of valence electron concentration," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 10, no. 5, pp. 1013, 1998.
- [56] K. Kaczmarek, J. Pierre, J. Tobola et al., "Anderson localization of 3 d Mn states in semi-Heusler phases," *Physical review B*, vol. 60, no. 1, pp. 373, 1999.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSION

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 Half-Heusler FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$). La disponibilité de données théoriques antérieures 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 de la structure cristallographique et les propriétés structurales. Ensuite, les propriétés électroniques, types de liaisons qui les caractérisent et leur structure de bande seront présentées. Après nous décrirons les propriétés élastiques et thermoélectriques des composés Half-Heusler.

4.2 Détails de calcul :

Dans ce travail, les calculs de premiers principes sont effectués par la méthode ab-initio des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[1] implémenté dans le code WIEN2k[2].

Dans la méthode FP-LAPW[3], la cellule unitaire est divisé en deux régions : les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (sphères Muffin-tin) de rayon RMT et la région interstitielle située entre les sphères.

Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof[4]).

4.3 Méthodes de calcul

Les composés FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) Half-Heusler ont été étudiés en utilisant la théorie de la fonction de la densité (DFT)[5] avec la méthode de l'onde plane augmentée linéaire à potentiel complet (FP-LAPW) telle qu'elle est mise en œuvre dans le code WIEN2K. Les propriétés structurales et mécaniques des composés FeVAs et FeVP ont été étudiées en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE)[4]. En raison de sa bonne précision concernant la structure électronique, le récent potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ)[6] a été appliqué pour améliorer les calculs de la bande interdite et des propriétés de transport. Une valeur maximale de l pour la fonction d'onde à l'intérieur des sphères est choisie comme $l_{max} = 10$, mais elle reste constante à l'extérieur de la sphère. Le critère de convergence pour l'énergie totale est fixé à 10^{-5} Ry, tandis que la valeur de $R_{MT} \times K_{max}$ est choisie pour être 7. Pour les FeVAs, les rayons Muffin tin (R_{MT}) sont choisis pour être 2,18 u.a, 2,07 u.a., et 2,07 u.a pour les atomes de Fe, V et As, respectivement, tandis que pour les

FeVP, ils sont pris comme 2,12 u.a, 2,02 u.a, et 1,81 u.a pour les atomes de Fe, V, et P, respectivement. Les propriétés structurales, mécaniques et électroniques ont été étudiées en appliquant un réseau de $(14 \times 14 \times 14)$ dans la zone de Brillouin[7, 8] irréductible. Pour l'analyse des performances de transport, une grille très dense de $(43 \times 43 \times 43)$ k a été appliquée dans le code BoltzTrap[9].

4.4 Structure cristalline des composés FeVX (X = As, P)

Les composés FeVX (X = As, P) cristallisent dans une structure CFC avec le groupe d'espace F4-3m (216). Chaque composé ayant trois atomes et chaque atome à sa position wyckoff.

Pour le composé FeVAs les positions wyckoff pour chaque atome sont représenté dans le tableau ci- dessous :

Tableau 4.1 : Positions wyckoff des atomes du composé FeVAS

| Atome | Position wyckoff |
|-------|------------------|
| Fe | (0,25-0,25-0,25) |
| V | (0,50-0,50-0,50) |
| As | (0,00-0,00-0,00) |

Pour le composé FeVP les positions wyckoff pour chaque atome sont représenté dans le tableau ci- dessous :

Tableau 4.2 : Positions wyckoff des atomes du composé FeVP

| Atome | Position wyckoff |
|-------|------------------|
| Fe | (0,25-0,25-0,25) |
| V | (0,50-0,50-0,50) |
| P | (0,00-0,00-0,00) |

La représentation de la structure cristalline des composés FeVX (X = As, P) est schématisé dans les Figures 4.1 et 4.2

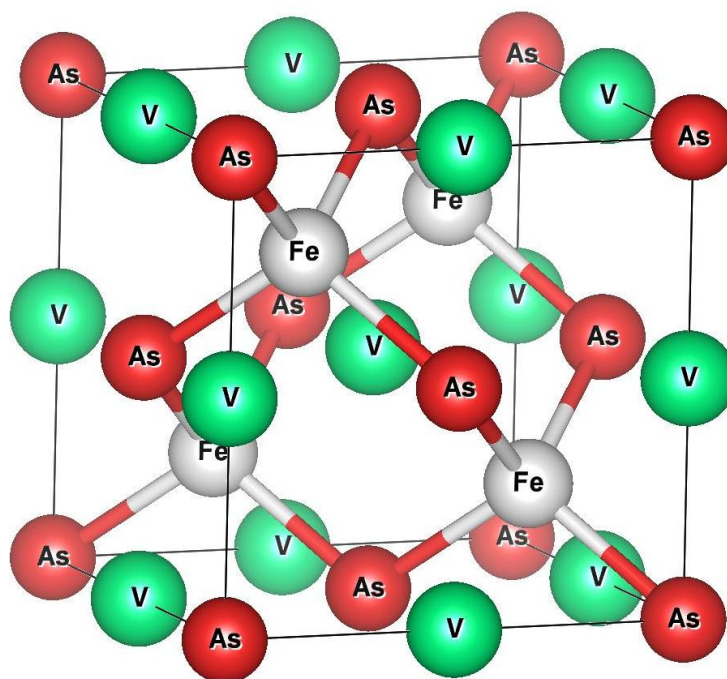


Figure 4.1 : Structure cristalline du composé FeVAs

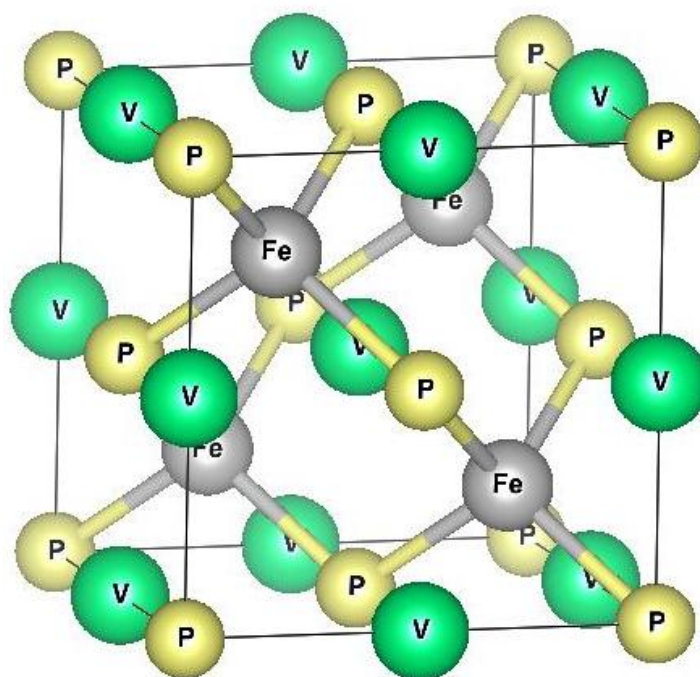


Figure 4.2 : Structure cristalline du composé FeVP

4.5 Propriétés structurelles :

Les propriétés structurelles de FeVX (X=As et P) telles que le paramètre de réseau optimisé le module de compressibilité (B) et ses dérivées de pression (B') ont été déterminées en utilisant l'équation d'état de Murnaghan[10] donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B V}{B'} \left[\frac{1}{B'-1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad (1.4)$$

Où :

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.

En calculant les énergies totales en fonction du volume. Les résultats pour les propriétés structurelles sont comparés aux données théoriques précédentes voir tableau 4.3. Les constantes de réseau optimisées pour FeVX avec X=As et P sont de 5,506 et 5,351 Å, respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec les rapports théoriques précédents pour les deux composés FeVAs et FeVP[11, 12]. Le résultat pour le module de masse B_0 et sa dérivée sous pression B'_0 est de 187.668 GPa et 5.264 pour FeVAs respectivement, et 219.739 GPa et 4.018 pour FeVP, respectivement.

Tableau 4.3 : Paramètres de réseau optimisés, modules de masse et leurs premières dérivées et bande interdite (Eg) dans la structure cubique des composés FeVX (X=As et P).

| Material | a_0 | a_{exp} | B | B' | Band gap E_g (eV) | Wyckoff positions |
|----------|--------------------|-----------|----------------------|-------------------|--------------------------------|-----------------------|
| FeVAs | 5.506 [*] | - | 187.743 [*] | 5.26 [*] | 0.78 [*] (GGA-TB-mbj) | Fe : 0.25, 0.25, 0.25 |
| | 5.49 ^a | | | | 0.34 [*] (GGA-PBE) | V : 0.5, 0.5, 0.5 |
| | 5.51 ^b | | | | 0.37 ^a (GGA-PBE) | As : 0, 0, 0 |
| | 5.49 ^c | | | | 0.38 ^b (GGA-PBE) | |
| FeVP | 5.351 [*] | - | 219.739 [*] | 4.01 [*] | 0.66 [*] (GGA-TB-mbj) | Fe : 0.25, 0.25, 0.25 |
| | 5.31 ^a | | | | 0.32 [*] (GGA-PBE) | V : 0.5, 0.5, 0.5 |
| | 5.34 ^b | | | | 0.32 ^a (GGA-PBE) | P : 0, 0, 0 |
| | 5.31 ^c | | | | 0.30 ^b (GGA-PBE) | |

*ce travail

a Ref [13]

b Ref. [11]

c Ref. [14]

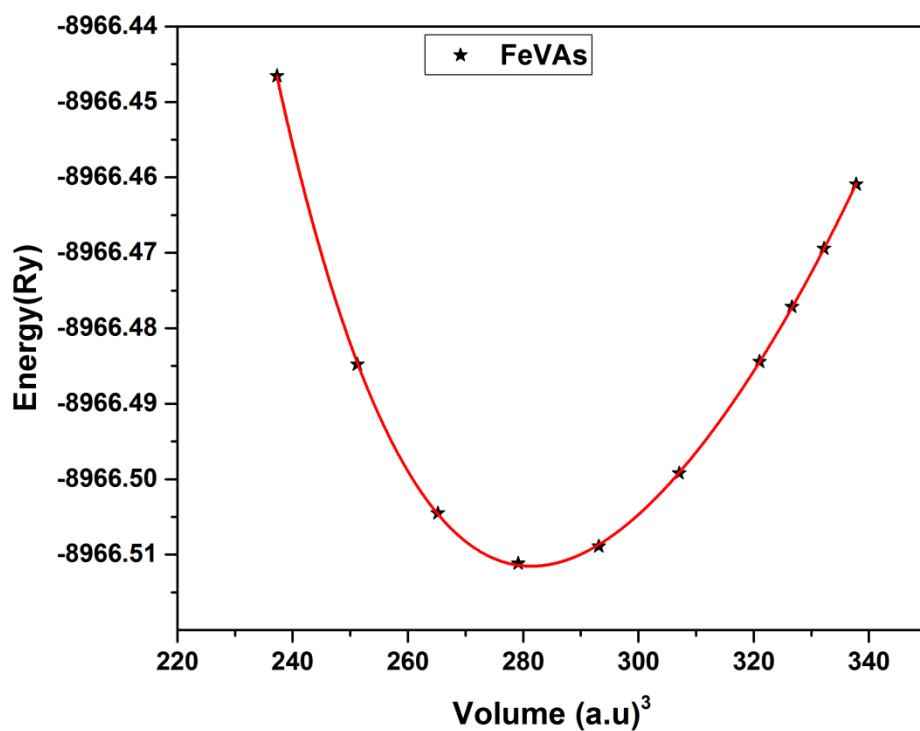


Figure 4.3 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure cubique de type LiAlSi du composé FeVAs

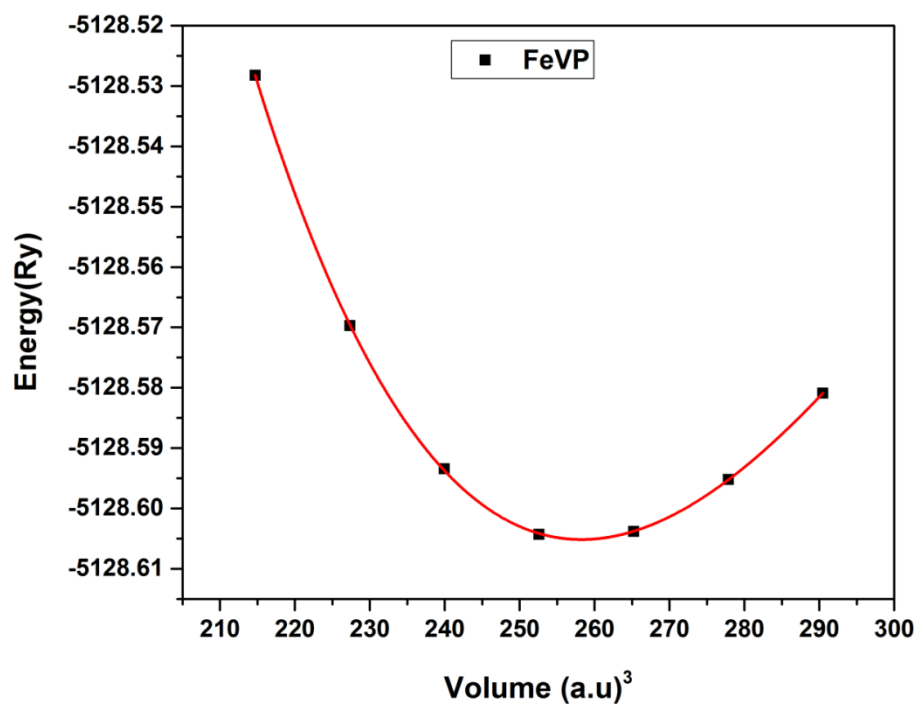


Figure 4.4 Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure cubique de type LiAlSi du composé FeVP

4.6 Propriétés électroniques

Pour évaluer la faisabilité de l'application de ces matériaux dans les dispositifs électroniques, nous avons étudié les structures électroniques du FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) en utilisant les approches GGA-PBE et TB-mBJ. Les structures de bandes électroniques des matériaux FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) calculées par la méthode TB-mBJ sont illustrées sur la figures 4.5(a) et la figure 4.5 (b).

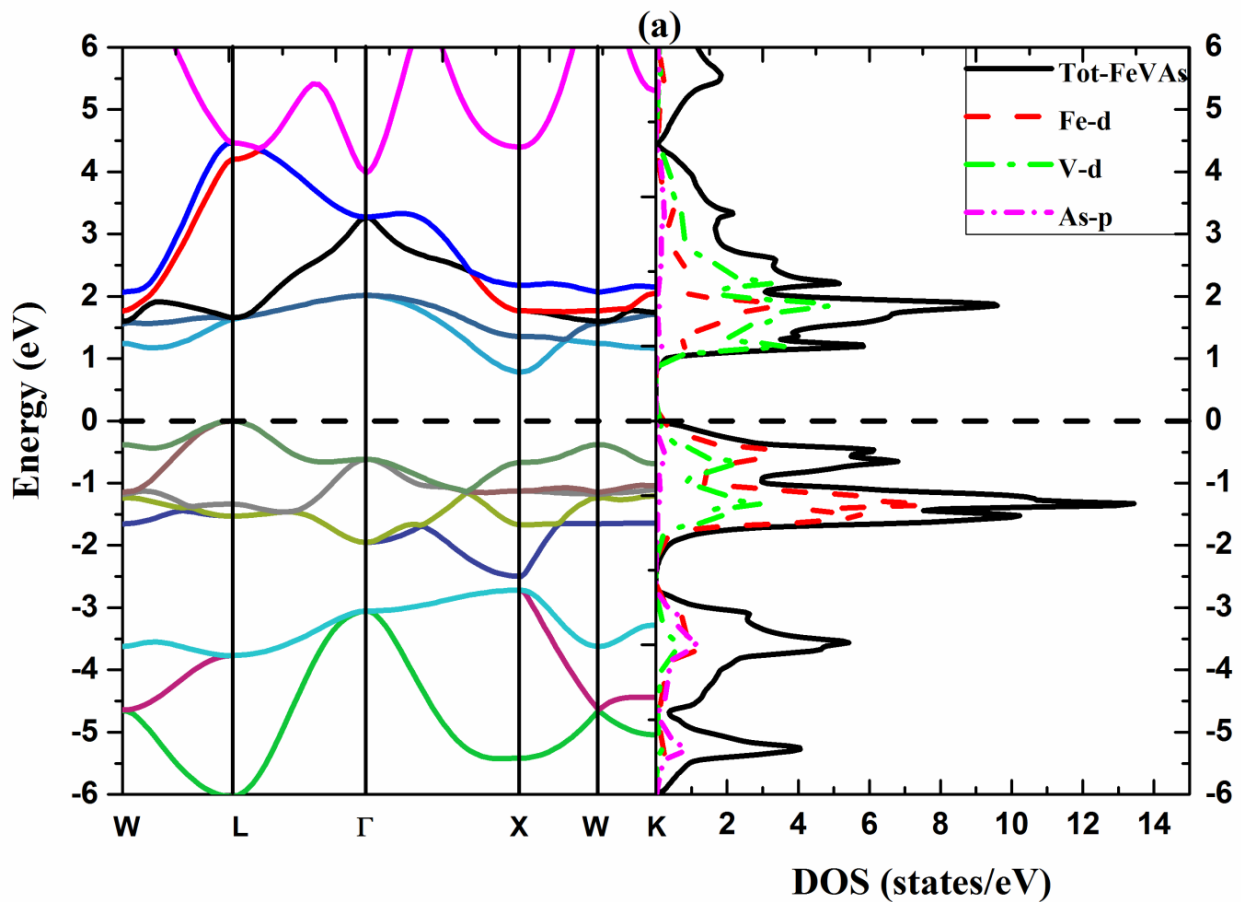


Figure 4.5(a) : Structure de bande et DOS calculés de FeVAs en utilisant les approximations TB-mBJ

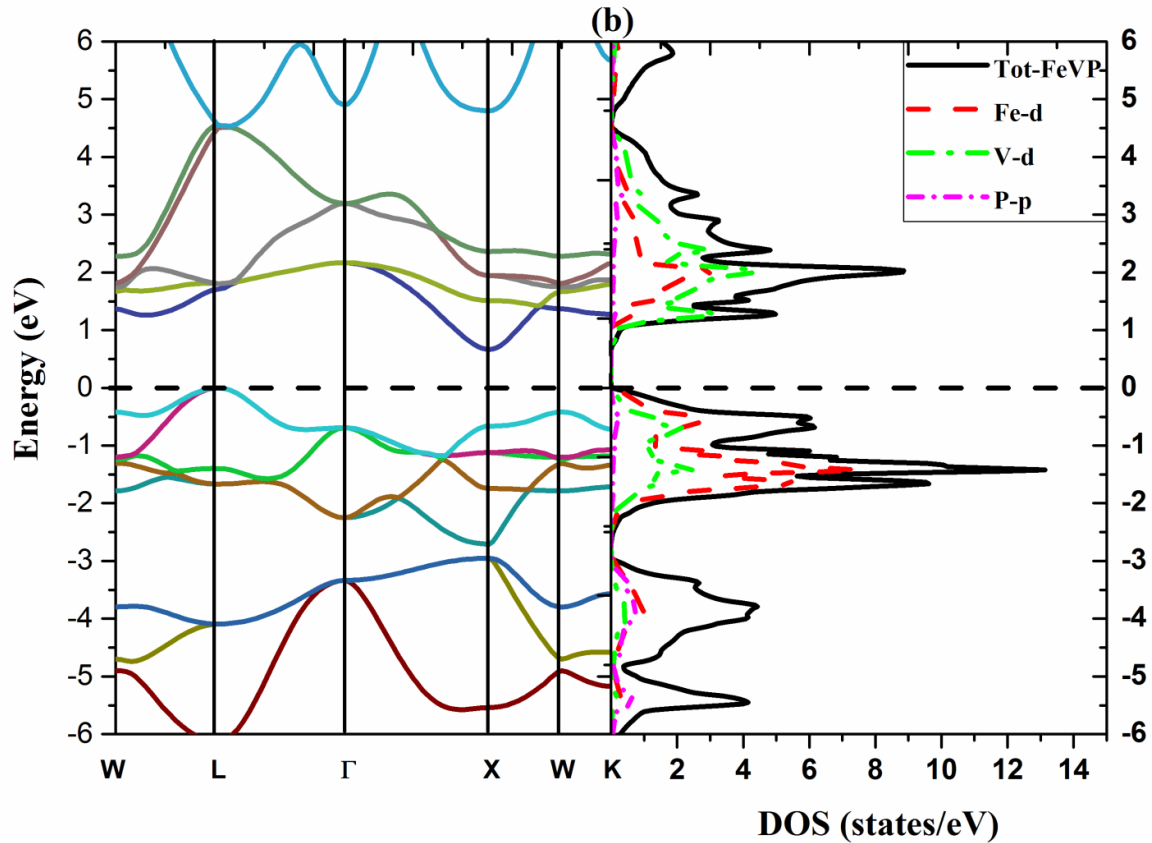


Figure 4.5 (b) : Structure de bande et DOS calculés FeVP, en utilisant les approximations TB-mBJ

Les valeurs de bande interdite sont comparées à d'autres rapports théoriques dans le tableau 4.3. Notez que les matériaux étudiés sont des semi-conducteurs. Pour les deux composés, le maximum de la bande de valence (VBM) se trouve au point L tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) se trouve au point X. Ainsi, les matériaux FeVX (X = As, P) ont une bande interdite aux points de symétrie L-X. La bande interdite des composés FeVX (X = As, P) calculée par la méthode TB-mBJ est de 0,78 eV et 0,66 eV, respectivement. Les valeurs de la bande interdite calculées par la méthode TB-mBJ sont en excellent accord avec les rapports théoriques [11, 13, 14] et meilleures que celles obtenues par l'approche GGA-PBE. Pour une meilleure explication de la structure de bande électronique des deux alliages, les densités d'états (DOS) des composés FeVX (X = As, P) sont présentées dans la figure 4.5(a) et la figure 4.5(b) dans la gamme d'énergie de -6 eV à 6 eV. Sur la figure 4.5, on observe que la bande de valence contient deux régions divisées par un pseudo-gap qui se forme à partir de l'interaction entre les états V_d et X_p . Pour les deux composés, il est clair que le VBM et le CBM sont composés de l'interaction Fe d et V d qui forme une bande interdite (la bande interdite de Slater- Pauling).

4.7 Propriétés élastiques

Pour mieux comprendre la stabilité structurelle et mécanique, les constantes élastiques C_{ij} sont déterminées en utilisant les relations contrainte-déformation[15] pour les composés FeVX (X = As, P). Un matériau à structure cubique est décrit par trois constantes élastiques indépendantes (C_{11} , C_{12} et C_{44}). Ces constantes permettent de déterminer d'autres paramètres mécaniques tels que le module de cisaillement G équations (4.1) et (4.3), le module de rigidité. B équation (4.4), le module d'Young E équation (4.5), rapport d'anisotropie A équation (1.6), et rapport de Poisson ν équation (4.7) en appliquant les équations suivantes[16] :

$$G_v = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (4.11)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (4.2)$$

$$G = \frac{G_v+G_R}{2} \quad (4.3)$$

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (4.4)$$

$$E = \frac{9BG}{(3B+G)} \quad (4.5)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} \quad (4.6)$$

$$\nu = \frac{(3B-2G)}{2(3B+G)} \quad (4.7)$$

Le résultat obtenu de la constante C_{11} pour le composé FeVP est plus grand que celui du FeVAs indiquant que l'alliage FeVP a une grande résistance à la compression unidirectionnelle. Pour les composés FeVAs et FeVP, nous remarquons que les C_{ij} des deux composés sont positifs et satisfont les critères de stabilité mécanique (4.8)[17]:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{12} < B < C_{11} \quad (4.8)$$

Les forces de liaison dans les solides sont caractérisées par le coefficient de Poisson ν . D'après nos résultats, ν est de 0,286 pour les FeVAs et 0,284 pour les FeVP, ce qui indique une contribution ionique à la liaison inter-atomique dans les deux composés[18]. La nature ductile ou fragile d'un matériau est caractérisé par le rapport (B/G) selon le critère de Pugh[19]. La valeur du rapport (B/G) des deux composés FeVAs et FeVP est supérieure à 1,75, ce qui indique que

les deux composés se comportent d'une manière ductile. Les valeurs E obtenues pour FeVAs et FeVP sont 233,004 GPa et 289,017 GPa, respectivement, ce qui montre que le FeVP est plus rigide que le FeVAs. Le rapport d'anisotropie permet de quantifier le degré d'anisotropie élastique d'un alliage. Dans un cristal, ce paramètre fournit une mesure de l'anisotropie de la vitesse de l'onde élastique donnée par l'équation (4.6). Un rapport d'anisotropie (A) se situant dans l'intervalle de 1 révèle que le matériau est isotrope. Dans notre cas, la valeur du rapport anisotrope (A) du composé FeVAs est d'environ 1, ce qui implique que le système est hautement isotrope, tandis que le composé FeVP présente un rapport anisotrope (A) de 1,30, indiquant un comportement anisotrope voir la figure 4.6(a).

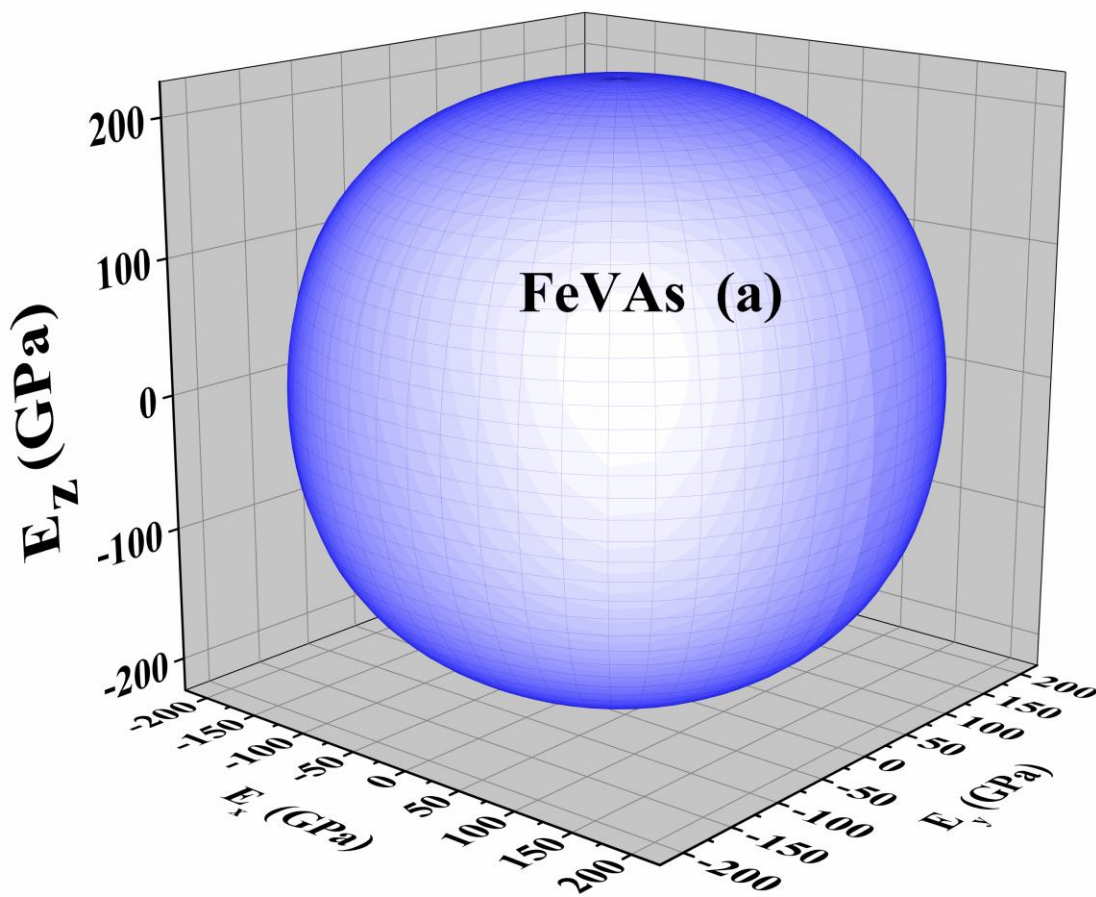


Figure 4.6 (a) : Courbes de contour du module de Young pour le composé FeVAs dans l'espace 3D.

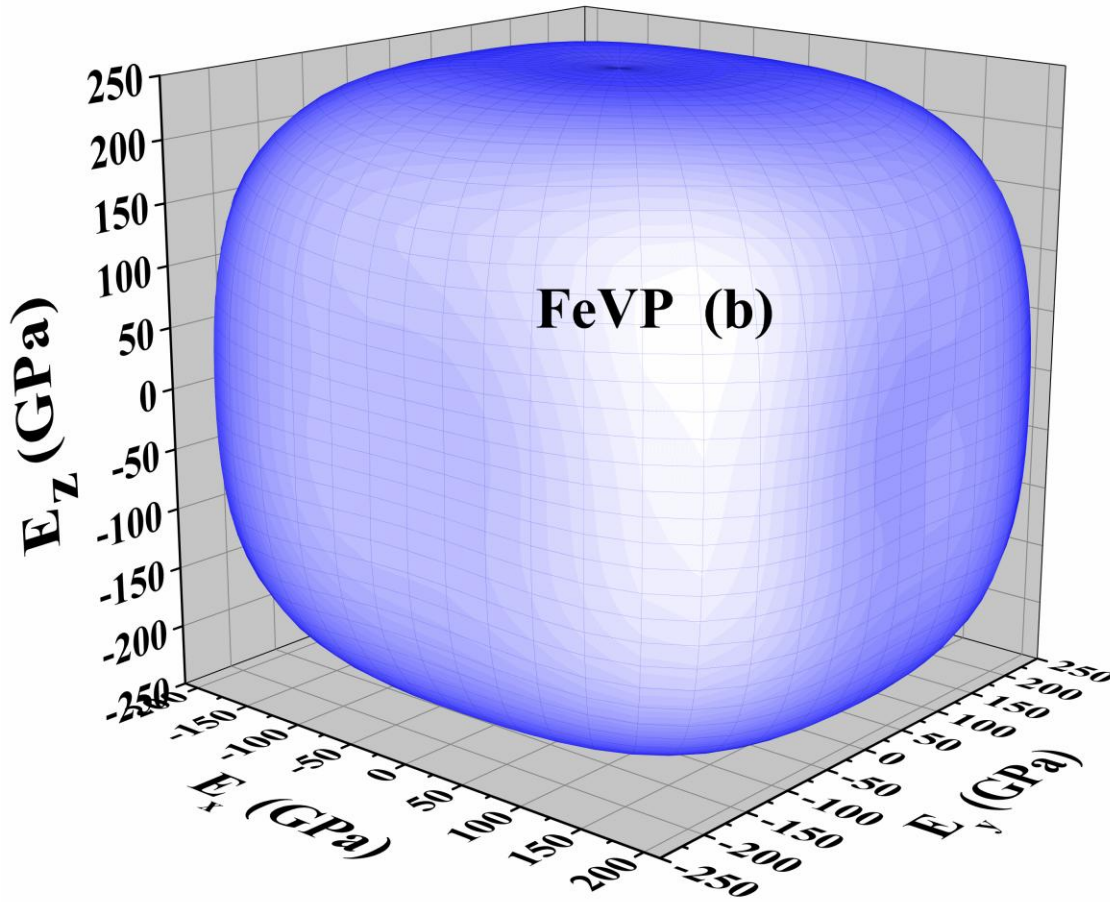


Figure 4.6 (b) : Courbes de contour du module de Young pour le composé FeVP dans l'espace 3D.

L'anisotropie élastique des matériaux FeVX (X = As, P) en phase cubique est calculée dans différentes directions en déterminant les valeurs du module d'Young en coordonnées sphériques en utilisant l'équation (4.9) suivante[20] :

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - 0.5 S_{44})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2) \quad (9)$$

Où l_1 , l_2 et l_3 représentent les cosinus directionnels, et les paramètres S_{ij} représentent les éléments de la matrice de conformité élastique. Comme on le sait, la distribution des atomes dans différentes orientations contrôle la relation entre le Cristal et son comportement de déformation.

Le module de Young des alliages FeVX (X = As, P) est illustré en trois dimensions sur les figures 4.6 (a) et (b). Le composé FeVAs présente une forme sphérique, ce composé est donc un système isotrope, tandis que le composé FeVP présente une anisotropie élastique selon la déviation de la forme sphérique observée sur le diagramme 3D. Pour étudier la dépendance directionnelle du module d'Young, des projections planes pour les composés FeVX avec X = As et P sont calculées et présentées sur les figures. 4.7 (a) et (b).

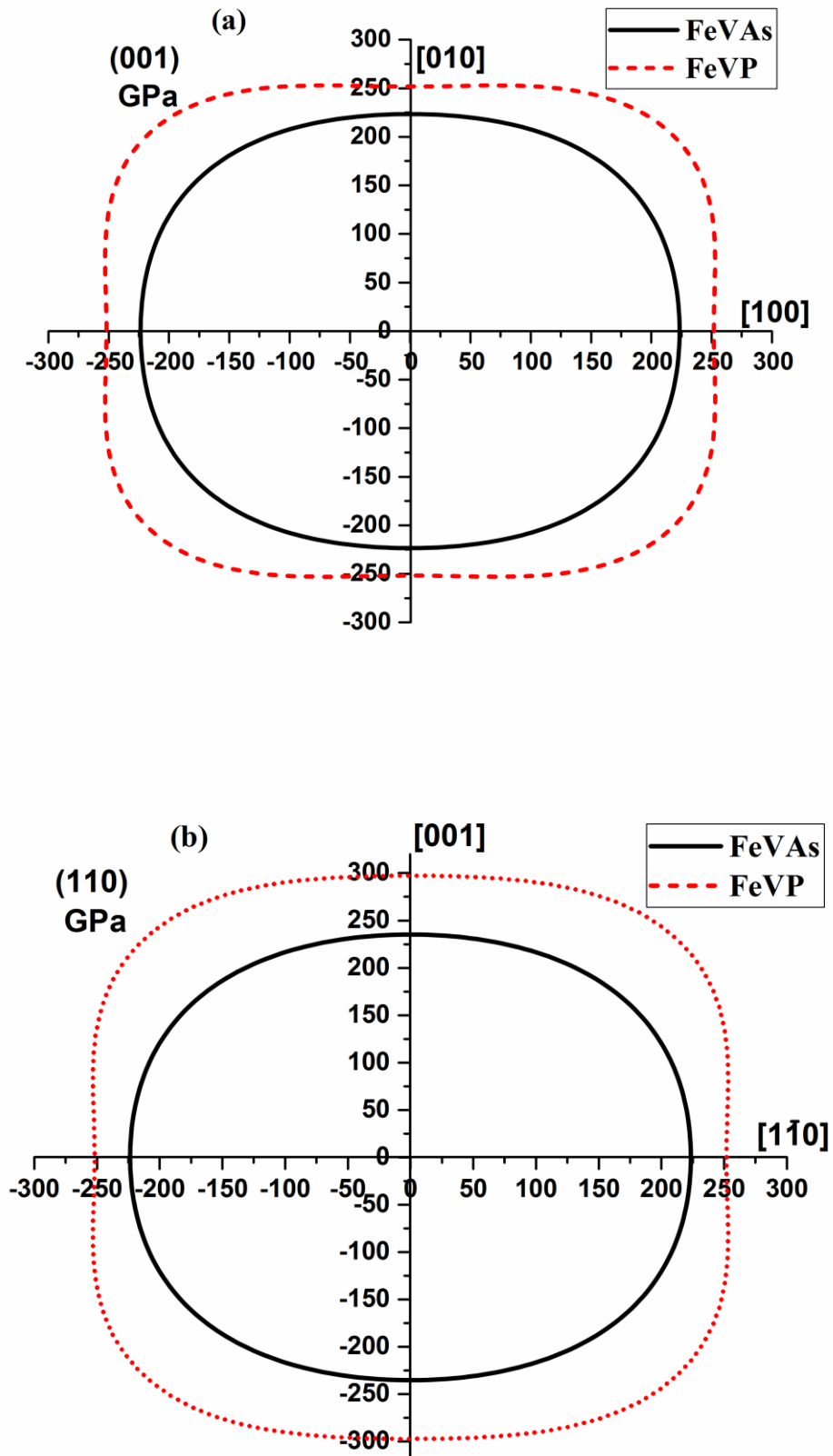


Figure. 4.7 : (Couleur en ligne) Projections planaires du module de Young pour les composés FeVX (X = As, P) sur les plans cristallographiques (a) (001) et (b) (110).

Pour le composé FeVAs, le plan (001) a une forme sphérique comparé au plan (110). De plus, le plan (110) présente une plus grande anisotropie par rapport au plan (001) pour le composé FeVP. Notez que, pour les deux matériaux, le plan (110) présente une plus grande anisotropie que le plan (001). Les paramètres élastiques C_{ij} et autres constantes élastiques sont présentés dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et rapport B/G au volume d'équilibre pour FeVX cubique (X = As et P) composés.

| Material | C_{11} (GPa) | C_{12} (GPa) | C_{44} (GPa) | B (GPa) | G (GPa) | E (GPa) | ν | A | B/G |
|----------|----------------|----------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-------|------|-------|
| FeVAs | 296.894 | 124.313 | 93.529 | 181.840 | 90.562 | 233.004 | 0.286 | 1.08 | 2.00 |
| FeVP | 351.569 | 159.677 | 125.103 | 223.642 | 112.492 | 289.017 | 0.284 | 1.30 | 1.98 |

4.8 Propriétés de transport

Les propriétés thermoélectriques des deux alliages sont étudiées dans la même phase C1b. Ce choix est basé sur les travaux de Shi et al[11], Ahmed et al[14], qui citent également l'article publié par Ma et al[13], et aussi parce que la phase métastable (C1b) a un caractère semi-conducteur. Par ailleurs, il s'avère que cette phase est mécaniquement stable. Dans cette étude, nous nous intéressons au comportement semi-conducteur pour les deux alliages qui s'avèrent être semi-conducteurs dans cette phase. Pour plus de fiabilité et une meilleure comparaison, nous avons effectué les calculs des deux composés FeVAs et FeVP dans la même phase cubique C1b.

Nous avons calculé les propriétés thermoélectriques des composés FeVX (X = As, P) en utilisant le code BoltzTrap[9]. Dans cette étude, nous avons calculé les propriétés de transport des composés FeVX (X = As, P) telles que le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique, le facteur de puissance thermique et la figure de mérite. Les propriétés thermoélectriques des alliages FeVX (X = As, P) sont représentées sur les figures 4.8(a) et 4.8(b) à différentes températures de 300 K, 600 K et 900 K en fonction du potentiel chimique (μ). Les valeurs positives les plus élevées de la thermopuissance S simulée indiquent que les FeVAs et FeVP sont des composés de type p. Les pics du coefficient Seebeck sont obtenus à des valeurs de potentiel chimique (μ) comprises entre -0,33 eV et 0,48 eV pour le FeVAs et entre -0,58 eV et 0,42 eV pour le composé FeVP, tandis qu'au-delà de ces points, la thermopuissance S devient nulle, révélant que les matériaux FeVX (X = As, P) présenteront d'excellentes propriétés de transport dans cette région. Les composés FeVX (X = As, P) montrent une plus grande thermopuissance à 300 K par rapport à 600 K ou 900 K.

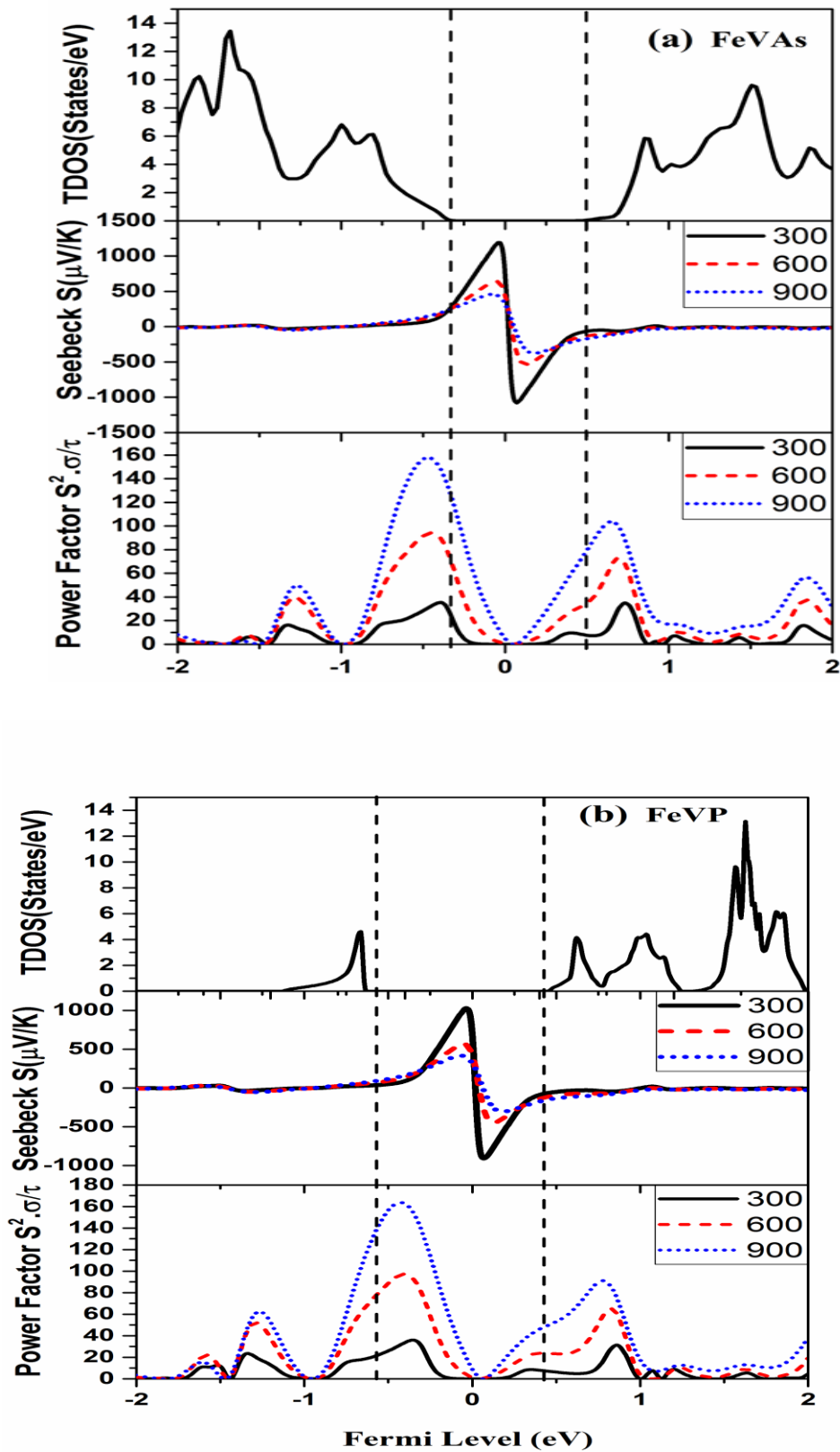


Figure 4.8 : Densité d'états ($\text{eV}^{-1} \text{u c}^{-1}$), coefficients Seebeck ($\mu\text{V K}^{-1}$) et facteurs de puissance ($10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$) de (a) FeVAs et (b) FeVP, en fonction des niveaux de Fermi à 300, 600 et 900 K. Le niveau de Fermi de 0 eV correspond au milieu de la bande interdite.

À température ambiante, le FeVAs atteint une valeur maximale de $1190 \mu V K^{-1}$, tandis que le FeVP présente une valeur maximale de $1030 \mu V K^{-1}$ pour un dopage de type p ; pour un dopage de type n, le FeVAs atteint un maximum de $1080 \mu V K^{-1}$, tandis que le FeVP atteint une valeur de $909 \mu V K^{-1}$. Ces résultats pour le FeVAs et le FeVP sont supérieurs à ceux du RuVAs et du RuVP lorsque le Fe est substitué par le Ru[21]. Notons que le coefficient Seebeck S des deux composés diminue exponentiellement avec la température. Pour évaluer leur efficacité en tant que matériaux de transport, le facteur de puissance (FP) est calculé. Le facteur de puissance des FeVAs et FeVP est plus élevé pour le type p que pour le type n.

Le facteur de puissance de type p est plus grand que celui de type n à une température donnée pour les deux composés, ce qui indique que les FeVAs et FeVP de type p sont meilleurs que ceux de type n. En outre, pour les deux composés, le facteur de puissance augmente avec l'augmentation de la température. A température ambiante, le PF maximum pour le type p est de $35.30 \times 10^{14} \mu W cm^{-1} K^{-2} s^{-1}$ pour le FeVAs et $35.97 \times 10^{14} \mu W cm^{-1} K^{-2} s^{-1}$ pour le FeVP, alors que pour le type n, il atteint la valeur de $34.80 \times 10^{14} \mu W cm^{-1} K^{-2} s^{-1}$ pour le FeVAs et $31.33 \times 10^{14} \mu W cm^{-1} K^{-2} s^{-1}$ pour le FeVP.

Pour minimiser l'effet Joule, le composé doit avoir la plus grande valeur de conductivité électrique. Les points de seuil du FeVX (X = As, P) pour le dopage de type p et de type n sont $-0,29$ eV et $0,33$ eV pour le FeVAs et $-0,24$ eV et $0,28$ eV pour le FeVP, respectivement. La conductivité électrique est nulle dans cette région, tandis que les composés FeVAs et FeVP présentent de bonnes propriétés thermoélectriques au-delà de ces points. Notez que l'augmentation de la température pour les deux composés n'a pas de modification importante sur la conductivité électrique. Les dispositifs de transport doivent avoir une faible conductivité thermique pour obtenir des thermoélectriques plus efficaces. Dans les composés solides, la conductivité thermique $k = k_e + k_L$ comprend deux parties, dues aux porteurs électroniques et aux vibrations des phonons, mais seule la partie électronique peut être calculée à l'aide du code BoltzTraP [22].

La conductivité thermique a une faible valeur aux potentiels chimiques de $\pm 0,5$ eV. Dans cette gamme, les composés FeVAs et FeVP peuvent fournir des performances thermoélectriques élevées. La conductivité thermique des matériaux étudiés augmente avec la température. La performance d'un dispositif thermoélectrique utilisant n'importe quel composé peut être calculée à partir du facteur de mérite ZT [23] sans dimension, donné par l'équation suivante :

$$ZT_e = \frac{S^2 \sigma T}{k_e} \quad (4.1)$$

Une valeur ZT supérieure ou égale à l'unité indique un bon dispositif de transport[24]. On constate que nos composés présentent un facteur de mérite autour de l'unité à température ambiante ; la valeur de ZT pour les composés FeVAs et FeVP est d'environ l'unité, ce qui indique que ces matériaux sont bons pour une utilisation dans les dispositifs thermoélectriques.

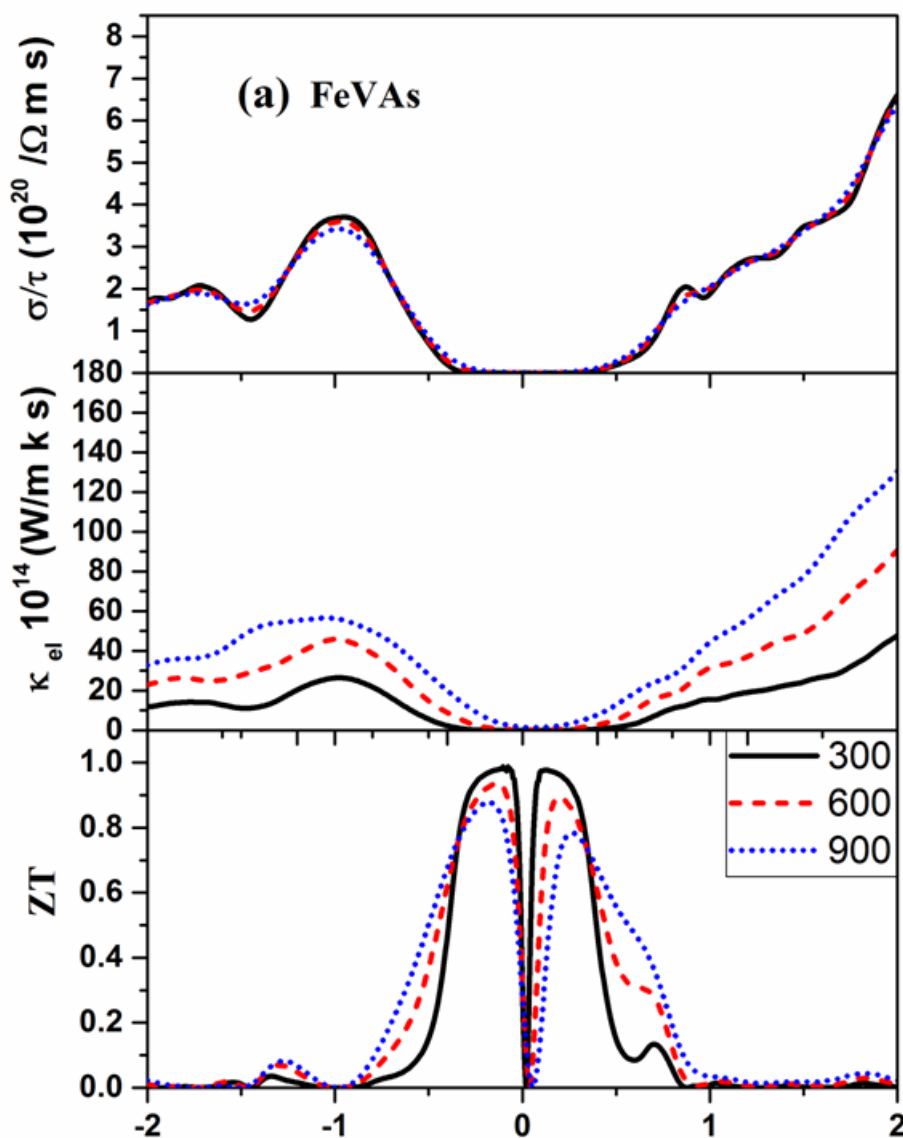


Figure 4.9 (a) : Conductivité électrique σ/τ ($10^{20} / \Omega \text{ m s}$), conductivité thermique κ_e ($10^{14} \text{ (W/m k s)}$), et facteur de mérite ZT de FeVAs, aux températures de 300, 600, et 900K en fonction des niveaux de Fermi.

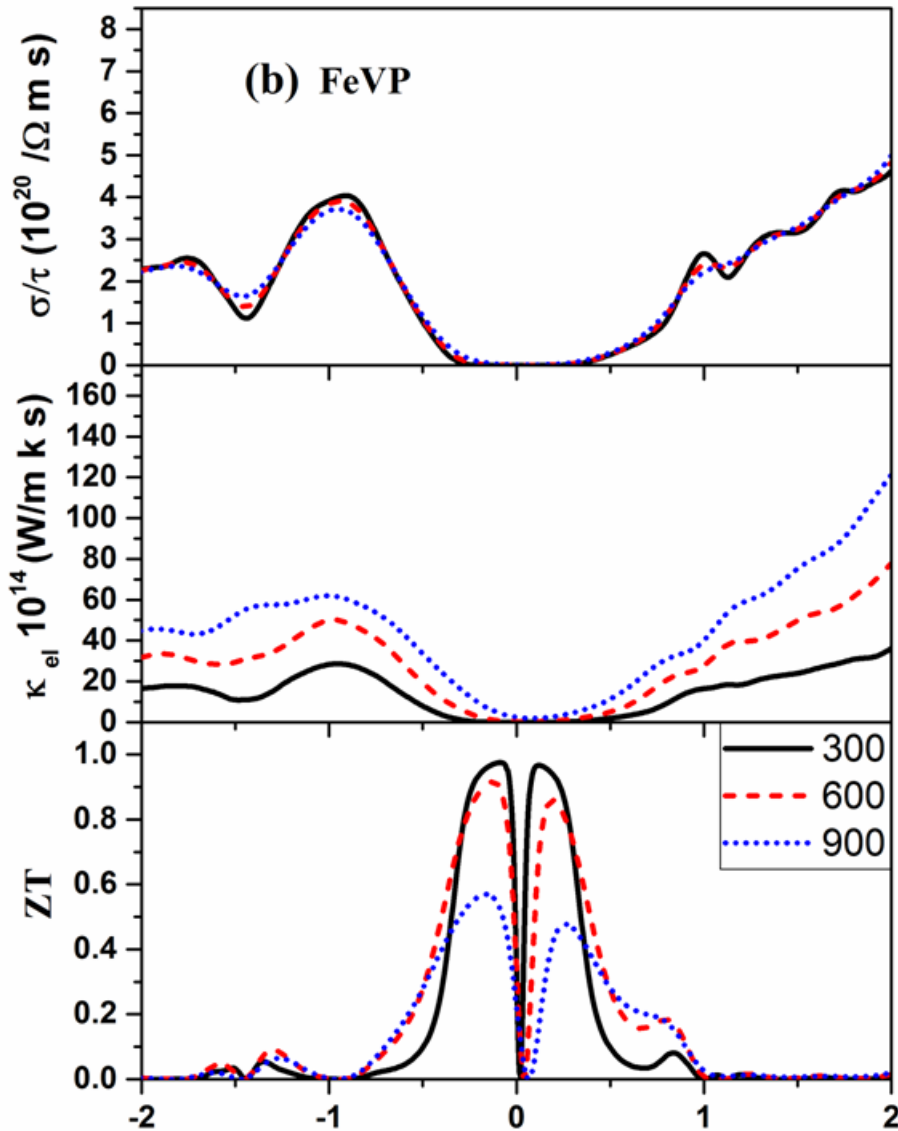


Figure 4.9 (b) : Conductivité électrique σ/τ ($10^{20} / \Omega \text{ m s}$), conductivité thermique $\kappa_e 10^{14}$ (W/m k s), et facteur de mérite ZT de FeVP, aux températures de 300, 600, et 900K en fonction des niveaux de Fermi,.

Une valeur ZT supérieure ou égale à l'unité indique un bon dispositif de transport[24]. On constate que nos composés présentent un facteur de mérite autour de l'unité à température ambiante ; la valeur de ZT pour les composés FeVAs et FeVP est d'environ l'unité, ce qui indique que ces matériaux sont bons pour une utilisation dans des dispositifs thermoélectriques. Dans les régions de type n et de type p, la valeur ZT des deux matériaux augmente considérablement à mesure que le potentiel chimique tend vers zéro, en raison des faibles valeurs de k_e et des valeurs élevées du coefficient S dans ces régions. Au-delà d'un potentiel chimique de $\pm 1,0$ eV, les valeurs ZT tendent vers zéro en raison de la forte diminution du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique dans cette région.

4.9 Conclusion

Les composés FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) HH ont été étudiés à l'aide de calculs de premiers principes et de la théorie du transport de Boltzmann, ce qui a permis d'obtenir leurs propriétés structurales, électroniques, élastiques et de transport. Les valeurs des paramètres de réseau obtenues pour le FeVAs et le FeVP sont en accord avec les données de la littérature. Les propriétés électroniques indiquent que les deux composés sont des semi-conducteurs à bande interdite. Les résultats obtenus par l'approche TB-mBJ semblent être améliorés par rapport à ceux donnés par l'approche GGA-PBE. Les propriétés mécaniques indiquent que ces composés sont ductiles et mécaniquement stables. Le rapport B/G pour FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) est supérieur à 1,75, ce qui indique que les deux composés sont ductiles. Les propriétés d'anisotropie révèlent que le composé FeVAs est isotrope par rapport au composé FeVP. Les valeurs de ZT calculées pour les alliages FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) sont autour de l'unité, indiquant qu'ils sont des candidats potentiels pour une utilisation dans les dispositifs thermoélectriques.

Bibliographie

- [1] W. Kohn, Phys. Rev, 140 (1965) A1133.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60 (2001).
- [3] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. Singh, Solid state communications, 114 (2000) 15-20.
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Errata:(1997) Phys Rev Lett, 78 (1996) 1396.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, 136 (1964) B864.
- [6] S. Kumar, S. Pandey, S. Auluck, Adv. in Opto. Mat., 2 (2014) 10-18.
- [7] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Physical review B, 13 (1976) 5188.
- [8] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Physical review B, 16 (1977) 1748.
- [9] G.K. Madsen, D.J. Singh, Computer Physics Communications, 175 (2006) 67-71.
- [10] F.D. Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Sciences, 30 (1944) 244-247.
- [11] F. Shi, M. Si, J. Xie, K. Mi, C. Xiao, Q. Luo, Journal of Applied Physics, 122 (2017) 215701.
- [12] J. Ma, J. He, D. Mazumdar, K. Munira, S. Keshavarz, T. Lovorn, C. Wolverton, A.W. Ghosh, W.H. Butler, Physical review B, 98 (2018) 094410.
- [13] J. Ma, V.I. Hegde, K. Munira, Y. Xie, S. Keshavarz, D.T. Mildebrath, C. Wolverton, A.W. Ghosh, W. Butler, Physical review B, 95 (2017) 024411.
- [14] R. Ahmad, A. Gul, N. Mehmood, Materials Research Express, 6 (2019) 046517.
- [15] Y. Le Page, P. Saxe, Physical review B, 65 (2002) 104104.
- [16] S. Wang, H. Ye, Physica status solidi (b), 240 (2003) 45-54.
- [17] M. Born, K. Huang Dynamical theory of crystal lattices, in, 1954.
- [18] I. Shein, A. Ivanovskii, Solid state communications, 151 (2011) 671-673.
- [19] S. Pugh, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45 (1954) 823-843.
- [20] K. Boudiaf, A. Bouhemadou, O. Boudrifa, K. Haddadi, F.S. Saoud, R. Khenata, Y. Al-Douri, S. Bin-Omran, M. Ghebouli, Journal of Electronic Materials, 46 (2017) 4539-4556.
- [21] S. Chibani, O. Arbouche, M. Zemouli, Y. Benallou, K. Amara, N. Chami, M. Ameri, M. El Keurti, Computational Condensed Matter, 16 (2018) e00312.
- [22] D.P. Shoemaker, T.C. Chasapis, D. Do, M.C. Francisco, D.Y. Chung, S. Mahanti, A. Llobet, M.G. Kanatzidis, arXiv preprint arXiv:1210.1986, (2012).
- [23] G.S. Nolas, J. Sharp, H.G. Thermoelectrics, Basic principles and new materials developments, in: Thermoelectrics, Springer, 2001.
- [24] T. Takeuchi, Materials transactions, (2009) 0908170873-0908170873.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale et perspectives

Ce travail constitue une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, et thermoélectriques des composés Half-Heusler FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) en employant la méthode numérique des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, en utilisant des calculs des premiers principes et de la théorie du transport de Boltzmann incorporée dans le code BoltzTraP avec approximation (GGA-PBE) et potentiel amélioré (TB-mBJ).

Dans la première partie, Les paramètres de réseau de FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) sont en excellent accord avec les calculs théorique antérieur. Les propriétés élastiques indiquent que les composés FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) sont ductiles et mécaniquement stables et montrent que les forces interatomiques de tous les composés sont des forces centrales. La forme des surfaces du module de Young montre le caractère anisotrope du composé FeVP. Alors que le composé FeVAs présente une forme sphérique est hautement isotrope.

Dans la deuxième partie, les propriétés électroniques des alliages FeVAs et FeVP ont été étudiées en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) indiquent que les deux composés Half-Heusler FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) sont des semi-conducteur à espace étroit avec une bande interdite indirecte est de 0,34eV et 0,32eV respectivement. Cette bande interdite indirecte des deux alliages Half-Heusler FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) a été amélioré on utilisant le récent potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ), ou les nouvelles valeurs du gap sont devenues 0,78 eV et 0,66 eV respectivement. Le résultat obtenu avec le potentiel TB-mBJ est meilleur que celui de l'approche (GGA-PBE) par rapport à d'autres données théoriques et expérimentales. A partir des propriétés électroniques, on peut observer que le maximum de la bande de valence (VBM) se trouve au point L tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) se trouve au point X. Ainsi, les alliages FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) présentent un gap indirect aux points de symétrie L-X.

Ensuite, nous avons calculé les propriétés thermoélectriques des deux alliages FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) tels que le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique, le facteur thermo-power et la figure de mérite, les calculs des deux alliages FeVAs et FeVP sont effectué dans la même phase cubique C1b parce que cette phase est métastable et présente un caractère semi-conducteur. Les valeurs obtenues pour le coefficient Seebeck du

composé FeVAs sont supérieures à celles du composés FeVP à la même température pour les dopages de type p et de type n. Nous avons trouvé aussi que la conductivité thermique a une faible valeur aux potentiels chimiques de $\pm 0,5$ eV. Dans cette gamme, les composés FeVAs et FeVP peuvent fournir des performances thermoélectriques élevées.

Notre simulation est basée sur l'étude de la thermoélectricité, ainsi que les effets thermoélectriques tels que l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. On s'intéressée principalement à l'optimisation de plusieurs paramètres, dont le facteur de mérite afin d'avoir un bon matériau thermoélectrique et donc par conséquent un facteur de mérite ZT élevé au tour de l'unité.

Un bon matériau thermoélectrique doit posséder aussi un bon coefficient Seebeck, une bonne conductivité électrique afin d'éviter les pertes par effet Joule et une faible conductivité thermique pour garder une différence de température appréciable aux bornes du matériau.

Notre travail a le mérite de pouvoir être un point de départ pour des études plus complexes et plus poussées des systèmes réel. A ce propos, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants :

- Réaliser des travaux expérimentaux sur l'élaboration et la caractérisation de ces alliages.
- Applications des ces alliages comme des matériaux hybride dans la réalisation des panneaux solaire.
- Réalisation d'un générateur thermoélectrique avec ces nouveaux matériaux qui possédant des performances accrues.
- Utilisation des ces alliages dans la photocatalyse pour la dégradation des effluents organique.

PUBLICATION

*Computational Prediction of Structural,
Electronic, Elastic, and Thermoelectric
Properties of FeVX (X=As, P) Half-
Heusler Compounds*

**N. Chami, O. Arbouche, S. Chibani, F.-
Z. Driss Khodja, K. Amara, M. Ameri,
Y. Al-douri & M. Adjdir**

Journal of Electronic Materials

ISSN 0361-5235

Volume 49

Number 8

Journal of Elec Materi (2020)

49:4916-4922

DOI 10.1007/s11664-020-08225-4

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by The Minerals, Metals & Materials Society. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Computational Prediction of Structural, Electronic, Elastic, and Thermoelectric Properties of FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) Half-Heusler Compounds

N. CHAMI,^{1,2,8} O. ARBOUCHE,² S. CHIBANI,^{2,4,9} F.-Z. DRISS KHODJA,³
 K. AMARA,³ M. AMERI,² Y. AL-DOURI,⁵ and M. ADJDIR^{6,7,10}

1.—Department of Electronics, University of Saida Dr. Tahar Moulay, 20000 Saïda, Algeria. 2.—Laboratory of Physico-Chemistry of Advanced Materials, Djillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes, 22000 Sidi Bel Abbès, Algeria. 3.—Laboratory of Physico-Chemistry Study, University of Saida Dr. Tahar Moulay, 20000 Saïda, Algeria. 4.—Technology Laboratory of Communication, University of Saida Dr. Tahar Moulay, 20000 Saïda, Algeria. 5.—Nanotechnology and Catalysis Research Center (NANOCAT), University of Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia. 6.—Department of Engineering Process, Faculty of Technology, University of Saida Dr. Tahar Moulay, 20000 Saïda, Algeria. 7.—Laboratory of Chemistry of Materials, University of Oran 1, B.P 1524, El M'naouer, Oran, Algeria. 8.—e-mail: chami.nadir@yahoo.fr. 9.—e-mail: chibanisaid102@gmail.com. 10.—e-mail: mehdi.adjdir@daad-alumni.de

Structural, electronic, elastic, and transport properties of FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) half-Heusler (HH) compounds have been calculated using density functional theory (DFT). The generalized gradient approximation developed by Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) is utilized for the calculation of the structural properties and the mechanical parameters of FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$), indicating that the studied compounds are mechanically stable. The Tran and Blaha-modified Becke–Johnson potential (TB-mBJ) is utilized to improve the investigation of the electronic structure and also indicates that the FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) compounds are narrow-gap semiconductors. Calculations of transport efficiency are performed using the semiclassical Boltzmann theory. The figure of merit ZT is near unity at room temperature, indicating that both compounds are good candidates for use in transport devices.

Key words: Structural, electronic, elastic, thermoelectric, half-Heusler compound

INTRODUCTION

Due to the increasing growth of energy consumption worldwide, there is great demand for renewable energy.¹ Among such potential solutions, thermoelectric devices can be used to address this increase in energy consumption demand.^{2,3} The thermoelectric efficiency can be quantified by a dimensionless parameter called the figure of merit ZT , which is calculated as $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, where S is the Seebeck coefficient, σ is the electrical conductivity, κ is the thermal conductivity, and T is the operating

temperature. Many studies^{4,5} over recent decades have been devoted to research on new materials with the general formula XYZ called half-Heusler compounds⁶ due to their thermoelectric and potential transport properties, high temperature stability, and semiconducting nature. The properties of half-Heusler compounds depend on whether the valence electron count (VEC) equals 8 or 18 to achieve a semiconductor bandgap and excellent thermoelectric properties.^{7,8} Ma et al.⁴ were the first to carry out a computational investigation on the structural stability, electronic structure, and magnetism of FeVAs and FeVP compounds using density functional calculations.⁹ Shi et al.⁵ recalculated the bandgap of FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) HH materials by utilizing the HSE06 functional.¹⁰ A model to

(Received February 18, 2020; accepted May 14, 2020; published online May 26, 2020)

predict the lattice parameter of FeVAs and FeVP compounds was reported by Ahmad et al.¹¹ The band structure of FeVP compound was also calculated by Sjostrom.¹² However, there are no reports, either experimental or theoretical, in literature on the present subject. In this work, the structural, mechanical, electronic, and transport properties of FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) half-Heusler compounds with cubic MgAgAs-type structure were studied by using *ab initio* computations and the Boltzmann transport equation.

COMPUTATIONAL METHODS

The FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) half-Heusler compounds were studied using density functional theory (DFT)⁹ with the full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method¹³ as implemented in the WIEN2K code.¹⁴ The structural and mechanical properties of the of FeVAs and FeVP compounds were investigated using the generalized gradient approximation (GGA-PBE).¹⁵ Due to its good accuracy regarding the electronic structure, the recent Tran and Blaha-modified Becke–Johnson potential (TB-mBJ)¹⁶ was applied to enhance the calculations of the bandgap and transport properties. A maximum value of l for the wavefunction inside the spheres is selected as $l_{\text{max}} = 10$, but it remains constant outside the sphere. The convergence criterion for the total energy is set to 10^{-5} Ry, whereas the value of $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$ is chosen to be 7. For FeVAs, the muffin-tin radii (R_{MT}) is chosen to be 2.18 a.u., 2.07 a.u., and 2.07 a.u. for Fe, V and As atoms, respectively, while for FeVP it is taken as 2.12 a.u., 2.02 a.u., and 1.81 a.u. for Fe, V, and P atoms, respectively. The structural, mechanical, and electronic properties were studied by applying a $14 \times 14 \times 14$ \mathbf{k} -mesh in the irreducible Brillouin zone.^{17,18} In the analysis of the transport performance, a very dense $43 \times 43 \times 43$ \mathbf{k} -grid was applied in the BoltzTrap code.¹⁹

Structural Properties

The structural properties of FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) such as the optimized lattice parameter and the bulk modulus and its pressure derivative were determined using Murnaghan's equation of state²⁰ by computing the total energy versus volume. The results for the structural properties are compared with previous experimental and theoretical data in Table I. The optimized lattice constant for FeVX with $X = \text{As}$ and P is 5.506 and 5.351 Å, respectively. These results are in good agreement with previous theoretical reports for both compounds FeVAs and FeVP.^{5,21} The results for the bulk modulus B and its pressure derivative B' are 187.668 GPa and 5.264 for FeVAs, respectively, and 219.739 GPa and 4.018 for FeVP, respectively.

Electronic Properties

To evaluate the feasibility of applying such materials in electronic devices, we studied the electronic structures of FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) using the GGA-PBE and TB-mBJ approaches. The electronic band structures of the FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) materials as calculated using the TB-mBJ method are illustrated in Fig. 1. The bandgap values are compared with other theoretical reports in Table I. Note that the studied materials are semiconductors. For both compounds, the valence-band maximum (VBM) lies at the L point while the conduction-band minimum (CBM) lies at the X point. Thus, the FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) materials have an indirect bandgap at the L–X symmetry points. The bandgap of the FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) compounds as calculated by the TB-mBJ method is 0.78 eV and 0.66 eV, respectively. The bandgap values calculated using the TB-mBJ method are in excellent agreement with theoretical reports,^{4,5,11} and better than those obtained using the GGA-PBE approach. For a better explanation of the electronic band structure of both alloys, the densities of states (DOS) of the FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) compounds are shown in Fig. 1 in the energy range from -6 eV to 6 eV. From Fig. 1, it is observed that the valence band contains two regions divided by a pseudogap that forms from the interaction between Vd and Xp states. For both compounds, it is clear that the VBM and the CBM are composed from Fe d and V d interaction, which forms a bandgap (the Slater–Pauling gap).

Elastic Properties

To better understand the structural and mechanical stability, the elastic constants C_{ij} are determined by employing the stress–strain relations²² for the FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) compounds. A material with cubic structure is described by three independent elastic constants (C_{11} , C_{12} , and C_{44}). These constants allow the determination of other mechanical parameters such as the shear modulus G (Eqs. 1–3), bulk modulus B (Eq. 4), Young's modulus E (Eq. 5), anisotropy ratio A (Eq. 6), and Poisson's ratio ν (Eq. 7) by applying the following equations:^{23–26}

$$G_v = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}), \quad (1)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}, \quad (2)$$

$$G = \frac{G_v + G_R}{2}, \quad (3)$$

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}), \quad (4)$$

Table I. Optimized lattice parameter, bulk modulus and its first derivative, and bandgap (E_g) of FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) compounds with cubic structure

| Material | a_0 (Å) | a_{exp} (Å) | B (GPa) | B' | Bandgap E_g^{dir} (eV) | Wyckoff Positions |
|----------|---|----------------------|-----------|-------|---|---|
| FeVAs | 5.506,* 5.49, ^a 5.51 ^b 5.49 ^c | — | 187.743* | 5.26* | 0.78* (GGA-TB-mbj) 0.34* (GGA-PBE) 0.37 ^a (GGA-PBE) 0.38 ^b (GGA-PBE) | Fe: 0.25, 0.25, 0.25 V: 0.5, 0.5, 0.5 As: 0, 0, 0 |
| FeVP | 5.351* 5.31 ^a 5.34 ^b 5.31 ^c | — | 219.739* | 4.01* | 0.66* (GGA-TB-mbj) 0.32* (GGA-PBE) 0.32 ^a (GGA-PBE) 0.30 ^b (GGA-PBE) | Fe: 0.25, 0.25, 0.25 V: 0.5, 0.5, 0.5 P: 0, 0, 0 |

*This work

^aRef. 4

^bRef. 5

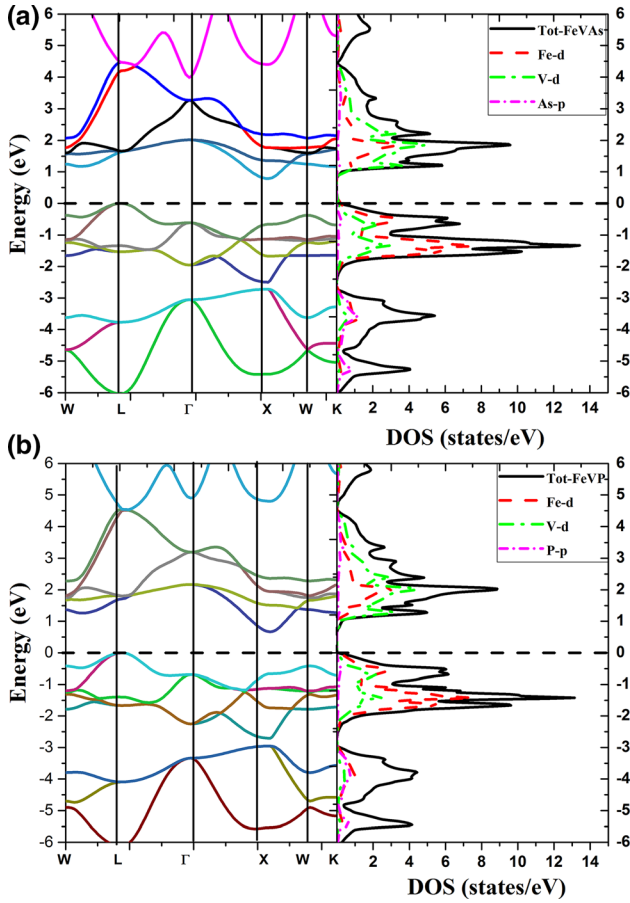
^cRef. 11


Fig. 1. Band structure and DOS of (a) FeVAs and (b) FeVP. Calculated using the TB-mBJ approximation.

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)}, \quad (5)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})}, \quad (6)$$

$$\nu = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)}. \quad (7)$$

The result obtained for the constant C_{11} for the FeVP compound is larger than that for FeVAs, indicating that the FeVP alloy exhibits greater resistance to unidirectional compression. For both FeVAs and FeVP, note that the C_{ij} values are positive and satisfy the criteria for mechanical stability (8):²⁷

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0, \\ C_{12} < B < C_{11}. \quad (8)$$

The bonding forces in solids are characterized by the Poisson's ratio ν . Based on our results, ν is 0.286 for FeVAs and 0.284 for FeVP, indicating an ionic contribution to the interatomic bonding in both compounds.²⁸ The ductile or brittle nature of a material is characterized by the (B/G) ratio according to Pugh's criterion.²⁹ The value of the (B/G) ratio of both compound FeVAs and FeVP is greater than 1.75, indicating that both compounds behave in a ductile manner. The E values obtained for FeVAs and FeVP are 233.004 GPa and 289.017 GPa, respectively, showing that FeVP is stiffer than FeVAs. The anisotropy ratio quantifies the degree of elastic anisotropy of an alloy. In a crystal, this parameter provides a measure of the anisotropy of the elastic wave velocity given by Eq. (6). An anisotropic ratio (A) is in the range of 1 reveals that the material is isotropic. In our case, the A value of FeVAs is around 1, implying that the system is highly isotropic, while FeVP presents an anisotropic ratio (A) of 1.30, indicating anisotropic behavior. The elastic anisotropy of the FeVX

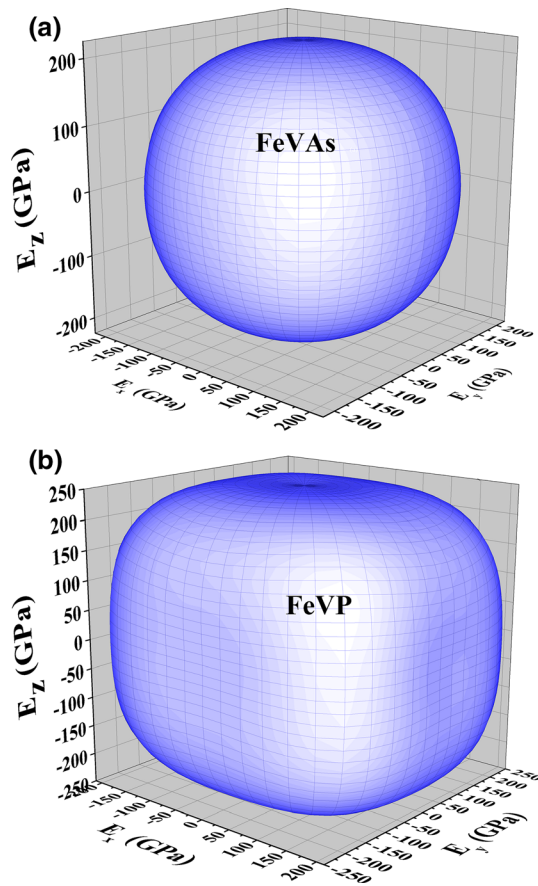


Fig. 2. Contour plots of Young's modulus for (a) FeVAs and (b) FeVP compounds in 3D space.

(X = As, P) materials in the cubic phase is calculated in different directions by determining the values of the Young's modulus in spherical coordinates using the formula³⁰

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - 0.5S_{44})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2), \quad (9)$$

where l_1 , l_2 , and l_3 represent the directional cosines, and the S_{ij} parameters are the elements of the elastic compliance matrix. As is well known, the distribution of atoms in different orientations controls the relation between the crystal and its deformation behavior. The Young's modulus of the FeVX (X = As, P) alloys is illustrated in three dimensions in Fig. 2a, b. The FeVAs compound shows a spherical shape, thus this compound is an isotropic system, whereas the FeVP compound exhibits elastic anisotropy according to the deviation from the spherical shape observed in the 3D diagram. To study the directional dependence of the Young's modulus, planar projections for the FeVX compounds with X = As and P are calculated and presented in Fig. 3a, b. For the FeVAs compound, the plane (001) has a spherical shape as compared with the plane (110). Furthermore, the plane (110)

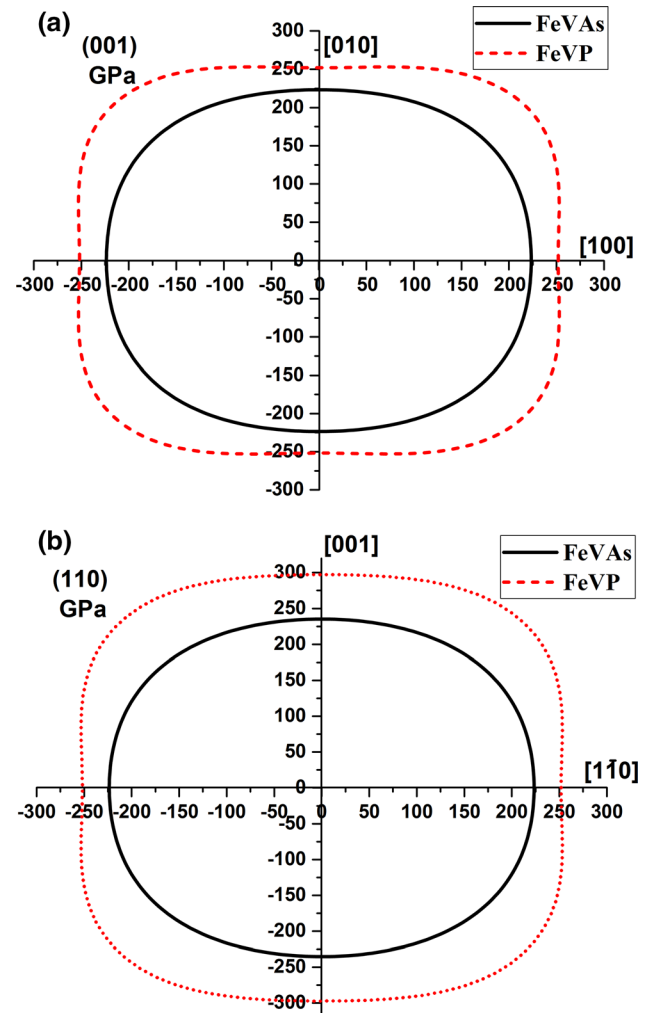


Fig. 3. (Color online) Planar projections of Young's modulus for FeVX (X = As, P) compounds on the (a) (001) and (b) (110) crystallographic planes.

presents greater anisotropy compared with the plane (001) for the FeVP compound. Note that, for both materials, the (110) plane shows higher anisotropy than the (001) plane.

The elastic parameters C_{ij} and other elastic constants are presented in Table II.

Transport Properties

The thermoelectric properties of both alloys are studied in the same phase C1b. This choice is based on the work of Shi et al.⁵ and Ahmed et al.,¹¹ who also quote the article published by Ma et al.,⁴ and also because the metastable phase (C1b) has a semiconducting character. Besides, it turns out that this phase is mechanically stable. In this study, we are interested in the semiconducting behavior, and the two alloys are found to be semiconducting in this phase. For reliability and better comparison, we carried out the calculations of both compounds FeVAs and FeVP in the same cubic phase C1b. We calculated the thermoelectric properties of FeVX

Table II. Calculated elastic constants C_{ij} (GPa), bulk modulus B (GPa), shear modulus G (GPa), Young's modulus E (GPa), Poisson's ratio ν , anisotropy factor A , and B/G ratio at equilibrium volume for cubic FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) compounds

| Material | C_{11} (GPa) | C_{12} (GPa) | C_{44} (GPa) | B (GPa) | G (GPa) | E (GPa) | ν | A | B/G |
|----------|----------------|----------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-------|------|-------|
| FeVAs | 296.894 | 124.313 | 93.529 | 181.840 | 90.5621 | 233.004 | 0.286 | 1.08 | 2.00 |
| FeVP | 351.569 | 159.677 | 125.103 | 223.642 | 112.492 | 289.017 | 0.284 | 1.30 | 1.98 |

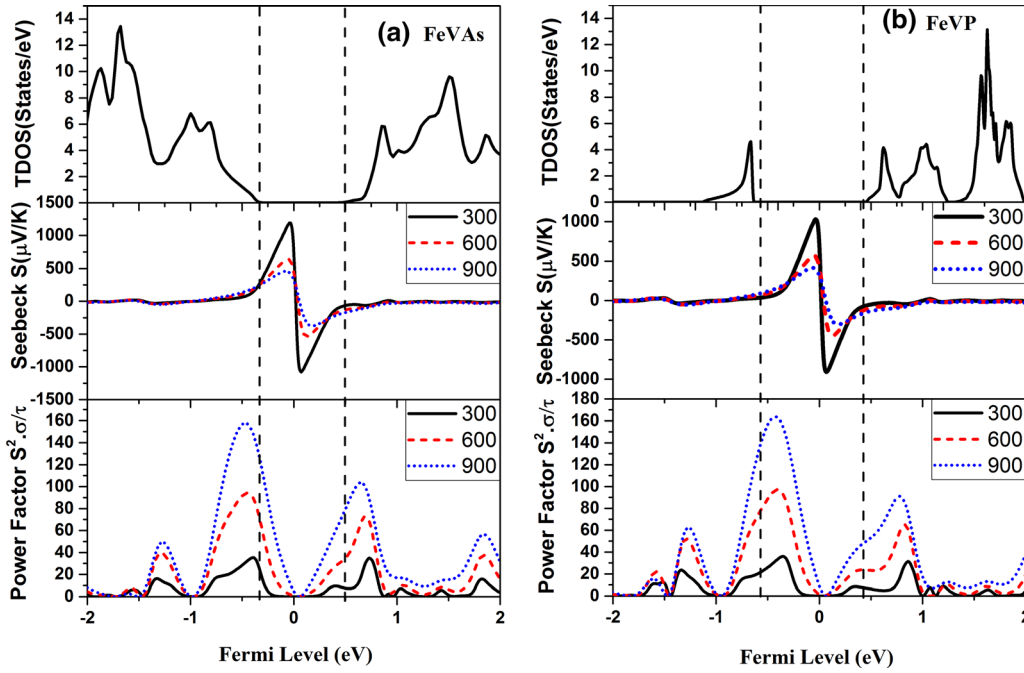


Fig. 4. Density of states ($\text{eV}^{-1} \text{u c}^{-1}$), Seebeck coefficient ($\mu\text{V K}^{-1}$), and power factor ($10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$) of (a) FeVAs and (b) FeVP versus Fermi level at 300 K, 600 K, and 900 K. Fermi level of 0 eV corresponds to the middle of the bandgap.

($X = \text{As}, \text{P}$) compounds using the BoltzTrap code.¹⁹ In this investigation, we computed the transport properties of FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) compounds such as the Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity, thermopower factor, and figure of merit. The thermoelectric properties of FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) alloys are depicted in Figs. 4 and 5 at various temperatures of 300 K, 600 K, and 900 K versus the chemical potential (μ). The greater positive values of the simulated thermopower S indicate that FeVAs and FeVP are p -type compounds. The peaks of the Seebeck coefficient are obtained at chemical potential (μ) values between -0.33 eV and 0.48 eV for FeVAs and between -0.58 eV and 0.42 eV for the FeVP compound, while beyond these points the thermopower S becomes zero, revealing that FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) materials will exhibit excellent transport properties in this region. The FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) compounds show greater thermopower at 300 K as compared with 600 K or 900 K.

At room temperature, FeVAs attains a maximum value of $1190 \mu\text{V K}^{-1}$, while FeVP exhibits a peak

value of $1030 \mu\text{V K}^{-1}$ for p -type doping; for n -type doping, FeVAs reaches a maximum of $1080 \mu\text{V K}^{-1}$, while FeVP achieves a value of $909 \mu\text{V K}^{-1}$. These results for FeVAs and FeVP are higher than those for RuVAs and RuVP when Fe is replaced by Ru.³¹ Note that the Seebeck coefficient S of both compounds decreases exponentially with temperature. To evaluate their efficiency as transport materials, the power factor (PF) is computed. The power factor of FeVAs and FeVP is greater for p -type than n -type. The PF of p -type is larger than that of n -type at given temperature for both compounds, indicating that p -type FeVAs and FeVP is better than n -type. In addition, for both compounds, the power factor increases with increasing temperature. At room temperature, the maximum PF for p -type is $35.30 \times 10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$ for FeVAs and $35.97 \times 10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$ for FeVP, while for n -type it reaches the value of $34.80 \times 10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$ for FeVAs and $31.33 \times 10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$ for FeVP.

To minimize the Joule heating effect,³² the alloy must have the largest value of electrical

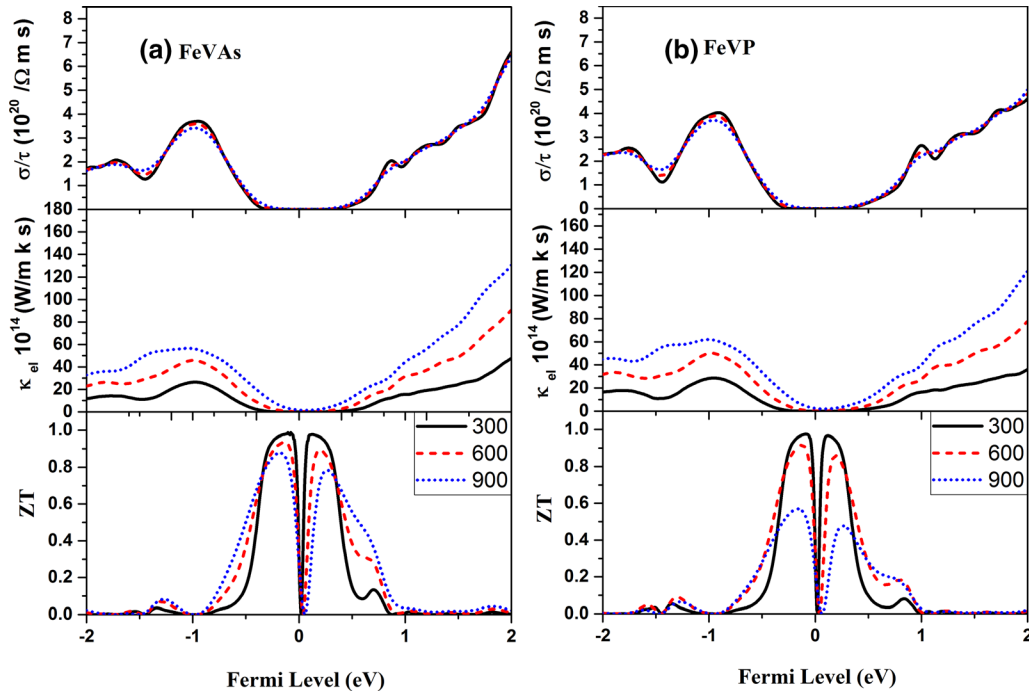


Fig. 5. Electrical conductivity σ/τ ($10^{20}/\Omega \text{ m s}$), thermal conductivity $\kappa_e \times 10^{14}$ ($\text{W m}^{-1} \text{ k}^{-1} \text{ s}^{-1}$), and figure of merit ZT of (a) FeVAs and (b) FeVP at temperatures of 300 K, 600 K, and 900 K versus Fermi level.

conductivity. The threshold points of FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) for p -type and n -type doping are -0.29 eV and 0.33 eV for FeVAs and -0.24 eV and 0.28 eV for FeVP, respectively. The electrical conductivity is zero in this region, while the FeVAs and FeVP compounds display good thermoelectric properties beyond these points. Note that increasing the temperature for both compounds has no important modification on the electrical conductivity. Transport devices should have low thermal conductivity to achieve more efficient thermoelectrics. In solid alloys, the thermal conductivity ($\kappa = \kappa_e + \kappa_L$) includes two parts, due to electronic carriers and phonon vibrations, but only the electronic part can be calculated using the BoltzTraP code.¹⁹ The thermal conductivity has a small value at chemical potentials of $\pm 0.5 \text{ eV}$. In this range, the FeVAs and FeVP compounds can provide high thermoelectric performance. The thermal conductivity of the studied materials increases with increasing temperature. The performance of a thermoelectric device using any alloy can be computed from the dimensionless figure of merit ZT ³³ given by

$$ZT_e = S^2 \sigma T / \kappa_e. \quad (10)$$

A ZT value greater than or equal to unity denotes a good transport device.³⁴ It is found that our compounds present a figure of merit of around unity at room temperature; the value of ZT for the FeVAs and FeVP alloys is about unity, indicating that these materials are good for use in thermoelectric

devices. In both the n -type and p -type regions, the ZT value of both materials increases greatly as the chemical potential tends to zero, due to the low values of κ_e and high values of the S coefficient in these regions. Beyond a chemical potential of $\pm 1.0 \text{ eV}$, the ZT values tend toward zero because of the strong decrease in the Seebeck coefficient and electrical conductivity in this region.

CONCLUSIONS

The FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) HH compounds were studied using first-principles calculations and Boltzmann transport theory, yielding their structural, electronic, elastic, and transport properties. The lattice parameter values obtained for FeVAs and FeVP are in agreement with previous data. The electronic properties indicate that both compounds are indirect-bandgap semiconductors. The results obtained using the TB-mBJ approach seem to be improved in comparison with those given by the GGA-PBE approach. The mechanical properties indicate that these compounds are ductile and mechanically stable. The (B/G) ratio for FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) is greater than 1.75, indicating that both compounds are ductile. The anisotropy properties reveal that the FeVAs compound is isotropic as compared with FeVP compound. The ZT values computed for the FeVX ($X = \text{As}, \text{P}$) alloys are around unity, indicating that they are potential candidates for use in electricity generation technologies.

REFERENCES

1. G. Boyle, *Renewable Energy* (Oxford: Open University, 2004).
2. T. Caillat, J.-P. Fleurial, and A. Borshchevsky, *J. Phys. Chem. Solids* 58, 1119 (1997).
3. A. Hong, L. Li, R. He, J. Gong, Z. Yan, K. Wang, J.-M. Liu, and Z. Ren, *Sci. Rep.* 6, 22778 (2016).
4. J. Ma, V.I. Hegde, K. Munira, Y. Xie, S. Keshavarz, D.T. Mildebrath, C. Wolverton, A.W. Ghosh, and W. Butler, *Phys. Rev. B* 95, 024411 (2017).
5. F. Shi, M. Si, J. Xie, K. Mi, C. Xiao, and Q. Luo, *J. Appl. Phys.* 122, 215701 (2017).
6. W. Xie, A. Weidenkaff, X. Tang, Q. Zhang, J. Poon, and T.M. Tritt, *Nanomaterials* 2, 379 (2012).
7. F. Rosi, E. Hockings, and N. Lindenblad, *RCA Rev. (US)* 22, 82 (1961).
8. M.-S. Lee, F.P. Poudeu, and S. Mahanti, *Phys. Rev. B* 83, 085204 (2011).
9. W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
10. G. Heyd, *J. Chem. Phys.* 118, 8207 (2003).
11. R. Ahmad, A. Gul, and N. Mehmood, *Mater. Res. Express* 6, 046517 (2019).
12. J. Sjöström and T. Jarlborg, *J. Magn. Magn. Mater.* 98, 85 (1991).
13. E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
14. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Knasnicka, and J. Lunitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Programme for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
15. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
16. S. Kumar, S. Pandey, and S. Auluck, *Adv. Opt. Mater.* 2, 10 (2014).
17. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
18. J.D. Pack and H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16, 1748 (1977).
19. G.K. Madsen and D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175, 67 (2006).
20. F. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30, 244 (1944).
21. J. Ma, J. He, D. Mazumdar, K. Munira, S. Keshavarz, T. Lovorn, C. Wolverton, A.W. Ghosh, and W.H. Butler, *Phys. Rev. B* 98, 094410 (2018).
22. Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* 65, 104104 (2002).
23. S. Wang and H. Ye, *Phys. Status Solidi B* 240, 45 (2003).
24. A. Bouhemadou and R. Khenata, *Phys. Lett. A* 362, 476 (2007).
25. B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, and P. Schmidt, *Intermetallics* 11, 23 (2003).
26. A. Maachou, H. Aboura, B. Amrani, R. Khenata, S.B. Omran, and D. Varshney, *Comput. Mater. Sci.* 50, 3123 (2011).
27. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Clarendon, 1954).
28. I. Shein and A. Ivanovskii, *Solid State Commun.* 151, 671 (2011).
29. S. Pugh, *Lond. Edinb. Dubl. Philos. Mag. J. Sci.* 45, 823 (1954).
30. A. Bouhemadou, D. Allali, S. Bin-Omran, E.M.A. Al Safi, R. Khenata, and Y. Al-Douri, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 38, 192 (2015).
31. S. Chibani, O. Arbouche, M. Zemouli, Y. Benallou, K. Amara, N. Chami, M. Ameri, and M. El Keurti, *Comput. Condens. Matter* 16, e00312 (2018).
32. H.R. Aliabad, M. Ghazanfari, I. Ahmad, and M. Saeed, *Comput. Mater. Sci.* 65, 509 (2012).
33. G.S. Nolas, J. Sharp, and J. Goldsmid, *Thermoelectrics* (Berlin: Springer, 2001).
34. T. Takeuchi, *Mater. Trans.* 50, 2359 (2009).

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

**TRAVAUX RÉALISÉS DURANT
LA FORMATION DOCTORALE**

CHAMI Nadir

Travaux réalisés durant la formation doctorale

Publications Internationales

- **S. Chibani , O. Arbouche , M. Zemouli , Y. Benallou , K. Amara , [N. Chami](#), M. Ameri, M. El Keurti** « First-principles investigation of structural, mechanical, electronic, and thermoelectric properties of Half-Heusler compounds RuVX (X=As, P, and Sb) » Computational Condensed Matter (2018)
- **Chibani, S., [Chami, N.](#), Arbouche, O., Amara, K., & Kafi, A.** (2020). Structural, elastic, electronic and transport properties of CoVX (X= Ge and Si) compounds: A DFT prediction. Computational Condensed Matter, e00475.
- **[N. Chami](#), O. Arbouche, S. Chibani, FZ.Driss Khodja, K. Amara, M. Ameri, Y. Al-douri , M. Adjdir** « Computational Prediction of Structural, Electronic, Elastic, and Thermoelectric Properties of FeVX (X= As, P) Half-Heusler Compounds» Journal of Electronic Materials volume 49, pages 4916–4922(2020).
- **Bouchikhi, N., Adjdir, M., Bendeddouche, C. K., Ramdani, A., Guezzen, B., Tabti, H. A., ... & [Chami, N.](#)** (2021). The influence of the incorporation method and mass ratio of copper on the antibacterial activity of MCM-41. Silicon, 13(12), 4473-4480.

Communications Internationales

- **SAADAOUI Fatiha, DJAAFRI Tayeb, ZEMOULI Mostefa, [CHAMI.Nadir](#), Driss Khodja Fatima zohra, HAMADA Halima, Driss Khodja Mohammed** “ First- Principales calculations of structural, elastic, electronic, and optical properties of Na₃BRO. 1er International Conference on Renewable Materials and Energies” Octobre 26-27.2022 Ouargla- Algeria
- **Yahi Youcef, Driss Khodja Fatima zohra, Benallou Yassine, [Chami Nadir](#), Amine Abdelmalek, Reda Mohamed Hamou** « BCI application control a virtual Robot using multi-classifier for Rehabilitation app” 2022 IEEE International workshop on metrology for extended reality artificial intelligence and neural engineering” October 26,28,2022 Rome, Italy

- **Yahi Youcef, Benallou Yassine, Driss Khodja Fatima, Garadi Ahmed, [Chami Nadir](#), Amine Abdelmalek** « Classification of EEG signal for detection Epileptic disease using multi- methods of machine learning comparatives » International conference on innovative materials manufacturing and advanced technologies IMMAT'2022 Held from 27 to 29 October 2022 at HOTEL EL MOURADI PALACE 5* PORT EL KANTAOUI–Sousse, Tunisia.

Communications nationales

- **Yahi Youcef, Benallou Yassine, [Chami Nadir](#) , Yasser Radouane, MANSOURI Boualem et Driss Khodja Fatima Zohra** “ Realization of a bionic hand by 3D technology for the motor paralyzed controlled using EEG and EMG” 12^{ème} Journée Doctorale de Physique, Université de Saïda, 18 Juin 2022, Faculte des sciences (Campus Eriad INES) Saida- Algerie