N° d'ordre :

Université de Saida – Dr. Moulay Tahar
Faculté de Science et Technologie

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ème Cycle

Spécialité : Instrumentation Médicale

Filière : Génie Biomédical

Par :

KHALDI Ahmed

Thème :

Etude des Propriétés Électroniques, Magnétiques et Thermoélectriques des Matériaux Appliqués aux Dispositifs Biomédicaux

Thèse soutenue le 21 décembre 2023 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	Driss Khodja Fatima Zahra	Prof.	Université de Saida - Dr. Moulay Tahar	Présidente
02	Benallou Yassine	Prof.	Université de Saida - Dr. Moulay Tahar	Encadreur
03	Cherifi Abdelhamid	Prof.	Université de Saida - Dr. Moulay Tahar	Co-encadreur
04	Nouri Keltouma	Prof.	Université de Saida - Dr. Moulay Tahar	Examinatrice
05	Mokaddem Allel	Prof	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examinateur
06	Berber Mohamed	Prof.	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examinateur
07	Arbouche Omar	Prof.	Université de Saida - Dr. Moulay Tahar	Invité

Etude Des Propriétés Electroniques, Magnétiques Et Thermoélectriques Des Matériaux Appliqués Aux Dispositifs Biomédicaux

Résumé :

Les propriétés remarquables des matériaux solides sont d'une plus grande envergure pour l'aboutissement a des applications nouvelles est intéressantes dans le domaine de l'instrumentation biomédicale. Nous allons prédire les propriétés de nouveaux matériaux à faible cout, telle que les propriétés magnétiques qui peuvent être exploitées dans le domaine de la résonance magnétique et les propriétés thermoélectriques qui peuvent intervenir dans la mesure et la quantification de la chaleur de la thermographie. Dans cette thèse, nous présentons une étude de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés remarquables dans le domaine de l'instrumentation médicale. L'évaluation de ces propriétés se fera par Combinaison des calculs de la structure électronique par les codes Wien2k avec la théorie du transport de Boltzmann incorporée dans le code BoltzTraP pour interpréter et prédire les performances.

Mots clés : Thermoélectricité ; DFT ; Demi-Métaux ; Spintronique ; Biomédical ; Magnétisme.

دراسة الخواص الإلكترونية والمغناطيسية والكهروحرارية للمواد المطبقة على الأجهزة الطبية

ملخص

الخصائص المميزة للمواد الصلبة تمثل مجال مهم في تحقيق تطبيقات جديدة ومثيرة للاهتمام في مجال الأجهزة الطبية الحيوية. سوف نتنبأ بخصائص مواد جديدة منخفضة التكلفة، مثل الخصائص المغناطيسية التي يمكن استغلالها في مجال الرنين المغناطيسي والخصائص الكهرو حرارية التي تستعمل في القياس الكمي للحرارة للتصوير الحراري ويمكن استعمالها أيضا كطاقات متجددة لتحقيق مولدات طاقة للأجهزة المنخفضة الاستهلاك. في هذه الرسالة قدمنا دراسة لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لتحديد الخصائص المميزة في مجال الأجهزة الطبية كما تم إجراء تقييم هذه الخصائص من خلال الدمج بين حسابات التركيب الإلكتروني بواسطة برنامج Wien2k ومعادلة النقل لبولتزمان المدمجة في كود BoltzTraP لتوقع بالأداء.

كلمات مفتاحية الكهرباء الحرارية - نصف معادن – سبينترونيكس - الطب الحيوي – المغناطيسية – DFT

Study of the Electronic, Magnetic and Thermoelectric Properties of Materials Applied to Biomedical Devices

Abstract:

The remarkable properties of solid materials are of greater scope for the culmination of new and interesting applications in the field of biomedical instrumentation. We will predict the properties of new low-cost materials, such as the magnetic properties that can be exploited in the field of magnetic resonance and the thermoelectric properties that can be involved in the heat quantification measurement of thermography. In this thesis, we present a study of density functional theory (DFT) to determine its remarkable properties for the field of medical instrumentation. The evaluation of these properties will be done by combining the calculations of the electronic structure by the Wien2k codes with the Boltzmann transport theory incorporated in the BoltzTraP code to interpret and predict the performances.

Keywords: Thermoelectricity; DFT; Half-Metals; Spintronics; Biomedical; Magnetism.

Je Dédier Ce Travail A Mes Chers Parents,
A Ma Sœur, Mon Petit Frère, A Ma Femme,
Et A Mes Deux Petites Filles Sirine Et Inès.

Remerciements

دَعْوَاهُمْ فِيهَا سُبْحَانَكَ اللَّهُمَّ وَتَحِيَّتُهُمْ فِيهَا سَلَامٌ وَآخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ (يونس:10)

اللهم لك الحمد والشكر كما ينبغي لجلال وجهك وعظيم سلطانك

Je remercie en premier lieu ALLAH le tout puissant de nous avoir accordé la patience, le courage, et la volonté pour terminer ce travail.

J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, Professeur **BENALLOU Yassine**, pour m'avoir introduit dans le domaine de la recherche. Je salue sa compétence, sa patience, et ses judicieux conseils qui m'ont permis de réaliser ce modeste travail, je le remercie de m'avoir suivi et soutenu avec tant d'énergie tout au long de ces années et jusqu'à la dernière minute.
Je reste fort reconnaissant envers vous professeur, merci infiniment.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury de cette thèse : Madame **Driss Khodja Fatima Zahra** qui à accepter de présider le jury de cette thèse, je remercie vivement. Madame **Nouri Keltouma**, Monsieur **Mokaddem Allel**, Monsieur **Arbouche Omar**, et Monsieur **Berber Mohamed** qui m'ont fait l'honneur d'examiner et d'évaluer ce travail.

J'exprime aussi ma reconnaissance à toutes les personnes du laboratoire et particulièrement à Monsieur **Cherifi Abdelhamid** pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire LTC « Technologies des Communications » de l'université de Saïda – Dr Moulay Tahar, Faculté de technologie, il n'aurait pas pu se faire sans la collaboration de l'ensemble de ses membres.

Je remercie également mes parents et ma femme pour leur soutien continu, leur patience et leurs encouragements tout au long de cette recherche.

Je remercie également tous mes collègues, je leur transmets ici l'expression de ma sympathie.

Enfin, je remercie particulièrement toutes les personnes qui me sont chères : Ma gratitude va vers ma chère mère qui a sacrifié de plus cher pour m'éclaircir le chemin de la vie, merci à toutes les personnes qui m'ont soutenue, parfois même de loin, et ils m'ont encouragée pour arriver à ce stade ultime de mes études universitaires.

Table des Matières

Table Des Matières

Liste Des Figures

Liste Des Tableaux

Liste Des Abréviations

Liste Des Publications Et Conférences

Introduction Générale

Chapitre 1 : Etat De L'art De La Thermoélectricité Et Applications Aux Dispositifs Biomédicaux

1.1. Introduction …… 04
1.2. Les Effets Thermoélectriques …… 04
1.2.1 L'effet Seebeck …… 04
1.2.2 L'effet Peltier …… 05
1.2.3 L'effet Thomson …… 05
1.3. Les Grandeurs Caractéristiques…… 07
1.3.1 Le coefficient Seebeck…… 07
1.3.2 La Conductivité Electrique…… 09
1.3.3 La Conductivité Thermique…… 10
1.3.4 Le Facteur de Mérite (ZT) …… .10
1.4. Etat de L'art des Matériaux Thermoélectriques…… 11
1.4.1. Les Nouveaux Matériaux Thermoélectriques …… 12
1.4.2. Les Composés Intermétalliques…… 13
1.4.2.1. Les Half-Heusler…… 13
1.4.2.2. Les Clathrates…… 14
1.4.2.3. Les Skutterudites…… 17
1.4.2.4. Les Phases De Zintl…… 19
1.4.3. Les Composés Oxydes…… 20
1.4.4. Les Composés Chalcogénures…… 22
1.5. Les Applications Médicales De La Thermoélectricité…… 23
1.5.1. Conversion de La chaleur humaine pour alimentés les dispositifs biomédicaux..... 25
1.5.2. Applications De Chauffage Et De Refroidissement…… 30
1.5.3. Applications Portables…… 34
1.5.4. Applications Implantable…… 37
1.6. Propriétés Requises Des Métaux Utilisés Dans Les Dispositifs Biomédicaux…... 40
1.6.1. Microstructure du métal et de ses alliages…… 41
1.6.2. Propriétés physiques et mécaniques des métaux…… 42
1.6.3. Biocompatibilité des métaux…… 43

1.7. Le Tantale Et ses avantages…… 43
1.8. Propriétés physicochimiques du Tantale et ses avantages dans les applications médicales
1.9. Le Tantale Dans Les Dispositifs Biomédicaux…….. 48
1.9.1. Condensateurs Au Tantale Pour Des Applications Médicales……. 50
1.9.2. Le Tantale comme Biomatériau…… 52
1.9.3. Stent Cardiaque en Tantale…… 53
1.10. Conclusion…… 54
Bibliographie……. 55

Chapitre 2 : Les Demi-Métaux Ferromagnétiques Et La Spintronique Utilisés Dans Les Dispositifs Biomédicaux

2.1. Introduction…… 61
2.2. État de l'art……. 62
2.3. Les Différentes Formes De Magnétisme…… 63
2.3.1. Diamagnétisme…….. 68
2.3.2. Paramagnétisme……. 69
2.3.3. Ferromagnétisme…… 70
2.3.4. Ferrimagnétisme…… 70
2.3.5. Antiferromagnétisme……. 71
2.4. Alliages d'Heusler Et Demi-Heusler…….. 72
2.5. Les Composés Heusler Et Le Magnétisme……. 74
2.5.1. La Règle De Slater Pauling…… 76
2.6. Matériaux Magnétiques Pour La Spintronique……... 77
2.6.1. Magnétorésistance Géante……. 81
2.6.2. Magnétorésistance Tunnel……. 83
2.7. Les Demi-Métaux Dans La Spintronique…… 84
2.8. La Spintronique Utilisés Dans Les Dispositifs Biomédicaux…… 86
2.9. Composés Heusler à base de zirconium (Zr) pour les applications spintronique biomédicales……..… 91
2.10. Conclusion…… 93
Bibliographie……..… 94

Chapitre 3 : Formalisme Théorique Sur Les Méthodes De Calcul

3.1. Introduction……. 98
3.2. L'équation de Schrödinger……. 98
3.3. L'approximation de Born-Oppenheimer……...… 100
3.4. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)……. 102
3.4.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn……... 102
3.4.2. Les équations de Kohn et Sham……. 103
3.4.3. Potentiel d'échange et de corrélation…….. 104
3.4.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)……. 104
3.4.3.2. L'approximation de gradient généralisé (GGA)…… 105
3.4.3.3. L'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE)……. 106
3.4.3.4. L'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof pour les solides (GGA-PBEsol)……... 106
3.4.3.5. L'approximation de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson (TB-mBJ)……..… 107

3.5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)……. 108
3.5.1 Introduction……...…… 108
3.5.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW)……. 109
3.5.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).... 111
3.5.4 Méthode APW+lo…….…. 112
3.5.5 Principe de la méthode FP-LAPW……...…. 113
3.6. Le Code Wien2k……. 114
3.7. Conclusion……..…… 117
Bibliographie……. 118

Chapitre 4 : Résultats Et Discussions

4.1. Introduction…….…. 120
4.2. Détails de calcul …….. 120
4.3. Partie Thermoélectrique……...…… 121

4.3.1. Propriétés structurales……...….. 121
4.3.2. Propriétés élastiques……...…. 122
4.3.3. Propriétés électronique……...…. 124
4.3.3.1. Densité d'états électronique……...…. 124
4.3.3.2. Structure de bandes……. 125
4.3.4. Propriétés thermoélectriques……...…. 127
4.3.4.1. Coefficient de Seebeck……... 127
4.3.4.2. Conductivité électrique……... 128
4.3.4.3. Conductivité thermique……..…… 129
4.3.4.4. Figure de mérite…….. 130
4.3.4.5. Facteur de puissance thermique et dopage optimal…….131
4.3.5. Comsol – Simulation d'un générateur thermoélectrique……. 133
4.3.5.1. Analyses par la méthode des éléments finis……...…. 134
4.3.5.2. Modélisation de la géométrie……. 135
4.3.5.3. Maillage par la méthode des éléments finis…… 137
4.3.5.4. Distribution de la Température dans les différents modelés
4.3.5.5. Modélisation d'un générateur thermoélectrique……. 139

4.4. Partie Magnétique……. 141
4.4.1. Propriétés structurales……..... 141
4.4.2. Propriétés élastiques……...…. 143
4.4.3. Propriétés électronique…… 145
4.4.4. Propriétés Magnétique……. 148
4.4.5. Comsol - Simulation du chauffage par micro-ondes d'une tumeur cancéreuse
4.4.5.1. Géométrie du foie et de la sonde insérée……...……. 151
4.4.5.2. Paramètres Des Matériaux…….. 151
4.4.5.3. Résultat de la Simulation……...…. 152
4.5.Conclusion et Perspectives …….
155
Bibliographie……...…… 156

Conclusion Générale et Perspectives
Publications

Liste Des Figures

1.1	Schéma illustrant l'effet Seebeck	05
1.2	Schéma illustrant l'effet Peltier	05
1.3	Figure montrant l'expérience de l'effet Thomson	06
1.4	Evolution du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique, et du facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge	11
1.5	Polyèdres formant des Clathrates : (A) dodécaèdre pentagonal à 20 sommets ; (B) tétrakaïdécaèdre à 24 sommets ; (C) pentakaidécaèdre à 26 sommets ; et (D) un hexacaïdécaèdre à 28 sommets	15
1.6	Structure cristalline des Clathrates : (A) Clathrates de type I ; (B) deux polyèdres adjacents dans le Clathrates de type I ; (C) Clathrates de type II ; (D) Clathrates de type III ; (E) Clathrates de type VIII ; et (F) cage asymétrique en Clathrates de type VIII	16
1.7	La structure cristalline des composés skutterudites remplie	18
1.8	Exemples de structures de phases de Zintl montrant les régions de liaison covalente (atomes bleus et rouges) séparées des régions ioniques (atomes jaunes) (A) CaZn2Sb2 et (B) BaGa2Sb2	19
1.9	Structure cristalline de l'oxyde de cobalt en couches Bi2Sr2Co2Oy	21
1.10	Figure de mérite ZT pour les oxydes de cobalt en couches pour les matériaux thermoélectriques conventionnels de type p	22
1.11	Coordination de type octaédrique pour des composés Chalcogénures	22
1.12	Schéma d'un générateur thermoélectrique avec un seul couple thermoélectrique et deux jambes	24
1.13	Module thermoélectrique avec thermopile et schéma équivalent	25
1.14	Un générateur thermoélectrique flexible basé sur un tissu de verre et une structure autoportante	27
1.15	Applications de la technologie de récupération d'énergie thermique : (a) Un générateur thermoélectrique tout tissu extensible à base de fibres thermoélectriques tissées. (b) Réseau d'unités thermoélectriques intégré avec un T-shirt. (c) Un générateur thermoélectrique extensible et adaptable à la forme intégrée à un capteur de force. (d) Un réseau de capteurs à double paramètre température-pression autoalimenté basé sur des matériaux thermoélectriques organiques supportés par une microstructure	28
1.16	Dispositif implanté à ruban flexible de polymère	29

1.17	Électroencéphalographe à générateur thermoélectrique	30
1.18	Oxymètre de pouls autonome	30
1.19	Couverture rafraîchissante pour le traitement d'un nourrisson	31
1.20	Thermocycleurs ou machine PCR	31
1.21	Dispositif de refroidissement et de chauffage par cryothérapie thermoélectrique dans un manchon en polymère contenant deux modules thermoélectriques placés sur une cuisse humaine	32
1.22	Dispositif thermoélectrique pour refroidir la tête humaine	33
1.23	Une illustration d'un système de surveillance physiologique sans fil	35
1.24	Les composants typiques d'un dispositif biomédicale implantable	37
1.25	Dispositifs médicaux implantables sans fil	39
1.26	Minerai de tantale (tantalite) en provenance d'Australie	43
1.27	Exemple de lingot de tantale	44
1.28	Tantale en poudre	45
1.29	Tube d'anneau de tantale	45
1.30	Feuille de tantale de haute pureté	46
1.31	Dispositif de ventilation pulmonaire artificielle	49
1.32	Circuit imprimé d'un ventilateur médical avec condensateurs au tantale entourés en rouge	50
1.33	Circuit imprimé du CPU principal du ventilateur médical montrant les condensateurs au tantale entourés en rouge	50
1.34	Multiples applications orthopédiques pour le tantale poreux (tibia monobloc, bouton de rotule, implant pour ostéonécrose et colonne vertébrale, et implants d'arthrose)	52
1.35	Stent cardiaque	52
1.36	Schéma montrant l'implantation d'un stent dans une artère obstruée par une plaque	53
2.1	Exemples de capteurs électrochimiques	62
2.2	Schéma illustrant les défis des nano robots et des nano nageurs pour l'administration de médicaments et la thérapie	63
2.3	Différents types de nano robots nageurs, leurs champs de conduite, et leurs tailles	64
2.4	Moteurs à globules rouges. a) illustration schématique de guidage magnétique propulsé par ultrasons, b) Préparation des Moteurs à globules rouges : des nanoparticules magnétiques sont chargées dans des moteurs réguliers en	64

	utilisant une méthode d'encapsulation par dilution hypotonique	
2.5	Micro robot pour ouvrir mécaniquement une membrane cellulaire. A) Schéma du micro robot forant sur la membrane cellulaire. B) Image au microscope des micro biotubes	65
2.6	Nano moteurs tubulaires bio fonctionnalisés pour l'isolement sélectif des cellules cancéreuses	65
2.7	Décontamination environnementale par micro moteurs tubulaires à réaction catalytique. A) Nano moteurs tubulaires en zircone pour l'élimination des composés organophosphorés. B) Micro moteurs tubulaires à base de graphène pour la décontamination et la collecte du plomb	66
2.8	Schéma montrant la configuration de fer Selon la règle de Hund	66
2.9	Schéma montrant la loi de Lenz	67
2.10	Ordonnancement magnétique dans un matériau ferrimagnétique	70
2.11	Ordonnancement magnétique dans un matériau antiferromagnétique	71
2.12	Tableau périodique des composés de Heusler	72
2.13	La structure cristalline des alliages (a) Demi Heusler et (b) Plein-Heusler	73
2.14	Structures cristallines des composés full-Heusler	76
2.15	La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre d’électrons de valence	75
2.16	Schéma de densité d'états (DOS) de ferromagnétiques demi-métalliques (à gauche) et de semi-conducteurs sans espace de spin (à droite)	78
2.17	Half-Metallic Antiferromagnet configuration	79
2.18	La structure électronique d'un isolant topologique	79
2.19	Différents types de semi-conducteurs : (a) semi-conducteur magnétique ; (b) semi-conducteur magnétique dilué ; (c) semi-conducteur non magnétique	80
2.20	Magnétorésistance Géante	81
2.21	Capteur magnétique miniaturisé pour la magnéto myographie implantable	86
2.22	**(A)** Images optiques des capteurs bioélectroniques sur la peau tels que fabriqués **(B)** Montage du capteur en graphène sur la peau	89
2.23	Implant à base de graphène pour le système nerveux. (A) Schéma de la section transversale d'un transistor au graphène. (B) Schéma de l'implant placé sur la surface du cerveau du rat	89
2.24	Utilisations biomédicales de la céramique de zircone dans les applications modernes de remplacement et de réparation osseuse. Celles-ci incluent l'application de biocéramiques en zircone comme implants orthopédiques, de films minces et de revêtements sur d'autres implants métalliques, des échafaudages osseux poreux et des matériaux de substitution, et des ciments osseux	91

3.1	Répartition de la maille unitaire en sphères Muffin-tin et régions interstitielles.	109
3.2	Schéma du code WIEN2K	116
4.1	Les densités d'état totales et partielles avec le potentiel TB-mBJ pour **(a)** TaCoSn, **(b)** TaIrSn et **(c)** TaRhSn.	125
4.2	Structures de bande avec le potentiel TB-mBJ pour **(a)** TaCoSn, **(b)** TaIrSn et **(c)** TaRhSn.	126
4.3	**C**oefficient de Seebeck S (μV/K) et le facteur de puissance en fonction du potentiel chimique μ aux températures de 300, 600, et 900 K pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn.	128
4.4	Conductivité électrique σ/τ (10^{20} /Ω m s) pour **(a)** TaCoSn, **(b)** TaIrSn et **(c)** TaRhSn, et la conductivité thermique K_{el}/τ (10^{14} W/mK s) pour **(d)** TaCoSn, **(e)** TaIrSn and **(f)** TaRhSn aux températures de 300, 600 and 800 K.	129
4.5	Figure de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique (μ) aux températures de 300, 600 et 900 K pour (**a)** TaCoSn, **(b)** TaIrSn and **(c)** TaRhSn.	130
4.6	Variations du facteur de puissance thermoélectrique $S^2\sigma/\tau$ (10^{14}μW/cm K^2 s) en fonction de la concentration porteurs (carrier/unit. Cell.) aux températures de 300, 600 et 900 K pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn pour le dopage de type p et de type n.	132
4.7	Organigramme de la méthode de simulation du module thermoélectrique.	133
4.8	Représentations schématiques des modèles conceptuels. **A** Jambe rectangulaire. **B** Jambe trapézoïdale. **C** Jambe Y. **D** Jambe X. **E** Jambe I.	136
4.9	Maillage des modèles conceptuels. **A** Jambe rectangulaire. **B** Jambe trapézoïdale. **C** Jambe Y. **D** Jambe X. **E** Jambe I.	137
4.10	Distribution de la température selon le modèle. **A** Jambe rectangulaire. **B** Jambe trapézoïdale. **C** Jambe Y. **D** Jambe X. **E** Jambe I.	138
4.11	**A.** Modèle type du générateur thermoélectrique avec notre composé. **B.** Géométrie du générateur thermoélectrique. **C.** Maillage de la géométrie du générateur thermoélectrique.	140
4.12	**A.** Coefficient Seebeck **B**. Conductivité thermique **C**. Conductivité électrique **D.** Variation du courant électrique de sortie en fonction de la différence de température.	141
4.13	L'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire pour les composés Mn_2ZrX (X=As, Bi) dans la structure de type Hg_2CuTi.	142
4.14	Structures de bande des alliages Mn_2ZrX (X = As, Bi) à l'équilibre pour les polarisations spin-down et spin-up	146
4.15	DOS partiels calculés avec GGA-PBESOL + TB-MBJ pour les alliages Mn_2ZrX (X = As, Bi) à leurs constantes de réseau d'équilibre.	147
4.16	Moments magnétiques totaux et atomiques en fonction de la constante de réseau pour les alliages Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi.	150
4.17	Schéma montrant l'antenne insérée dans le tissu biologique.	151
4.18		153

4.19 La distribution de la température dans le tissu hépatique. 153

Figure montrant les cellules endommagées pour plusieurs intervalles de temps.

Liste Des Tableaux

1.1 Exigences d'alimentation des dispositifs biomédicaux portables 36

1.2 Exigences relatives aux métaux pour les dispositifs médicaux 41

1.3 Propriétés du Tantale 48

4.1 Paramètres de maille calculés (a) en (Å), B le module de compressibilité (en GPa) et ça dérivé B' de TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn 122

4.2 Constantes (C_{11}, C_{12}, C_{44}) (en GPa), le module de cisaillement (G_V, G_R and G_H) (en GPa), (B/G) ratio, le module de Young (E) (en GPa), coefficient de Poisson (ν) et le pourcentage d'anisotropie (A_G) pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn avec la GGA-PBEsol 123

4.3 Gaps d'énergie en (eV) aux points de haute symétrie pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn 126

4.4 Facteur de puissance thermoélectrique $S^2\sigma/\tau$ ($10^{14}\mu W/cm\ K^2\ s$) et niveau optimal de dopage correspondant (porteur/unit. Cell.) pour le type de dopage p et n aux températures de 300, 600 et 900 K pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn. 131

4.5 Durée du calcul (S), Potentiel électrique (V), et norme du champ électrique (V/m) pour les différents types de jambes géométriques. 139

4.6 La constante de réseau calculée (a), le module de masse (B), la dérivée de pression (B'), le gap (en eV), et l'énergie de formation (Ef) des composés Mn2ZrAs et Mn2ZrBi dans la structure optimisée de type Hg2CuTi pour l'état ferromagnétique (FM) 143

4.7 Paramètres élastiques Cij (en GPa), le module d'Young E (en GPa), les modules de cisaillement G, GV et GR (tous en GPa), le coefficient de Poisson (ν), l'anisotropie élastique A et le ratio B /G (où B est le module de masse en GPa) calculé pour Mn_2ZrX (X=As, Bi) 144

4.8 Moments magnétiques totaux et partiels calculés pour Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi. 149

Liste Des Abréviations

LAST: Lead Antimony Silver Tellurium

PGEC: Phonon Glass Electron Crystal

TEG: Thermoelectric Generator

PEDOT: Poly Ethylenedioxythiophene

PSS: Polystyrene Sulfonate

EEG: electroencephalograph

PCR: Polymerase Chain Reaction

ADN: Deoxyribonucleic Acid

MRI: Magnetic Resonance Imaging

ECG: Electrocardiogram

GMR: Giant Magneto Resistance

TMR: Tunnel Magneto Resistance

MRAM: Magnetoresistive Random Access Memory

DFT: Density Functional Theory

LDA: Local Density Approximation

GGA: Generalized Gradient Approximation

HF: Hartree-Fock

HK: Hohenberg-Kohn

KS: Kohn-Sham

PBE: Perdew Burke Ernzerhof

GGA-PBE: Generalized Gradient Approximation developed by Perdew-Burke-Ernzerhof

GGA-PBEsol: Generalized Gradient Approximation developed by Perdew–Burke–Ernzerhof for solids

TB mBJ: Tran Blaha modified Becke-Johnson

LAPW: Linearized Augmented-Plane-Wave method

FP LAPW: Full Potential Linearized Augmented Plane Wave

VRH : Voigt-Reuss-Hill approximation

Liste Des Publications Et Conférences

Publications

- **[1] Ahmed Khaldi**, Mostefa Zemouli, Yassine Benallou, Mehdi Damou, Kadda Amara, and Mohamed El Keurti. First-Principles Study of Structural, Electronic, Magnetic and Half-Metallic Properties of Mn_2ZrX (X = As, Bi) Full Heusler Alloys. *SPIN. World Scientific Publishing Company, 2023.*

- **[2] Khaldi, A.**, Benallou, Y., Zemouli, M., Amara, K., and El Keurti, M. First Principle Study and Optimal Doping for High Thermoelectric Performance of TaXSn Materials (X = Co, Ir and Rh). *Journal of Nano-and Electronic Physics, 2021.*

Conférences

- **[1] A. Khaldi,** Y. Benallou, M. Zemouli, K. Amara, F. Khelfaoui, "Theoretical Investigations of Structural stability, Electronic Structures, and Thermoelectric performances of ZrIrAs" *1st International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials (IC-SEAM'21)* 21, 22 April 2021, Ouargla, Algéria.

- **[2] A. Khaldi,** Y. Benallou, "Etude Premiers Principe et Dopage Optimal pour Hautes Performances Thermoélectriques du Matériau TaCoSn" *International Conférence on Innovative Applied Energy (DZENERGY 2021),* 26, 27 March 2021, Hassi Messaoud, Ouargla. Algéria.

- **[3] Khaldi Ahmed**, Benallou Yassine and Zemouli Mostefa. « Etude premiers principe et dopage optimal pour hautes performances thermoélectriques des matériaux TaIrSn et TaRhSn ». *1st National Conference on Science & Technology. 1st NCST22*, 27th-28th JUNE 2022, Mascara, Algeria.

- **[4] Ahmed Khaldi**, Yassine Benallou, Mostefa Zemouli, Kadda Amara, and Mohamed El Keurti. « Études des propriétés structurales, électroniques, et Thermoélectriques des semi-conducteurs TaIrSn et TaRhSn : étude premier principe ». *1ére conférence nationale sur la physique des matériaux et leurs applications (CNPMA'21*). 4 et 5 décembre 2021, U.S.T.H.B, Alger, Algérie.

- **[5] A. Khaldi**, Y. Benallou, M. Damou, B. Mansouri, F. Driss Khodja, M. Chetioui, A. Kadda, et M. El Keurti, "Contribution à l'étude Théorique Des Propriétés Structurales, Électroniques et Thermoélectriques du Semi-Conducteur TaCoSn", *1ère Journée des Thésards de Génie biomédical (JTGBM'21)* 21 Octobre 2021, Université de Saïda - Dr. Tahar Moulay.

- **[6] Ahmed Khaldi**, Yassine Benallou. "Etude de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques pour une application en spintronique dans les dispositifs biomédicaux" *2 éme Journée des Thésards de Génie biomédical (JT-GBM'2023)* 26 janvier 2023, Université de Saïda - Dr. Tahar Moulay.

Introduction Générale :

La science des matériaux est un domaine d'étude, d'analyse et d'investigation des différentes propriétés qui a émergé à l'intersection de la physique, de la chimie et de l'ingénierie, elle implique l'analyse des propriétés d'une substance physique. L'étude cherche à comprendre la structure sous-jacente du matériau, ses propriétés, et comment il se comporte dans diverses conditions, c'est un élément clé dans la recherche et la conception des dispositifs biomédicaux. Avec l'augmentation du besoin de développer des appareils miniatures, la science des matériaux est la plus importante et la mieux indiquée pour développer et fabriquer des dispositifs biomédicaux qui repoussent les limites de ce que l'on croyait impossible auparavant.

L'étude de la structure porte sur la composition du matériau, il commence au niveau atomique, décrivant la composition du matériau, y compris sa classification en tant que cristallin ou non-cristallin et les processus de liaison, en examinant les propriétés du matériau, on cherche à comprendre les caractéristiques physiques de la substance, les propriétés chimiques déterminent comment le matériau interagit avec d'autres substances, les propriétés électriques décrivent la capacité de l'objet à conduire l'électricité, et les propriétés mécaniques qui comprennent sa résistance, sa durabilité, sa friabilité et sa ductilité et la façon dont le matériau réagit à diverses contraintes.

Ces aspects se combinent pour déterminer les performances du matériau, l'objectif est de produire un matériau qui a les paramètres de performance nécessaires pour une application particulière, la compréhension du traitement des matériaux est un élément essentiel dans le développement de nouveaux matériaux, un traitement permettant le développement de micro-matériaux est impératif pour la conception et le développement de dispositifs biomédicaux qui fonctionnent même à des petites tailles, pour ces dispositifs, les exigences de performance peuvent inclure les propriétés magnétiques, les propriétés thermoélectriques, la durabilité, des niveaux acceptables de toxicité, une épaisseur minimale et une résistance à la croissance microbienne [1].

Les progrès récents des techniques thermoélectriques commencent à répondre à certains besoins croissants des dispositifs biomédicaux, ainsi les avancées récentes dans la recherche thermoélectrique et le génie biomédical ont cependant suscité un regain d'intérêt des communautés médicales, en particulier dans leurs utilisations de récupération d'énergie, par conséquent, la recherche des matériaux à hautes performances thermoélectriques constitue actuellement un des axes les plus importants pour les dispositifs biomédicaux [2].

Il existe plusieurs types des matériaux, qui rentrent dans les dispositifs thermoélectriques et qui ont montrés un grand potentiel dans le transfert de la chaleur perdue en électricité, ces matériaux possèdent différents types de structures cristallines, comme les composées skutterudites [3], les Clathrates [4], les composés demi-Heusler [5], les Chalcogénures [6], et les matériaux structurés à base d'oxyde complexe qui font l'objet de plusieurs études par de nombreux chercheurs [7, 8], pour réaliser des convertisseurs thermoélectriques [9].

Au fur et à mesure que les matériaux à aimants permanents se sont développés, des tentatives ont été faites pour tirer parti de leurs propriétés améliorées dans des applications médicales, les utilisations des aimants dans les applications médicales vont de leur simple utilisation pour la rétention, en passant par l'orthopédie, et la guérison des fractures, aux cœurs artificiels magnétomoteurs et à la chirurgie cérébrale pionnière, ou des aimants sont utilisés pour guider les cathéters. Les aimants trouvent également une utilisation dans des applications telles que les scanners d'imagerie par résonance magnétique (IRM) et les systèmes d'administration de médicaments. Cette vue d'ensemble, basée sur un examen approfondi de la littérature, relate le développement des aimants en médecine et résume les domaines où les recherches futures seront bénéfiques.

Certains besoins et problèmes dans le domaine biomédical poussent les chercheurs à trouver des matériaux ayant des propriétés bien spécifiques qui sont capables d'apporter des solutions réelles à ces problèmes, donc notre objectif était d'étudier des matériaux synthétiser récemment : qui sont susceptibles d'être biocompatibles et non toxiques (conviennent parfaitement à l'implantation dans le corps humain), en plus qu'ils aient de très bonnes performances thermoélectriques, magnétique.

Pour cela notre manuscrit est organisé en quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre nous verrons une présentation générale de la thermoélectricité, les différentes applications récentes de la thermoélectricité dans le domaine biomédical, et comment elles ont connu un fort regain d'intérêt comme éventuelle source d'énergie propre, nous verrons aussi comment utiliser la chaleur corporelle comme source d'énergie, ainsi que les alliages à base de tantale, et les caractéristiques de bio performance de ces alliages, en raison de l'excellente biocompatibilité du tantale, et sa stabilité dans l'environnement corporel.
- Le second chapitre est réservé au rôle du magnétisme dans le domaine biomédical, et les progrès récents des matériaux magnétiques, nous verrons aussi les alliages de Heusler qui

sont généralement des demi-métaux aux propriétés électroniques et magnétiques très intéressante pour l'électronique de spin.

- Le troisième chapitre détaille le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail, les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et son intégration dans le code de calcul Wien2k, ainsi que les équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation.
- Le quatrième chapitre expose les résultats obtenus et leurs interprétations, et la comparaison avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature, ce chapitre est composée d'étude de cinq propriétés : structurale, élastiques, électroniques, magnétique et thermoélectriques. Nous exposons aussi dans ce chapitre deux applications de nos composés thermoélectriques et magnétiques dans le domaine biomédical en utilisant le logiciel de simulation COMSOL Multiphysics®.
- Finalement, notre travail est clôturé par une conclusion générale résumant nos résultats et quelques perspectives très utiles pour les travaux à venir.

Références:

[1] Materials Science in Medical Device Manufacturing, Proven Process Medical Devices, Inc. https://provenprocess.com/medical-device-engineering/materials-science, 2021/2022.

[2] Modules, Systems, and Applications in Thermoelectric. eBook Published 05 June 2012, 1st Edition.

[3] H.A.R. Aliabad, M. Ghazanfari, I. Ahmad, M.A. Saeed, Ab initio calculations of structural, optical and thermoelectric properties for CoSb3 and ACo4Sb12 (A = La, Tl and Y) compounds, Comput. Mater. Sci. 65, 509–519 (2012).

[4] N.P. Blake, S. Latturner, J.D. Bryan, G.D. Stucky, H. Metiu, Band structures and thermoelectric properties of the clathrates Ba8Ga16Ge30, Sr8Ga16Ge30, Ba8Ga16Si30, and Ba8In16Sn30, J. Chem. Phys. 115, 8060–8064 (2001).

[5] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G.P. Meisner, C. Uher, Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds, Appl. Phys. Lett. 79, 4165–4167 (2001).

[6] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. La Forge, Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices, Science 297, 2229–2236 (2002).

[7] I. Matsubara, R. Funahashi, T. Takeuchi, S. Sodeoka, T. Shimizu, K. Ueno, Fabrication of an all-oxide thermoelectric power generator, Appl. Phys. Lett. 78, 3627–3629 (2001).

[8] W. Shin, N. Murayama, K. Ikeda, S. Sago, Thermoelectric power generation using Li-doped NiO and (Ba, Sr) PbO3 module, J. Power Sources 103, 80–85 (2001).

[9] J. Li, J. Li, Q. Zhang, Z. Zhang, G. Yang, H. Ma, Z. Lu, W. Fang, H. Xie, C. Liang, F. Yin, the thermoelectric properties of predicted semiconducting Ti2CrGe and Ti2CrSn: A first principles study. Comp. Mater. Sci. 125, 183-187 (2016).

Chapitre 1 :

Etat De L'art De La Thermoélectricité Et Applications Aux Dispositifs Biomédicaux

1.1. Introduction :

Les progrès récents des techniques thermoélectriques commencent à répondre à certains des besoins des dispositifs biomédicaux avancés, alors que les techniques thermoélectriques sont disponibles depuis les années 1950, ils ont historiquement trouvé une utilisation limitée dans les applications biomédicales, les premières utilisations ont profité des effets de chauffage et de refroidissement à l'état solide pour des applications de niche telles que les thermocycleurs à ADN, et sacs réfrigérants pour médicaments. Des avancées récentes dans les deux domaines, la thermoélectricité et le génie biomédical ont cependant suscité un regain d'intérêt de la part des communautés médicales, en particulier dans leurs utilisations de récupération d'énergie. L'électronique portable en plein essor avec son objectif omniprésent de faible consommation d'énergie et de hautes performances a engendré une nouvelle vague de dispositifs biomédicaux portables et implantables, par conséquent, le moment est propice pour la convergence de nouvelles technologies thermoélectriques pour les dispositifs biomédicaux actuels et futurs.

1.2. Les effets thermoélectriques :

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique consiste de convertir directement de l'énergie thermique en énergie électrique, et inversement, dans des matériaux choisis à cet effet. Il existe trois effets thermoélectriques qui résultent d'une combinaison de deux phénomènes, la conductivité électrique et la conductivité thermique : les effets Seebeck, Peltier et Thomson. Avec l'apparition des semi-conducteurs, le champ d'application s'est élargi à la réfrigération contrôlée et à la production d'électricité.

I.2.1. L'effet Seebeck

Découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck, en 1821, qui remarqua que l'aiguille d'une boussole est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de nature différente liés à leur extrémité par des jonctions dont elles n'ont pas la même température T. Seebeck a d'abord cru que cela était dû au magnétisme induit par les différences de température et il a appelé l'effet un effet thermomagnétique, cependant, le physicien danois Hans Christian Orsted s'est rendu compte que c'est un courant électrique qui est induit, qui en raison de la loi d'Ampère dévie l'aimant. Par exemple, un thermocouple mesure la différence de potentiel entre une extrémité chaude et froide pour deux matériaux différents, la différence de potentiel mesurée est proportionnelle à la différence de température entre les extrémités chaude et froide.

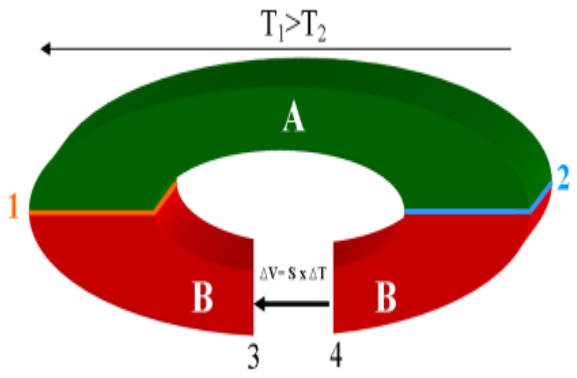


Figure 1.1 : Schéma illustrant l'effet Seebeck [1].

La tension produite entre les deux points d'un conducteur lorsqu'une différence de température constante de 1° Kelvin est maintenue entre eux est appelée coefficient de Seebeck, qui est défini par le rapport :

$$S_{ab} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \qquad (1.1)$$

Le coefficient Seebeck de chacun des matériaux est lié au coefficient du couple par la relation :

$$S_{ab} = S_a - S_b \qquad (1.2)$$

I.2.2 L'effet Peltier

L'effet Peltier a été nommé au nom du physicien français Jean Charles Athanase Peltier, qui a découvert ce phénomène en 1834. L'effet Peltier est la présence de chauffage ou de refroidissement à une jonction électrifiée de deux conducteurs différents, lorsqu'un courant passe à travers une jonction entre deux conducteurs, de la chaleur peut être ajoutée ou retirée à la jonction.

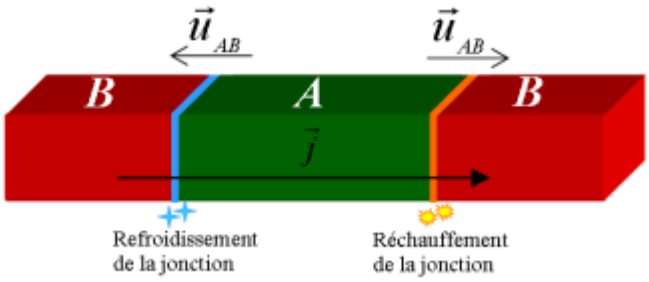


Figure 1.2 : Schéma illustrant l'effet Peltier [1].

Le coefficient de Peltier peut être défini comme :

$$\pi_{ab} = \frac{P}{I} \qquad (1.3)$$

Le coefficient de Peltier π_{ab} relatif au couple de matériaux a et b est défini comme la puissance thermique P dégagée ou absorbée par unité d'intensité de courant I. Il s'exprime en volts. L'effet Peltier peut être considéré comme la contrepartie de l'effet Seebeck : si un simple circuit thermoélectrique est fermé, l'effet Seebeck entraînera un courant qui à son tour (par l'effet Peltier) transférera toujours la chaleur de la jonction chaude à la jonction froide.

I.2.3 L'effet Thomson

En 1851 William Thomson (plus tard Lord Kelvin) a été conduit par un raisonnement thermodynamique à conclure que des sources de force électromotrice existent dans un circuit thermoélectrique en plus de celles situées aux jonctions, en particulier, il a prédit qu'une force électromotrice surviendrait dans un seul conducteur chaque fois qu'un gradient de température était présent, la vérité de cette prédiction peut être démontrée par l'expérience illustrée dans la figure suivante :

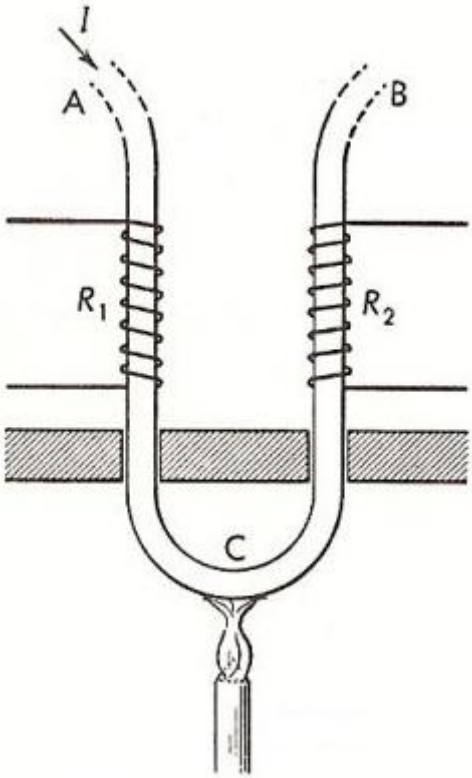


Figure 1.3 : Figure montrant l'expérience de l'effet Thomson [2].

Dans cette expérience, un courant passe à travers une tige de fer qui est pliée en forme de U, des bobines de résistance R_1 et R_2 sont enroulées autour des deux côtés du U, ceux-ci forment deux bras

d'un pont de Wheatstone équilibré, le fond du U est ensuite chauffé cela établi deux gradients de température, un positif s'étendant de A à C, et un négatif s'étendant de C à B, le pont devient déséquilibré dans une direction telle qu'il est indiqué, la résistance de R_1 augmente plus que celle de R_2, de toute évidence, de la chaleur a été libérée à R_1 et absorbée à R_2 [2].

Le courant électrique qui est généré par le matériau soumis au gradient de la température et parcouru par un flux de chaleur, il en conclut donc que la chaleur, absorbée ou émise, est liée au courant électrique et au gradient thermique par la relation suivante :

$$Q = \rho.J^2 - \mu_T J\frac{dT}{dX} \qquad (1.4)$$

Avec ρ est la résistivité électrique [Ω.m], J la densité du courant [$A.m^{-2}$], $\frac{dT}{dX}$ le gradient thermique le long du matériau et μ_T le coefficient Thomson [$V.K^{-1}$] [1].

1.3. Les Grandeurs Caractéristiques

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par quatre paramètres :

- Le coefficient Seebeck (V/K)

- La conductivité électrique ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)

- La conductivité thermique (W/m. K)

- Le Facteur De Mérite (ZT)

Les bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés tout en ayant une faible conductivité thermique. Les métaux simples sont de mauvais thermoélectriques et la mise au point de matériaux thermoélectriques suffisamment performants pour envisager des applications est récente et fait appel à des composés assez complexes, les meilleurs comportements thermoélectriques sont obtenus avec des matériaux peu conducteurs mais non isolants électriquement, et très mauvais conducteurs de la chaleur, ce sont essentiellement des matériaux semi-conducteurs.

1.3.1. Le coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck d'un matériau parfois appelé thermo puissance ou puissance thermoélectrique, est une mesure de l'amplitude d'une tension thermoélectrique induite en réponse à un gradient de température à travers ce matériau, qui est induit par l'effet Seebeck. Le coefficient Seebeck peut avoir des signes différents pour différents matériaux, négatif pour les porteurs chargés négativement (électrons) et positif pour les porteurs chargés positivement (trous d'électrons).

Sur la base de l'idée que différentes températures génèrent différentes densités d'électrons de conduction et que la diffusion des porteurs qui en résulte génère la force électromotrice thermique, une nouvelle formule pour le coefficient Seebeck S est obtenue :

$$S = (\frac{2}{3}) \ln 2 (qn)^{-1} \varepsilon_F k_B D_o \qquad (1.5)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, q est la charge , n la densité des porteurs, ε_F l'énergie de Fermi, et D_o la densité d'états à l'énergie de fermi [3].

1.3.2. La Conductivité Electrique

La conductivité électrique est la mesure de la quantité de courant électrique qu'un matériau peut transporter ou de sa capacité à transporter un courant, elle est également appelée conductance spécifique, c'est une propriété intrinsèque d'un matériau. La conductivité électrique augmente progressivement dans un conducteur métallique à mesure que la température diminue, en dessous d'une température critique, la résistance dans les supraconducteurs tombe à zéro, de sorte qu'un courant électrique pourrait traverser une boucle de fil supraconducteur sans alimentation appliquée, dans de nombreux matériaux, la conduction se produit par des électrons de bande ou des trous.

La conductivité électrique (σ) est l'inverse de la résistivité électrique (ρ) :

$$\sigma = 1/\rho \qquad (1.6)$$

Pour chaque matériau conducteur, La conductivité électrique (σ) est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = n.e.\mu \qquad (1.7)$$

Avec n la concentration des porteurs de charge, e la charge du porteur égale $1{,}602 \times 10^{-19}$ C, et μ la mobilité de ces porteurs exprimée en $cm^2.V^{-1}s^{-1}$.

Les métaux et le plasma sont des exemples de matériaux à haute conductivité électrique. L'élément qui est le meilleur conducteur électrique est l'argent, les isolants électriques, tels que le verre et l'eau pure, ont une mauvaise conductivité électrique, la plupart des non-métaux du tableau périodique sont de mauvais conducteurs électriques, la conductivité des semi-conducteurs est intermédiaire entre celle d'un isolant et d'un conducteur.

Il est important de noter que la conductivité électrique (σ) dépend de la température, dans les métaux, (σ) diminue quand la température augmente parce que la mobilité diminue en raison de l'augmentation des vibrations du réseau (phonon) et la diminution du temps de relaxation avec la température, mais dans les semi-conducteurs, l'augmentation de la température conduit à

l'accroissement du nombre des porteurs de charge mobiles et finalement à l'augmentation de la conductivité électrique [1].

1.3.3. La Conductivité Thermique

La conductivité thermique (souvent désignée par k) fait référence à la capacité intrinsèque d'un matériau à transférer ou à conduire la chaleur, c'est l'une des trois méthodes de transfert de chaleur, les deux autres étant la convection et le rayonnement. Les processus de transfert de chaleur peuvent être quantifiés en termes d'équations de taux appropriées, l'équation de taux dans ce mode de transfert de chaleur est basée sur la loi de conduction thermique de Fourier. Il est également défini comme la quantité de chaleur par unité de temps par unité de surface qui peut être conduite à travers une plaque d'épaisseur unitaire d'un matériau donné, les faces de la plaque différant d'une unité de température.

La conductivité thermique se produit par l'agitation et le contact moléculaires, et n'entraîne pas le mouvement massif du solide lui-même. La chaleur se déplace le long d'un gradient de température, d'une zone à haute température et à haute énergie moléculaire à une zone à plus basse température et à plus faible énergie moléculaire, ce transfert se poursuivra jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint, la vitesse à laquelle la chaleur est transférée dépend de l'amplitude du gradient de température et des caractéristiques thermiques spécifiques du matériau. La conductivité thermique est quantifiée à l'aide des systèmes internationaux d'unités de W/m. K (Watts par mètre par degré Kelvin), et est l'inverse de la résistivité thermique qui mesure la capacité d'un objet à résister au transfert de chaleur.

La loi de Wiedemann-Franz est une relation entre la conductivité électrique et la conductivité thermique d'un métal, elle est nommée d'après le travail de Gustav Heinrich Wiedemann et de Rudolph Franz effectué en 1853 [4], Selon cette loi :

$$K_e = L \times \sigma \times T \qquad (1.8)$$

Où L est appelée constante de Lorenz ou rapport de Wiedemann-Franz, σ la conductivité électrique, et K_e la conductivité thermique.

Pour les semi-conducteurs, L est fonction de l'énergie des porteurs E et de la conductivité électrique σ comme il est exprimé par Whitlow [5] :

$$L = \frac{K_B^2}{e^2}\left(\frac{\int E^2\sigma(E)\delta E * \int \sigma(E)\,\delta E - (\int E^2\sigma(E)\delta E)^2}{(\int \sigma(E)\delta E)^2}\right) \qquad (1.9)$$

La conductivité thermique d'un matériau spécifique dépend fortement d'un certain nombre de facteurs, ceux-ci incluent le gradient de température, les propriétés du matériau et la longueur du chemin parcouru par la chaleur, la conductivité thermique des matériaux qui nous entourent varie

considérablement, de ceux à faible conductivité comme l'air avec une valeur de (0,024 W/m. K) à 0°C aux métaux hautement conducteurs comme le cuivre (385 W/m. K).

1.3.4. Le Facteur De Mérite (ZT)

Dans la recherche de matériaux thermoélectriques à haut rendement, un paramètre pertinent à prendre en compte est le facteur de mérite

$$ZT = \sigma S^2 T / \kappa \qquad (1.10)$$

Où σ est la conductivité électrique, κ la conductivité thermique, S le coefficient de Seebeck, et T la température en Kelvin.

L'expression du facteur de mérite ZT résume à elle seule la difficulté à optimiser les propriétés de transport d'un matériau thermoélectrique. Intuitivement, il paraît difficile pour un matériau de posséder simultanément une bonne conductivité électrique et une faible conductivité thermique, caractéristique des isolants. Idéalement, un bon matériau thermoélectrique devrait ainsi posséder tout à la fois la conductivité électrique d'un métal et la conductivité thermique d'un verre.

Le numérateur du facteur de mérite ZT est nommé facteur de puissance, en génération d'électricité par effet thermoélectrique, la puissance utile sera d'autant plus grande que le facteur de puissance sera grand. Malheureusement, le coefficient Seebeck et la conductivité électrique ne sont pas indépendants l'un de l'autre, et varient de manière opposée avec la concentration en porteurs de charge les meilleurs pouvoirs thermoélectriques seront obtenus dans des matériaux de faible concentration en porteurs tandis que les meilleures conductivités électriques le seront dans des matériaux à forte concentration de porteurs. Par compromis, les meilleurs matériaux thermoélectriques appartiendront donc à la classe des semi-conducteurs.

Le second facteur important dans l'expression du facteur de mérite ZT est la conductivité thermique : un matériau aura des propriétés thermoélectriques optimales pour une faible conductivité thermique. En effet, de manière intuitive, une bonne conductivité thermique tendrait à s'opposer à l'établissement du gradient thermique : la chaleur traverserait le matériau sans rencontrer de résistance. L'optimisation des matériaux nécessitera donc de chercher à diminuer la conductivité thermique, sans dégrader la conductivité électrique. Seule la contribution des vibrations du réseau devra donc être diminuée, et pas la contribution due aux porteurs de charge (électrons ou trous).

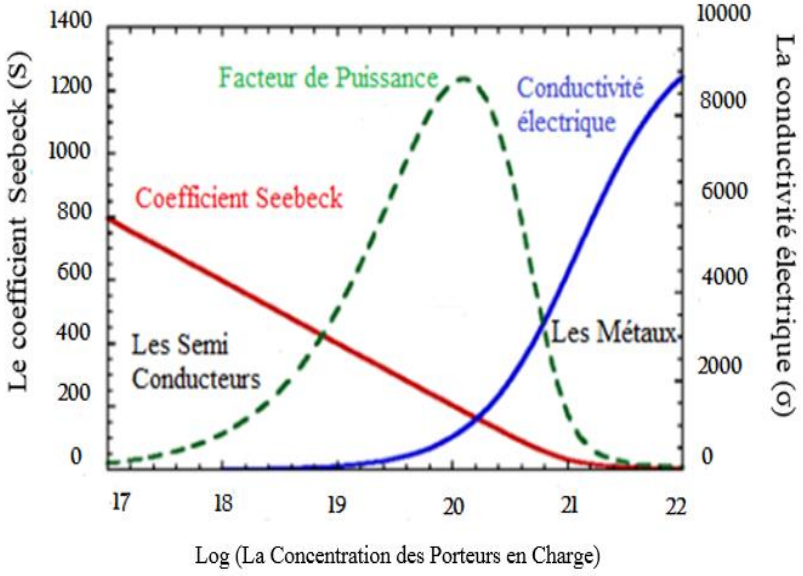


Figure 1.4 : Evolution du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique, et du facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge [6].

Comme le montre la figure 1.4 le facteur de puissance est maximal dans une zone de concentration de porteurs de charge variant entre 10^{19} et 10^{21} porteurs par cm3, cette zone de concentration correspond à des matériaux semi-conducteurs fortement dopés, voire des semi métaux. Plusieurs moyens peuvent être mis en œuvre pour ajuster le nombre de porteurs de charge.

Une méthode consiste à doper et ajuster le taux de dopage quand cela est possible, pour cela, la structure du matériau doit être suffisamment flexible pour accepter d'accommoder ces impuretés. Ceci est d'autant plus vrai quand les taux de dopages sont élevés, on parle alors plutôt de substitution ou d'insertion. Dans de tels cas, il est souhaitable de choisir des systèmes possédant des domaines de solutions solide, des structures possédant des sites interstitiels susceptibles d'accueillir un grand nombre d'élément ou des squelettes très flexibles et susceptibles de se former avec un grand nombre d'éléments. Une autre méthode dérive du fait que la nature d'un cation de même valence peut faire varier le nombre de porteurs de charge dans des composés plus ioniques tels que les phases de Zintl ou même les oxydes [7].

1.4. Etat De L'art Des Matériaux Thermoélectriques

Le zéro net fait référence à l'équilibre entre la quantité d'émissions de gaz à effet de serre produite et la quantité retirée de l'atmosphère, et de nombreuses entreprises et états se sont engagés à atteindre des objectifs de zéro net. En juin 2019, le Royaume-Uni est devenu la première grande économie au monde à adopter une loi sur les émissions zéro nettes. Cet objectif ambitieux vise à réduire les émissions nettes de gaz à effet de serre du Royaume-Uni de 100 % par rapport aux niveaux de 1990 par 2050 et remplace l'objectif précédent du Royaume-Uni de réduire les émissions d'au moins 80

%. La Suède, la France, le Danemark, la Nouvelle-Zélande et la Hongrie ont également réussi à imposer des objectifs zéro nets dans la loi [8].

Les matériaux thermoélectriques utilisent les différences de température pour générer de l'énergie électrique, donc ils peuvent être utilisée pour récupérer la chaleur résiduelle d'autres processus et la convertir directement en électricité, et en même éviter l'émissions de gaz à effet de serre. Environ les deux tiers de l'énergie primaire sont gaspillés sous forme de chaleur (Lawrence Livermore National Laboratory Estimated US, 2019), les technologies telles que la thermoélectricité, qui peuvent récupérer ces déchets seront importantes pour atteindre les objectifs mondiaux de zéro émission nette. Ceci est plus facilement extrait dans des environnements industriels à haute température, mais on estime que 49 % de l'apport énergétique dans le secteur résidentiel est perdu presque entièrement sous forme de chaleur. [9]. Un grand nombre de nouveaux matériaux thermoélectriques sont en cours de développement et le marché de la technologie thermoélectrique est en croissance (Harrop 2020) [10]. C'est donc le moment idéal pour saisir cet élan et étendre le rôle de la technologie thermoélectrique dans la société et nous rapprocher du zéro net.

1.4.1. Les Nouveaux Matériaux Thermoélectriques

La nouvelle approche pour améliorer la durabilité des dispositifs thermoélectriques consiste à se concentrer sur l'énergie intégrée, l'abondance et la toxicité des matériaux thermoélectriques eux-mêmes. Il y a donc une recherche parallèle de matériaux qui peuvent être traités à des températures plus basses, qui sont fabriqués à partir d'éléments abondants et dans de nombreux cas peuvent être imprimés. Cela a conduit à un intérêt pour plusieurs nouvelles classes de matériaux thermoélectriques : les matériaux organiques (Cowen **2017**) [11], les matériaux 2D (dont le Graphene) (Li **2020**) [12], les nanotubes de carbone (Statz **2020**) [13], composites polymère-carbone (Cho **2016**) [14], pérovskites aux halogénures (Liu **2019**) [15], et les charpentes organiques métalliques (Sun **2017**) [16].

La recherche de nouveaux matériaux a visé les différentes gammes de température mais c'est la gamme de températures intermédiaires qui a vu le développement du plus grand nombre de matériaux. Un rapide tour d'horizon est effectué de ces nouveautés avec dans un second temps, une attention plus grande pour les matériaux autour de la température ambiante [17].

Parmi les nouveaux matériaux pour la température ambiante, on trouve sans être exhaustif les familles de matériaux nommées skutterudites, Clathrates, ou encore LAST pour Lead-Antimony-Silver-Tellurium (composés à base de plomb-antimoine--argent-tellure). Les deux premières familles sont apparentées au concept du PGEC qui correspond à des structures complexes contenant des éléments lourds afin de mieux diffuser les phonons. Selon la composition, les skutterudites peuvent être de type p ou de type n mais ce sont ces derniers qui présentent les facteurs de mérite les plus élevés [18]. Les Clathrates pour leur part sont surtout des matériaux de type n pouvant

donner un ZT allant jusqu'à 1,35 [19], quant aux matériaux LAST sont des matériaux de type n et un ZT qui peut atteindre 2,2 [20].

A plus haute température, ce sont des matériaux comme les demi-Heusler, ceux à phase Zintl et les oxydes qui sont apparus récemment. Les alliages demi-Heusler sont des matériaux de type n de la classe des intermétalliques pouvant avoir un ZT autour de 1. Les matériaux de phase Zintl sont des matériaux de type p pour lesquels la concentration optimale est en porteurs de charge atteint une valeur de ZT de 1,3. Les matériaux à base d'oxyde de type p permettent eux d'obtenir un ZT de 1,4 après optimisation de la texturation [17].

1.4.2. Les Composés Intermétalliques

Les Composés Intermétalliques est une classe de substances composées de proportions définies de deux ou plusieurs métaux élémentaires, plutôt que des proportions continuellement variables (comme dans les solutions solides). Les structures cristallines et les propriétés des composés intermétalliques diffèrent souvent de façon marquée de celles de leurs constituants. En plus des valences normales de leurs composants, les tailles relatives des atomes, et le rapport du nombre total d'électrons de valence ont des effets importants sur la composition des composés intermétalliques.

1.4.2.1. Les Demi-Heusler

Les solutions énergétiques propres pour lutter contre le changement climatique suscitent un intérêt considérable. La demande de technologies énergétiques alternatives attire l'attention sur les matériaux thermoélectriques qui convertissent la chaleur résiduelle en électricité. Les dispositifs thermoélectriques sont constitués de matériaux thermoélectriques de type n et p qui sont connectés électriquement dans un circuit en série tandis que les gradients de chaleur appliqués sont parallèles au dispositif. Un matériau thermoélectrique haute performance doit avoir une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique pour maintenir un gradient de température robuste, pour quantifier l'efficacité d'un matériau thermoélectrique, une figure de mérite thermoélectrique sans dimension est utilisée. Une augmentation de la conductivité électrique coïncide généralement avec une augmentation de la partie électronique de la conductivité thermique, ces corrélations rendent difficile l'amélioration et l'optimisation de la figure de mérite [21]. À ce jour, il n'existe que peu de stratégies fiables pour améliorer le ZT, telles que la convergence des bandes, la manipulation de la diffusion et la réduction de la conductivité thermique du réseau [22].

Il y a eu de nombreuses études de recherche sur les matériaux thermoélectriques possibles, allant des métaux aux polymères, ces matériaux thermoélectriques ont tous un point commun, c'est-à-dire qu'ils présentent des propriétés semi-conductrices essentielles pour les propriétés thermoélectriques,

cette caractéristique ouvre de vastes possibilités pour optimiser l'efficacité dans la conception de matériaux et de bandes interdites. Cependant, les matériaux utilisés pour fabriquer des Chalcogénures et des skutterudites thermoélectriques à haute performance peuvent être coûteux et toxiques pour l'environnement [23]. De plus, les matériaux thermoélectriques peuvent être thermiquement instables au-dessus de la température ambiante et ont tendance à former des phases secondaires en raison de l'instabilité de l'interface, ces facteurs peuvent nuire aux performances thermoélectriques qui nécessiteraient un traitement post-chimique et des coûts de maintenance [24].

Les thermoélectriques à base de demi-Heusler sont thermiquement stables avec des propriétés mécaniques souhaitables, un autre avantage est que leur jonction avec des électrodes métalliques est robuste par rapport aux semi-conducteurs non demi-Heusler. L'utilisation de thermoélectriques demi-Heusler peut être l'un des moyens viables de réduire les coûts invisibles et l'utilisation de métaux toxiques pour convertir l'énergie thermique résiduelle en électricité. Un travail récent a développé un demi-Heusler de type p, qui a atteint un ZT record de 1,52 à 973K [25].

Les composés demi-Heusler ont une composition fondamentale 1:1:1, avec la formule générale XYZ, où X est l'élément le moins électronégatif à partir de la gauche, il est généralement entendu sur les exceptions qui sont principalement applicables dans le cas où Y est l'élément de terre rare le plus électronégatif pour dériver la formule chimique YXZ. Les éléments X et Y sont tous deux constitués de métaux de transition, tandis que Y comprend également les métaux des terres rares du bloc f. Enfin, Z se compose d'éléments du groupe principal du bloc P. Cependant, cette nomenclature peut ne pas s'appliquer à certains composés demi-Heusler et il faut faire preuve de prudence lors de la dérivation des paramètres atomiques et des positions de réseau pour les prédictions théoriques. En général, la formule dérivée en tant que telle est de fournir un aperçu systématique des interactions entre les atomes X, Y et Z.

1.4.2.2. Les Clathrates

Les composés Clathrates combinent la beauté esthétique de leurs structures cristallines avec des propriétés thermoélectriques prometteuses qui en ont fait l'une des familles de composés les plus explorées, considérée comme base pour les générateurs thermoélectriques pour les applications à moyenne et haute température, ces composés combinent une faible conductivité thermique semblable au verre avec une conductivité électrique et un coefficient de Seebeck élevés et sont demandés comme matériaux thermoélectriques en perspective qui convertissent le gradient de température en énergie électrique [26].

Toutes les structures cristallines de Clathrates sont basées sur des polyèdres fermés ayant de 20 à 28 sommets, diverses combinaisons de ces polyèdres conduisent à un remplissage complet de l'espace, caractéristique distinctive des Clathrates.

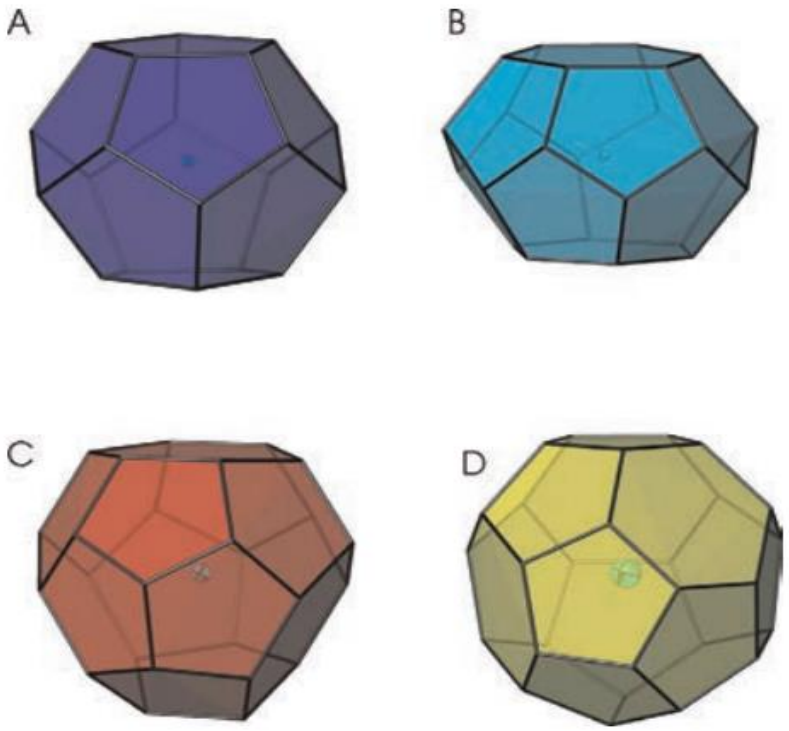


Figure 1.5 : Polyèdres formant des Clathrates : (A) dodécaèdre pentagonal à 20 sommets ; (B) tétrakaïdécaèdre à 24 sommets ; (C) pentakaidécaèdre à 26 sommets ; et (D) un hexacaïdécaèdre à 28 sommets [26].

Les quatre types de Clathrates, connus sous le nom de Clathrates de type I, de type II, de type III et de type VIII, présentent une figure de mérite thermoélectrique élevée, en partie due aux détails de leur structure cristalline. Les Clathrates de type I sont les plus nombreux leurs structures cristallines se compose de deux types de polyèdres, le dodécaèdre à 20 sommets et le tétrakaïdécaèdre à 24 sommets. Ces derniers polyèdres forment un réseau cubique tridimensionnel de telle sorte que les centres des anneaux adjacents à 6 membres forment un empilement de tiges étroit, tandis que les polyèdres plus petits remplissent l'espace vide restant comme le montre la figure 1.5. Les atomes invités remplissent les centres des polyèdres, ne formant que de longs contacts non covalents avec les atomes formant une structure polyédrique [26].

Les Clathrates possèdent une conductivité électrique élevée, des valeurs absolues élevées du coefficient de Seebeck, et une faible conductivité thermique, si ces valeurs étaient pertinentes pour un seul composé, sa figure de mérite thermoélectrique atteindrait des valeurs incroyables dépassant largement ZT= 1 à température ambiante, qui est la référence des matériaux thermoélectriques de pointe actuels.

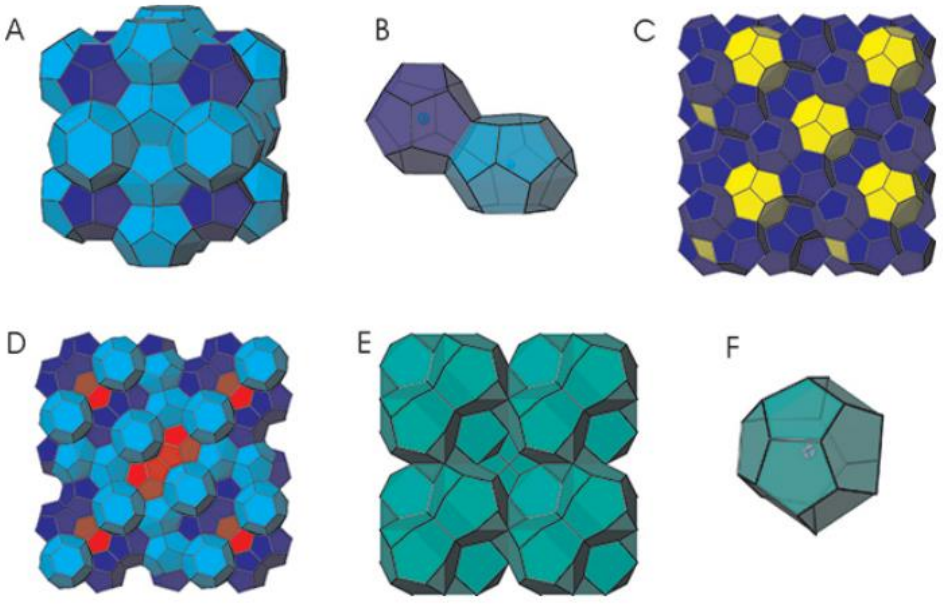


Figure 1.6 : Structure cristalline des Clathrates : (A) Clathrates de type I ; (B) deux polyèdres adjacents dans le Clathrates de type I ; (C) Clathrates de type II ; (D) Clathrates de type III ; (E) Clathrates de type VIII ; et (F) cage asymétrique en Clathrates de type VIII [26].

Cependant, en raison du couplage important et inévitable des porteurs de charge et du transport de chaleur, les valeurs ZT pour les composés Clathrates sont assez faibles à température ambiante, les valeurs atteintes pour les Clathrates de type VIII par exemple démontre un ZT = 0,6 et 300 K [27]. À température plus élevée, car la conductivité électrique et le coefficient Seebeck ont tendance à croître, alors que la conductivité thermique reste essentiellement constante (combinaison qui est vraie pour la majorité des Clathrates semi-conducteurs), ZT augmente avec l'augmentation de la température.

Les Clathrates de type I et de type II sont les espèces les plus étudiées, leurs propriétés thermoélectriques ont été rapportées dans de nombreux articles et en général il a été montré que les Clathrates de type II présentent rarement des propriétés thermoélectriques prometteuses en raison des propriétés métalliques qui évoquent les faibles coefficients Seebeck de ces composés [28]. Au contraire, les Clathrates de type I présentent un ZT élevée avec l'augmentation de la température étant le détenteur du record affichant ZT= 1,35 à 900 K pour les cristaux tirés par Czochralski [29]. À ce jour, les Clathrates de type VIII présentent les valeurs les plus élevées de ZT à des températures élevées, ces composés sont beaucoup moins nombreux que leurs homologues de type I et de type II, mais fournissent néanmoins de bons exemples de matériaux thermoélectriques bien étudiés. Lorsqu'ils sont correctement dopés, ces composés présentent des valeurs élevées appréciables de ZT atteignant 1,45 à 500 K [30].

En général, des chiffres de mérite importants ne peuvent être atteints que dans le cas de matériaux dopés, il permet un changement approprié de l'électronégativité et de la non-concordance hôte-

invité en raison de l'ajustement des rayons atomiques. Étant donné que les Clathrates de type VIII présentent une stabilité thermique relativement faible, leurs applications possibles sont limitées à environ 800 K et ils ne peuvent pas être considérés comme des candidats pour la production d'énergie thermoélectrique à haute température.

1.4.2.3. Les Skutterudites

Les skutterudites sont une classe bien connue de composés qui ont généré une activité intense au cours des trois dernières décennies en raison de leurs propriétés thermoélectriques prometteuses, c'est une famille de composés cristallins dérivés du minéral $CoAs_3$ (alliage de cobalt et d'arsenic) présent à l'état d'impureté dans les gisements de cobalt de la ville norvégienne de Skutterud. Leurs structures possèdent une cage volumineuse dans laquelle peut être inséré un atome lourd, elles peuvent donc être de type vide, ou binaires, ou de type remplies. Les skutterudites binaires ont la forme MX_3 avec M un métal de transition de la colonne du cobalt, et X un pnictogène : phosphore, arsenic ou antimoine.

Leurs structures cristallines ont deux grands vides par cellule unitaire qui ont été exploités pour la première fois en 1977 par W. Jeitschko et D. Braun pour accueillir une variété d'atomes, introduisant ainsi la structure remplie de skutterudites, et initiant par conséquent l'intérêt moderne pour le rempli. Les skutterudites remplies ont la formule chimique YT_4X Jusqu'à récemment, il était généralement admis que l'atome de remplissage Y=La, Nd, Sm, Eu, Yb, U, Th ; le métal de transition T=Fe, Ru, Os ; et le pnictogène X=P, As, Sb. Pour ces compositions, il a été montré que T peut être remplacé par des métaux de transition de rangs adjacents, tels que Co.

La skutterudites chargée est actuellement l'un des matériaux thermoélectriques à température intermédiaire les plus prometteurs, ayant de bonnes performances de transport thermoélectrique et d'excellentes propriétés mécaniques, pour la préparation de dispositifs thermoélectriques de skutterudites remplis à haute efficacité, il est important d'avoir des matériaux thermoélectriques de skutterudites remplis de type p et n avec des performances correspondantes.

Cependant, les propriétés thermoélectriques actuelles des matériaux de skutterudite chargés de type p sont pires que celles des matériaux de skutterudite chargés de type n. Par conséquent, des méthodes d'optimisation des performances de transport thermique des matériaux skutterudites remplis de type p à l'échelle atomique-moléculaire ont été utilisées ces dernières années incluent le dopage, le remplissage multi atomique, et l'utilisation de structures de faible dimension et de nano composite [32].

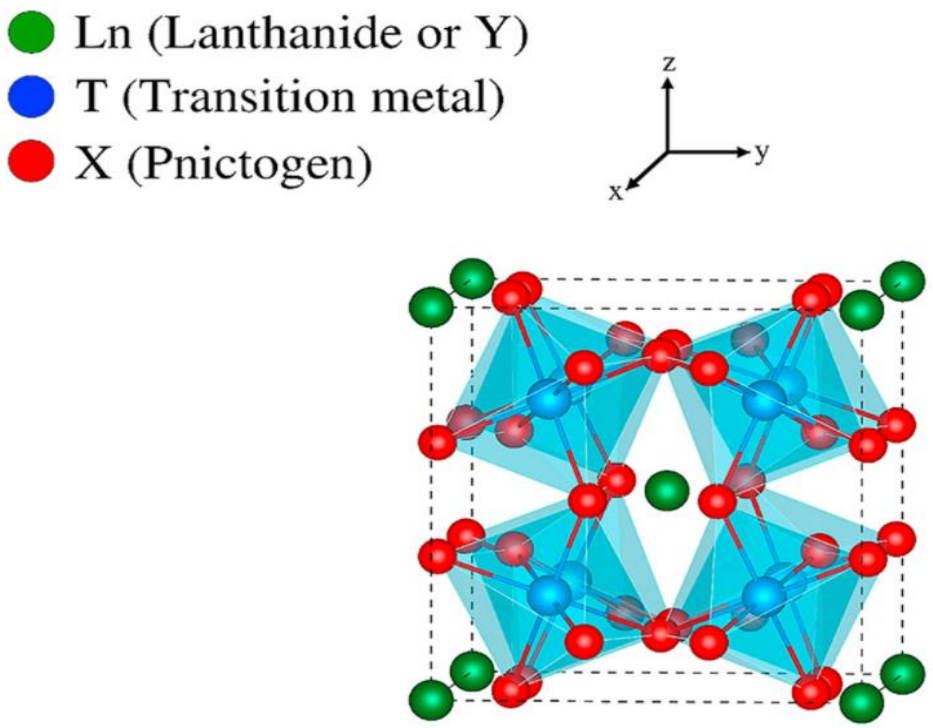


Figure 1.7 : La structure cristalline des composés skutterudites remplies [31].

Les performances thermoélectriques des matériaux skutterudite remplis de type p sont bien inférieures à celles des matériaux de type n, ce qui limite le développement ultérieur du dispositif. Par conséquent, il est nécessaire de trouver des matériaux skutterudite remplis de type p qui correspondent aux propriétés des matériaux skutterudite de type n. L'amélioration des performances thermoélectriques des matériaux skutterudite remplis de type p est au centre de l'attention des chercheurs thermoélectriques.

La conductivité thermique des matériaux skutterudite remplis de type p peut être réduite par différentes méthodes d'optimisation sans détérioration significative de la conductivité électrique par les méthodes suivantes : Formation d'un alliage en solution solide par dopage. Introduire une variété d'éléments différents pour former des matériaux TE de skutterudite à remplissage unique, double ou multiple. Employant une structure de faible dimension. Employant un nano composite. Optimiser la température de préparation pour réduire la phase d'impuretés [32].

1.4.2.4. Les Phases De Zintl

Le terme phase de Zintl a été utilisé pour la première fois pour désigner un sous-ensemble de composés de la classe générale des intermétalliques, du nom d'Eduard Zintl, un scientifique allemand qui a été le premier à préparer et caractériser systématiquement ces phases [33]. L'intérêt de Zintl était de déterminer quelle combinaison d'éléments formerait des structures de type sel, en se concentrant sur les éléments les plus lourds des groupes 13, 14 et 15. Pendant ce temps, Hume-Rothery et Westgren avaient démontré la corrélation entre la structure et la concentration

électronique de valence pour les intermétalliques. Et les composés étudiés par Zintl n'entraient pas dans ces règles de comptage d'électrons. Au fur et à mesure que de plus en plus de composés ont été découverts et que la transition entre les structures de type sel et métalliques est devenue moins claire, cette définition s'est avérée trop restrictive. Schäfer, Eisenmann et Müller proposé une définition plus générale où le transfert d'électrons est essentiellement complet entre le cation alcalin ou alcalino-terreux et les éléments électronégatifs qui utilisent les électrons de telle sorte qu'ils atteignent une valence remplie soit par liaison covalente, soit par la formation de paires isolées d'électrons. Par conséquent, ces phases présentent des caractéristiques de type sel provenant de la liaison ionique entre le cation et l'unité anionique.

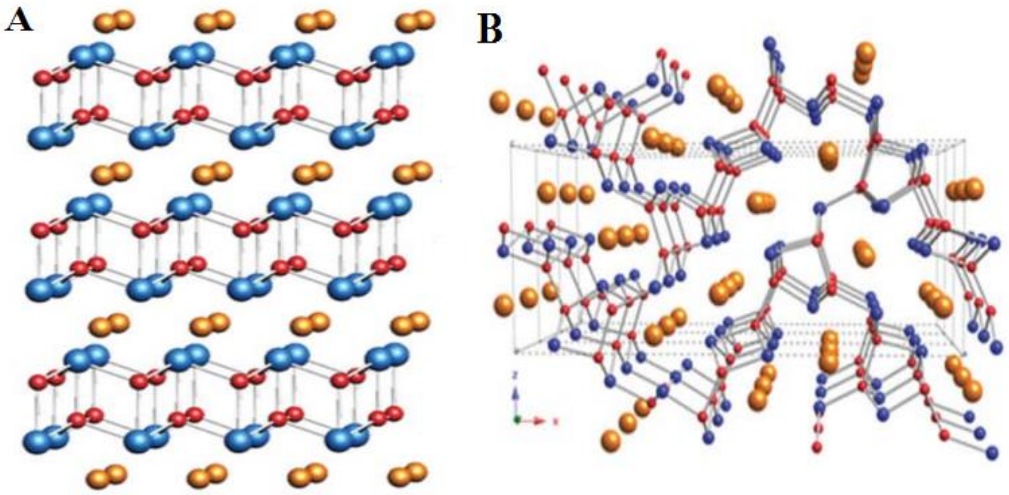


Figure 1.8 : Exemples de structures de phases de Zintl montrant les régions de liaison covalente (atomes bleus et rouges) séparées des régions ioniques (atomes jaunes) (A) $CaZn_2Sb_2$ et (B) $BaGa_2Sb_2$ [34].

La phase Zintl est un prototype du concept de cristal électronique de verre à phonons (PGEC). Les anions Zintl fournissent la structure électronique diversifiée car le cristal électronique et les cations Zintl jouent le rôle de centre de diffusion des phonons pour une conductivité thermique de réseau extrêmement faible. À ce jour, les phases Zintl avec d'excellentes propriétés thermoélectriques comprennent principalement AB_2X_2 (1-2-2 type) [35], $A_{14}BX_{11}$ (14-1-11 type) [36], $A_9B_{4,5}X_9$ (type 9-4,5-9) [37], et $A_5B_2X_6$ (type 5-2-6) [38], entre autres A est un élément alcalino-terreux ou des terres rares divalentes, B est un élément du groupe principal ou un métal de transition, et X est Sb ou Bi.

Les bons matériaux thermoélectriques ont une conductivité électrique élevée, une conductivité thermique faible, et un grand coefficient Seebeck. En règle générale, les semi-conducteurs à faible bande interdite avec des concentrations de porteurs comprises entre 10^{19} et 10^{21} fonctionnent mieux que les métaux ou les isolants. De plus, une grande cellule unitaire, des atomes lourds et une complexité structurelle se traduisent généralement par une bonne efficacité thermoélectrique. De nombreux matériaux Zintl remplissent ces conditions cependant, relativement peu ont été étudiés

pour leurs propriétés thermoélectriques. Étant donné que ces composés sont précis à la valence et possèdent la petite bande interdite requise ainsi que des structures complexes, on s'attend à ce que de nouveaux thermoélectriques à haut rendement puissent être découverts.

1.4.3. Les Composés Oxydes

Les générateurs thermoélectriques (TEG) convertissent la chaleur directement en énergie électrique, représentant ainsi une technologie prometteuse pour la récupération de la chaleur résiduelle. Les matériaux qui constituent ces dispositifs sont souvent des métaux et alliages toxiques et coûteux, et leur utilisation est également entravée par de sévères limitations dues à l'oxydation et aux basses températures de fusion. Cela ouvre la voie aux TEG à base d'oxyde, qui offrent une stabilité chimique et thermique à haute température, et sont en outre peu coûteux et respectueux de l'environnement, les semi-conducteurs à oxyde métallique [39] ont suscité un intérêt important pour la production d'énergie thermoélectrique. Ainsi, c'est un défi de sélectionner le système thermoélectrique à oxyde approprié avec une conductivité électrique élevée. Récemment, les oxydes de titane ont suscité un intérêt particulier en tant que matériaux thermoélectriques efficaces avec une conductivité électrique élevée [40]. La non-stœchiométrie et le dopage peuvent conduire à une valeur ZT élevée en raison de l'amélioration du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique.

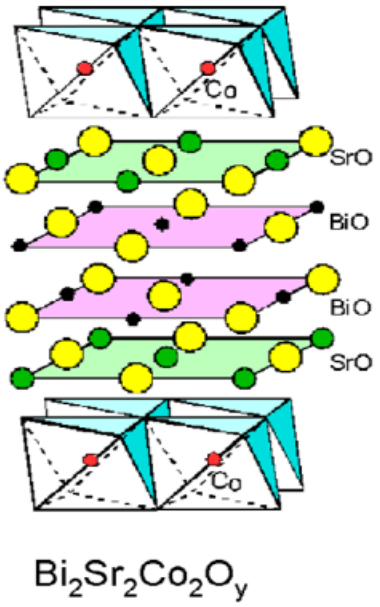


Figure 1.9 : Structure cristalline de l'oxyde de cobalt en couches $Bi_2Sr_2Co_2O_y$ [41].

Les matériaux oxydes ont longtemps été rejetés comme thermoélectriques potentiels en raison de leur caractère prédominant de liaison ionique qui implique de faibles densités de porteurs de charges libres et par conséquent de faibles valeurs de la conductivité électrique. Cependant, la

classe des matériaux en oxyde offre un vaste terrain de jeu avec une vaste gamme de structures cristallines et la possibilité de concevoir de nouvelles structures avec des propriétés spécifiquement adaptées. De plus, leurs points de fusion généralement élevés offrent la possibilité d'un fonctionnement stable dans l'air à des températures élevées jusqu'à environ 1000°C [42]. Plusieurs familles d'oxydes ont été étudiées et identifiées comme des candidats thermoélectriques prometteurs à ce jour, notamment les titanates de pérovskite et les cobaltates de sodium et de calcium. Dans ces deux familles, différents aspects ont été identifiés comme étant pertinents pour leurs bonnes performances thermoélectriques. Les titanates de pérovskite cristallisant dans une structure cristalline cubique simple sont caractérisés par de bonnes propriétés électriques avec un facteur de puissance élevé lors de la substitution élémentaire mais sont généralement limités par une conductivité thermique intrinsèque élevée, le transport thermique et le rôle de l'anharmonicité du réseau dans ces matériaux ne sont pas encore entièrement compris.

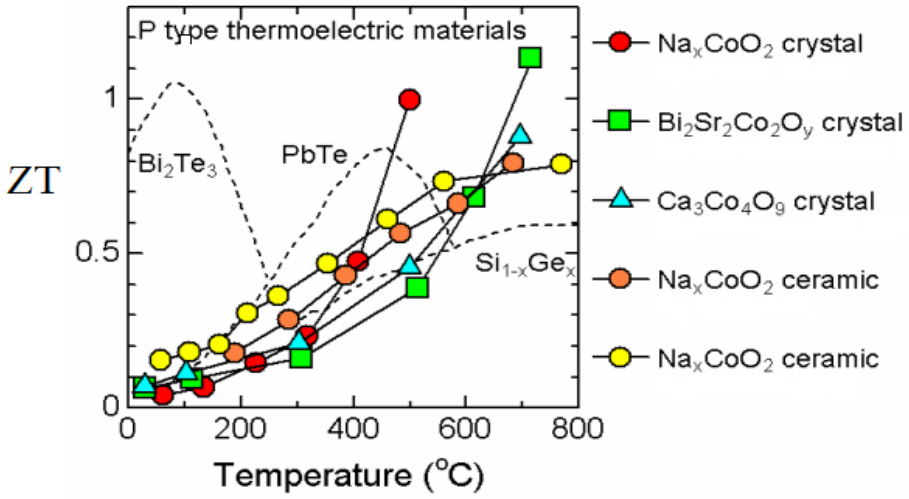


Figure 1.10 : Figure de mérite ZT pour les oxydes de cobalt en couches pour les matériaux thermoélectriques conventionnels de type p [41].

Pour les cobaltates, leur structure cristalline en couches implique un transport thermique anisotrope et de faibles conductivités thermiques bénéfiques pour des valeurs de mérite élevées, leurs propriétés électroniques anisotropes sont liées à l'interaction des degrés de liberté de spin et de charge des ions Co dans leur environnement spécifique et présentent actuellement un grand intérêt tant d'un point de vue expérimental que théorique.

1.4.4. Les Composés Chalcogénures

Les composés de Chalcogénures (groupe VI) constitués en plus d'éléments du groupe IV et du groupe V sont des semi-conducteurs ou des semi-métaux qui trouvent des applications dans la

conversion d'énergie thermoélectrique [43]. Pour les applications dans les convertisseurs d'énergie thermoélectrique, les Chalcogénures présentent de nombreux avantages.

- Premièrement, la plupart d'entre eux peuvent facilement être dopés en type p ou type n, ce qui est essentiel pour l'assemblage de dispositifs thermoélectriques [44].
- Deuxièmement, ils sont constitués d'éléments lourds et de liaisons chimiques douces, ce qui entraîne une faible conductivité thermique [45].
- Troisièmement, ils possèdent une variété de structures, fournissant une bonne plate-forme pour manipuler les performances thermoélectriques. À température et pression ambiantes, ils révèlent souvent l'une des trois structures cristallines différentes : le type sel gemme NaCl par exemple le PbTe, le type rhomboédrique par exemple le GeTe, et le type orthorhombique noir-P par exemple le SnSe, toutes ces structures sont caractérisées par un arrangement atomique de type octaédrique [46].
- Quatrièmement, ils possèdent un faible coût d'exploitation, avantageux pour des applications à large gamme.

Ces composés dominent les applications thermoélectriques dans la plage de températures basses à moyennes. Les composés IV-VI à température moyenne offrent un terrain de jeu pour manipuler les propriétés thermoélectriques par ingénierie de bande et diffusion de phonons de structure hiérarchique, conduisant à l'amélioration de ZT de près de 1 à plus de 2. Par exemple, le PbTe de type p montre un maximum ZT de 2.6 à 850 K [47]. Tandis que GeTe de type p possède un maximum ZT de 2,4 à 600 K [48]. De type p SnSe monocristaux montrent un ZT de 2,6 à 923 K [49]. Certains Chalcogénures de terres rares peuvent même être utilisés au-dessus de 1000 K en raison de leur grande stabilité thermique comme $La_{3-x}Te_4$ qui présente un maximum ZT de 1.1 à 1275 K [50].

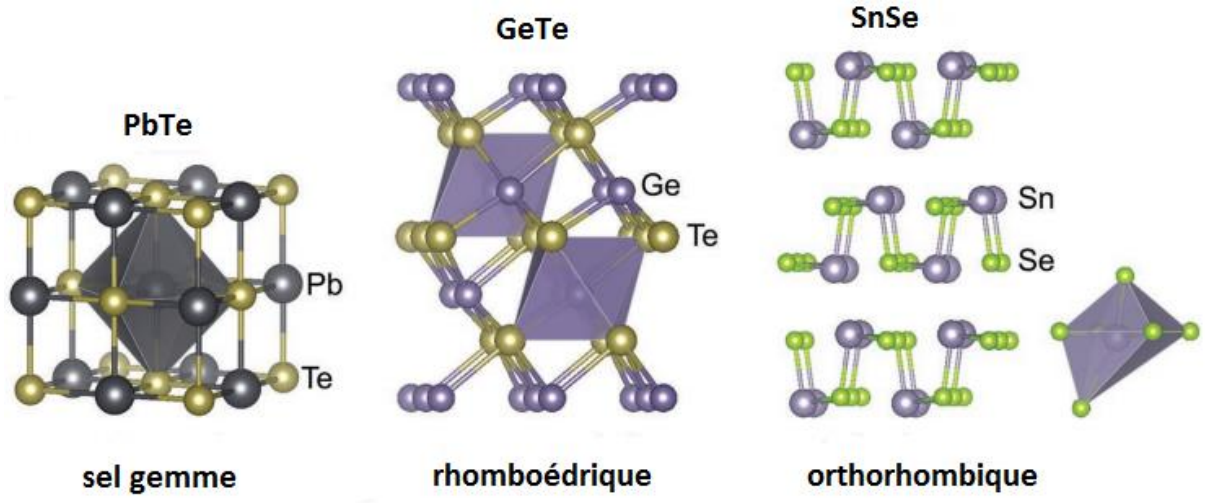


Figure 1.11 : Coordination de type octaédrique pour des composés Chalcogénures [46].

1.4. Les Applications Médicales De La Thermoélectricité

La récupération d'énergie verte vise à fournir de l'électricité aux systèmes électroniques à partir d'une sources d'énergie présentes sans connexion au réseau ni utilisation de batteries. La technologie de récupération d'énergie thermoélectrique exploite l'effet Seebeck, cet effet décrit la conversion du gradient de température en énergie électrique aux jonctions des éléments thermoélectriques d'un générateur thermoélectrique. Cet appareil est un convertisseur d'énergie robuste et très fiable, qui vise à générer de l'électricité dans des applications dans lesquelles la chaleur serait autrement dissipée. La demande importante de récupération d'énergie thermoélectrique est justifiée par le développement de nouveaux matériaux thermoélectriques et la conception de nouveaux dispositifs à générateur thermoélectrique, de plus, les dispositifs de récupération d'énergie thermoélectrique sont utilisés pour la récupération de la chaleur perdue dans des applications à micro-échelle, les applications potentielles du générateur thermoélectrique en tant que modules de récupération d'énergie sont très utilisées dans les dispositifs médicaux, dans le cas du générateur thermoélectrique le mouvement des porteurs de charge (électrons et trous) entraîne une différence de température à travers ce dispositif.

Le générateur thermoélectrique est composé d'un ou plusieurs couples thermoélectriques, le plus simple se compose d'un thermocouple, comprenant une paire de thermo éléments de type P et de type N ou jambes connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. La différenciation entre les matériaux dopés N et P est importante, la jambe de type P a un coefficient Seebeck positif et un excès de trous, la jambe de type N à un coefficient de Seebeck négatif et un excès d'électrons libres [51]. Les deux jambes sont reliées entre elles d'un côté par un conducteur électrique formant une jonction ou une interconnexion, généralement une bande de cuivre, notons la tension à la borne extérieure connectée à la branche de type N du côté froid du générateur thermoélectrique commeV2, tandis que la tension à la borne externe connectée à la jambe de type P du côté froid du générateur thermoélectrique est V1 (Figure 1.11).

Une charge électrique ayant une résistance RL est connecté en série avec les bornes de sortie du générateur thermoélectrique créant un circuit électrique, lorsque le courant électrique circule dans cette charge électrique, une tension électrique est générée à ses bornes, le générateur thermoélectrique générera de l'électricité tant qu'il existe un gradient de température entre ses côtés, lorsque la différence de température à travers le générateur thermoélectrique augmente, plus de puissance de sortie électrique sera générée [52].

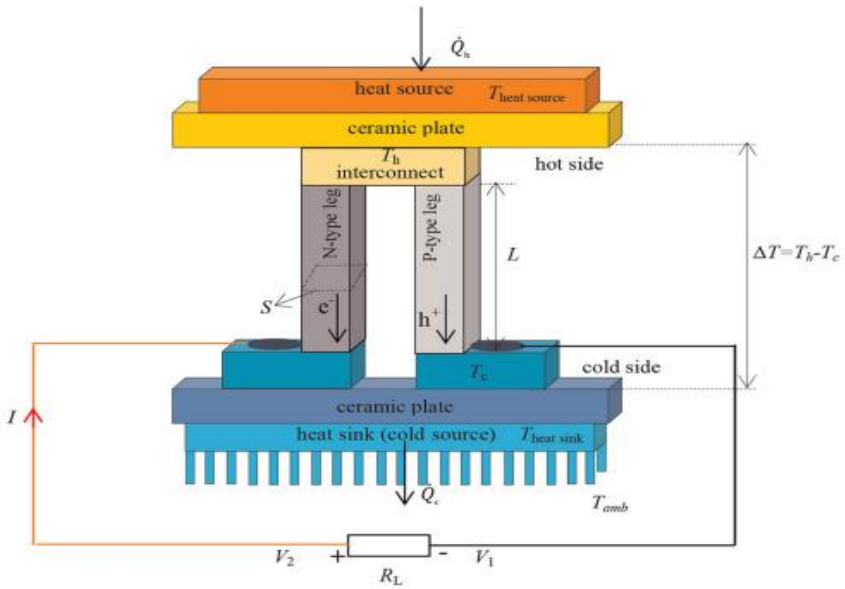


Figure 1.12 : Schéma d'un générateur thermoélectrique avec un seul couple thermoélectrique et deux jambes [52].

1.5.1. Conversion de La chaleur humaine pour alimentés les dispositifs biomédicaux

La récupération de la chaleur corporelle ouvre une nouvelle ère d'appareils portables autoalimentés, il est considéré comme une source d'énergie plus fiable pour le fonctionnement à vie des dispositifs biomédicaux, augmentant la conformité et la sécurité. De chaque battement de cœur, à chaque pas, les êtres humains dissipent de l'énergie tout le temps, les chercheurs tentent de récupérer l'énergie du corps humain et de la convertir en électricité, qui peut être fournie à des appareils médicaux électroniques étroitement liés à la santé humaine, une telle forme de recyclage d'énergie est actuellement un point névralgique de la recherche dans les domaines de la récupération d'énergie et bioélectronique.

Les technologies de récolte thermoélectrique sont des moyens prometteurs de produire une puissance minimale à partir des différences de température (effet Seebeck). Cette puissance est suffisante pour les dispositifs bio-implantables, tels que les stimulateurs nerveux et musculaires implantés, les prothèses auditives cochléaires et les diagnostics sans fil des patients. Un générateur thermoélectrique contient un grand nombre de thermocouples connectés électriquement en série avec une résistance thermique élevée et forme thermiquement en parallèle une thermopile comme le montre la figure 1.12.

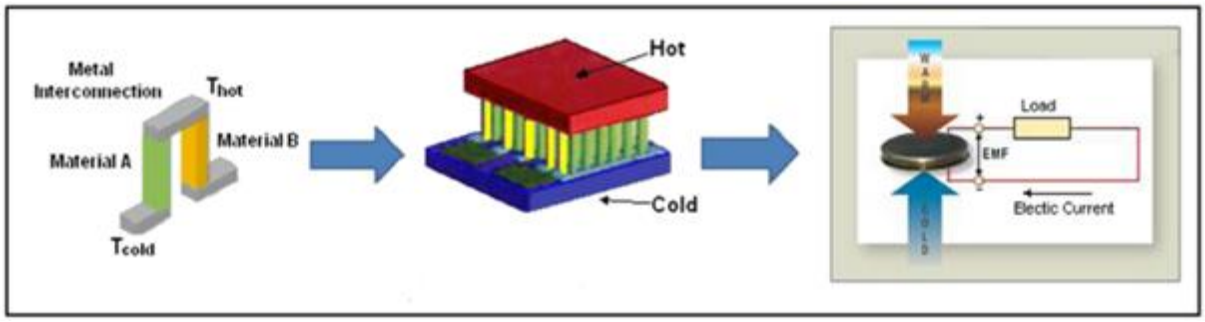


Figure 1.13 : Module thermoélectrique avec thermopile et schéma équivalent [53].

Des efforts importants ont été déployés pour améliorer les performances technologiques de ces systèmes, cependant, la plage de puissance des récolteurs thermoélectriques lorsqu'ils exploitent la chaleur humaine est faible et ne dépasse généralement pas quelques centaines de microwatts lorsqu'une différence thermique inférieure à 5K est appliquée. Stark et Stordeur [54] ont obtenu 1,5 µW avec un appareil de 0,19 cm exploitant un gradient thermique de 5K. Une solution disponible qui est proposée par Thermo [55], implique un appareil pouvant produire jusqu'à 30 W (10 A avec une chute de tension de 3 V) lorsqu'une différence de température de 5K est appliquée, cet appareil a un volume de 95 mm et un poids de 0,23 g.

Pour les applications de dispositifs implantables, actuellement le transfert d'énergie sans fil est considéré comme la méthode robuste qui peut être utilisée pour alimenter les dispositifs implantés au lieu des batteries. Il existe trois méthodes principales, que nous avons décrites en détail et comme suit :

La transmission par ultrasons est une méthode moderne de récupération d'énergie, cette méthode est relativement sûre pour le corps humain et ne provoque pas d'interférences électroniques avec d'autres appareils électromagnétiques. Phillips [56] a conçu un dispositif qui permet aux ultrasons pulsés de fournir des courants de l'ordre du milliampère dans les dispositifs piézoélectriques. Tour [57] a produit un dispositif qui peut convenir à une surveillance potentielle, cet appareil convertit l'énergie d'un faisceau d'ultrasons appliqué en surface en un courant haute fréquence.

L'approche de liaison de couplage capacitif est utilisée pour transférer des données et de l'alimentation vers les dispositifs implantés lors de courtes communications sans fil. Le principe de cette approche repose sur deux plaques alignées parallèles qui se comportent comme des condensateurs, la première plaque est fixée à l'extérieur du corps et fixée sur la peau, la seconde plaque est implantée à l'intérieur du corps et connectée au dispositif implanté. Culurciello et Andreou [58] ont utilisé cette approche pour transférer la puissance aux dispositifs implantables. La liaison de couplage capacitif utilise le champ électrique comme vecteur pour transférer des données et de l'énergie à travers la peau, qui agit comme un diélectrique séparé entre les deux plaques.

Le lien de couplage inductif est une technologie de développement attrayante pour les applications biomédicales en communication courte. Cette technologie utilise le couplage magnétique comme

environnement de communication, ce qui est courant avec les techniques d'identification par radiofréquence [59]. Dans la pratique, la communication à courte portée transmet une faible puissance et émet un signal de puissance à partir de l'antenne à bobine du lecteur, qui est principalement conçue pour offrir une amplitude de porteuse sinusoïdale fixe, qui fournit une puissance de transfert sans fil stable. La stabilité du signal offre une lisibilité élevée pour la tension continue au niveau du dispositif d'implant en termes de distances par rapport à la bobine de lecture, ce système de bio dispositif est composé de deux bobines. L'un est situé à l'intérieur du corps humain (implant) et l'autre est situé à l'extérieur du corps.

Bien que les scientifiques aient consacré des efforts pendant des décennies à explorer les possibilités de l'énergie du corps humain, les recherches actuelles sur la récupération de l'énergie du corps humain sont encore relativement rudimentaires [60]. L'un des problèmes critiques est que l'énergie du corps humain récoltée ne doit pas affecter les activités normales de la vie du corps humain, par conséquent, bien que le corps humain ait une énorme dissipation d'énergie chaque jour, la proportion d'énergie qui peut être réellement utilisée est faible. De plus, le rendement de conversion des technologies de récupération d'énergie existantes sont encore relativement faibles, de sorte que la puissance de conversion réelle ne peut atteindre que l'ordre du microwatt au milliwatt.

L'énergie du corps humain vivant est certaine, fiable adaptable, écoenvironnementale et elle n'est pas conditionnée ni par l'espace ni par l'environnement, elle peut fournir un flux continu d'énergie pour divers dispositifs bioélectroniques, dans un avenir proche, il sera peut-être possible de réaliser la symbiose et les avantages mutuels entre les dispositifs humains et bioélectroniques, ce qui offrira des possibilités illimitées de prolonger la durée de vie humaine et d'exploiter le potentiel humain [61]. Le corps humain est une usine naturelle de conversion d'énergie, grâce à la prise de nourriture, les glucides, les lipides, les protéines et d'autres nutriments contenus dans la nourriture seront absorbés, certains des nutriments seront convertis en glycogène, lipides, acides aminés et autres substances énergétiques stockées dans le corps humain, tandis que l'autre partie sera convertie en adénosine triphosphate, l'unité de substances énergétiques minimales que le corps humain peut directement utiliser par diverses voies métaboliques.

Kim Sun Jin et al. Ont rapporté un générateur thermoélectrique fin, léger, flexible et portable basé sur un tissu de verre et une structure autoportante [62] (Figure 1.13), la densité de puissance de l'appareil peut atteindre 3,8 $mWcm^{-2}$ à une différence de température de 50K. Bien que de telles performances de sortie soient bonnes pour les générateurs thermoélectriques flexibles, il est toujours difficile pour le corps humain d'atteindre une différence de température de 50K, à moins que la température ambiante ne soit d'au moins dix degrés.

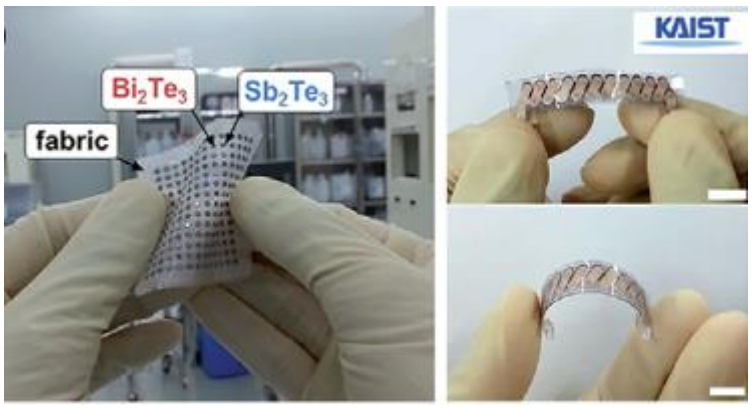


Figure 1.14 : Un générateur thermoélectrique flexible basé sur un tissu de verre et une structure autoportante [62].

Après avoir collecté l'énergie thermique du corps humain et l'avoir convertie en électricité, les dispositifs de récupération d'énergie thermique peuvent être utilisés comme source d'alimentation pour certains appareils électroniques de faible puissance, et voici quelques exemples :

Sun et al. Ont démontré un générateur thermoélectrique tout tissu extensible à base de fibres thermoélectriques tissées [63] (Figure 1.14 a). Les modules thermoélectriques de ce type sont tissés à travers des fibres de nanotubes de carbone dopés enroulés alternativement de fibres acryliques. Le générateur thermoélectrique tissu 3D sans substrat est extensible et entièrement aligné avec la direction du flux de chaleur, a bénéficié de l'élasticité des modules thermoélectriques imbriqués. Lorsque la différence de température est de 44 K, la densité de puissance crête du générateur thermoélectrique textile peut atteindre 70 mWcm $^{-2}$, ce qui est suffisant pour piloter certaines électroniques de faible puissance.

Li et al. Ont utilisé le polymère thermoélectrique organique PEDOT : PSS et le tissu d'espacement 3D pour construire un récupérateur d'énergie thermique [64] (Figure 1.14 b). L'appareil se compose de 100 unités thermoélectriques intégrées à un T-shirt pouvant obtenir une tension de sortie de 203 mV lorsque la différence de température est de 40 K. Un bracelet thermoélectrique a été présenté pour récupérer l'énergie de la chaleur corporelle, qui peut allumer une LED à une température ambiante de 25 °C. Ils ont également fait la démonstration d'un réseau de capteurs de température-pression portables et autoalimentés qui peut être préparé à grande échelle.

Yang et al. Ont présenté un générateur thermoélectrique extensible pour la collecte de la chaleur du corps humain, qui peut être appliqué aux surfaces complexes et dynamiques des sources de chaleur [65] (Figure 1.14 c). Les éléments thermoélectriques de type p (Sb_2Te_3) et de type n (Bi_2Te_3) sont fabriqués en cubes par pressage à chaud et connectés à une structure en serpentin ondulé pour former des thermocouples. Ce générateur thermoélectrique se compose de matrices de thermocouples qui peuvent générer une puissance de sortie de 0,15 mWcm^{-2} lorsque la différence de température est de 19 K.

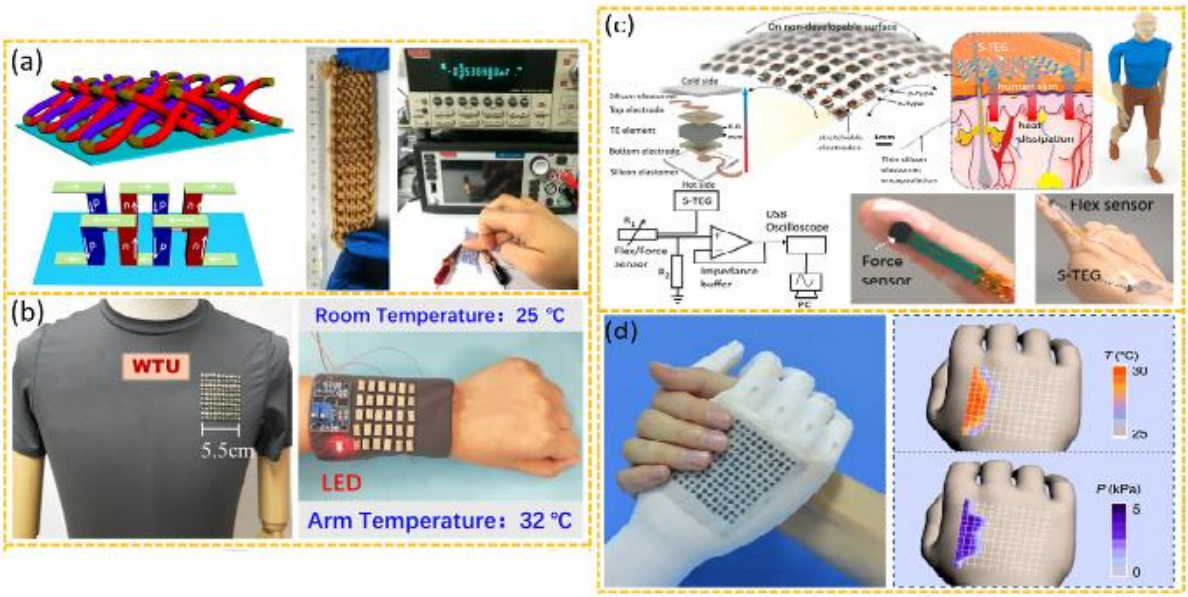


Figure 1.15 : Applications de la technologie de récupération d'énergie thermique : (a) Un générateur thermoélectrique tout tissu extensible à base de fibres thermoélectriques tissées. (b) Réseau d'unités thermoélectriques intégré avec un T-shirt. (c) Un générateur thermoélectrique extensible et adaptable à la forme intégrée à un capteur de force. (d) Un réseau de capteurs à double paramètre température-pression autoalimenté basé sur des matériaux thermoélectriques organiques supportés par une microstructure [61].

Zhang et al. Ont fabriqué un capteur à double paramètre température-pression autoalimenté basé sur des effets thermoélectriques et piézorésistifs indépendants [66] (Figure 1.14 d). Le dispositif construit par des matériaux thermoélectriques organiques supportés par une microstructure peut fonctionner sous un gradient de température naturel sans alimentation électrique externe.

Début 2017, des chercheurs ont réussi à glisser un ruban flexible de polymère (Figure 1.15) à côté d'un cœur de porc, ce dispositif placé entre le cœur et la paroi fibreuse qui l'enveloppe appelée péricarde, s'écrase et se dilate à chaque contraction. Il a également converti la contrainte physique de son mouvement en énergie électrique stockée dans un condensateur, lorsqu'il est connecté à un stimulateur cardiaque, l'appareil produit une impulsion constante de 130 battements par minute, utilisant efficacement les propres mouvements mécaniques du cœur pour alimenter un stimulateur cardiaque implanté.

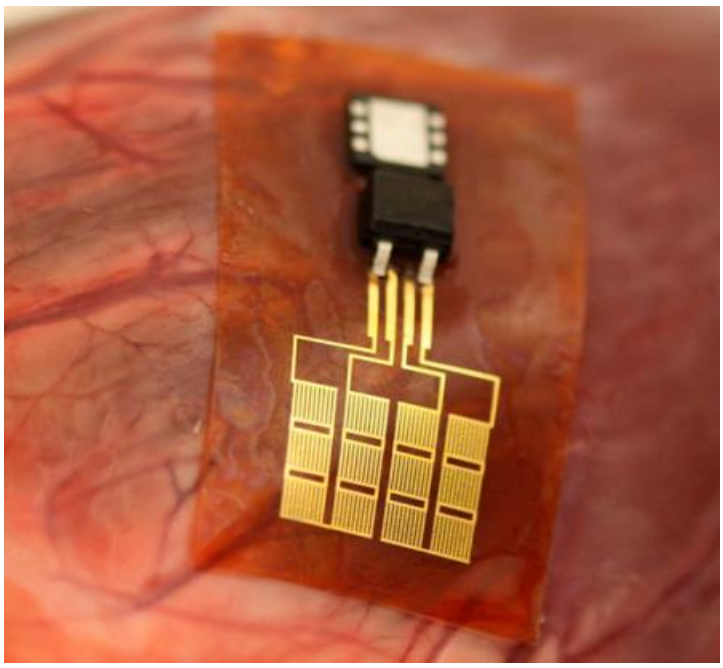


Figure 1.16 : Dispositif implanté à ruban flexible de polymère [67].

Un centre de recherche belgo-néerlandais en nanotechnologies à développer un système EEG (électroencéphalographe ou surveillance des ondes cérébrales) alimenté par un générateur thermoélectrique qui transforme la chaleur du front du porteur en électricité, donnant une autonomie de l'appareil illimité, Le système EEG portable fonctionne de manière totalement autonome et sans entretien, sans avoir besoin de changer ou de recharger les batteries. L'ensemble du système est intégré dans un bandeau, sa petite taille, sa faible consommation d'énergie qui est de seulement 0,8 mW et son fonctionnement autonome sont censés augmenter l'autonomie et la qualité de vie du patient [68].

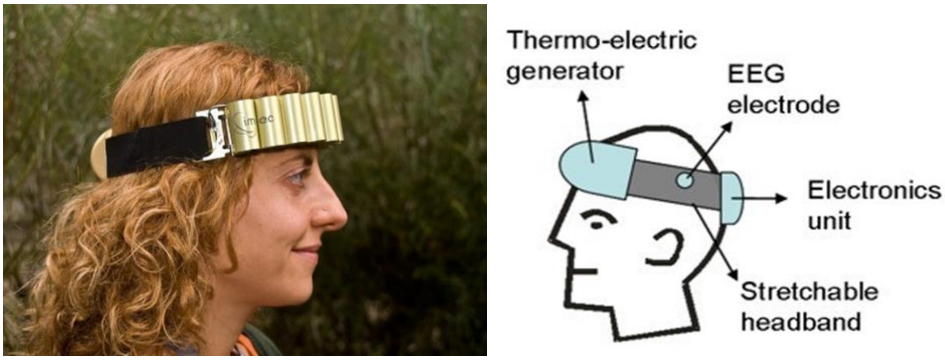


Figure 1.17 : Électroencéphalographe à générateur thermoélectrique [68].

La réalisation d'un réseau corporel exige des solutions innovantes pour alimenter efficacement les nœuds de capteurs sans fil qui consomment généralement environ 100 µW d'énergie. Les générateurs thermoélectriques récupérant l'énergie de la chaleur corporelle gaspillée constituent une solution attrayante, produisant potentiellement environ 30 µW par centimètre carré de peau humaine. Comme preuve de concept, un oxymètre de pouls sans fil a été développé, entièrement

alimenté par un générateur thermoélectrique de type montre utilisant des thermopiles, pour un intervalle de mesure de 15 secondes, environ 89 µW de puissance sont requis du générateur, en toute sécurité dans le budget de puissance disponible de 100 µW [69].

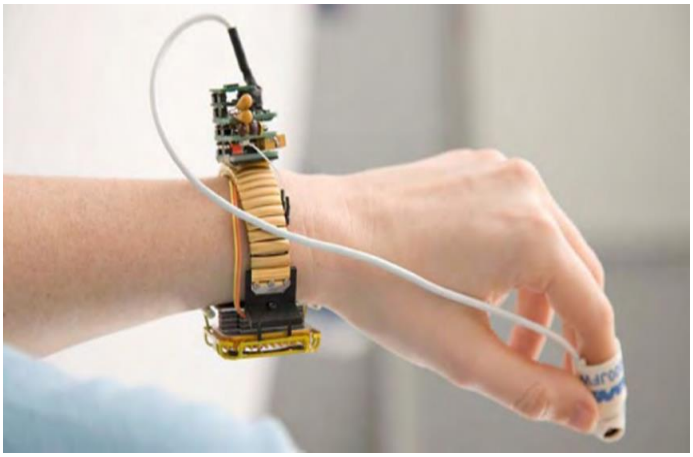


Figure 1.18 : Oxymètre de pouls autonome [69].

1.5.2. Applications De Chauffage Et De Refroidissement

Les meilleures applications de la thermoélectricité sont celles qui utilisent un ou plusieurs des avantages du thermoélectrique, les deux applications du thermoélectrique présentées ici utilisent la haute fiabilité ainsi que le contrôle de température précis et l'évolutivité. Une fiabilité élevée et un contrôle de température précis sont nécessaires pour les applications médicales de la thermoélectricité afin d'éviter la détérioration des vaccins, des médicaments et des expériences. Étant donné que les thermoélectriques sont hautement évolutifs, les réfrigérateurs miniatures peuvent être fabriqués dans des tailles impossibles avec d'autres méthodes de refroidissement, cela rend possible des réfrigérateurs miniatures et portables pour le stockage des médicaments et de l'insuline.

En plus de la réfrigération, les refroidisseurs thermoélectriques sont utilisés pour chauffer et/ou refroidir des liquides, ces liquides peuvent être pompés à travers des couvertures, des enveloppes ou des gilets spécialisés pour refroidir et/ou réchauffer le patient, cette méthode de refroidissement et de chauffage est utilisée pour traiter l'encéphalopathie hypoxique-ischémique (manque d'oxygène à la naissance). Ce système de refroidissement/chauffage et d'enveloppement est également utilisé pour effectuer une hypothermie thérapeutique et pour traiter les lésions tissulaires de bas grade. Contrairement au refroidissement et au chauffage d'un liquide qui circule autour d'un patient, le refroidissement et le chauffage thermoélectriques peuvent être appliqués directement sur la peau, cela peut donner au corps une sensation de chaleur ou de refroidissement et à son tour être utilisé pour traiter la sensation de froid pendant la chimiothérapie due à l'anémie, ces applications bénéficient des avantages thermoélectriques d'évolutivité vers une petite taille, d'un contrôle de

température précis et fiable, d'un refroidissement et d'un chauffage dans un seul appareil et d'un temps de réponse rapide.

Figure 1.19 : Couverture rafraîchissante pour le traitement d'un nourrisson [70]

Une autre application médicale importante de la thermoélectricité est la PCR (Polymerase Chain Reaction), développé en 1983 par le biochimiste Kary Mullis, le travail a été récompensé par un prix Nobel de chimie, la PCR permet de générer des milliers à des millions de copies d'ADN à partir d'une petite quantité d'ADN. Une petite taille, un contrôle de température précis et un temps de réponse rapide sont autant de caractéristiques des thermoélectriques qui profitent à cette application médicale.

Figure 1.20 : Thermocycleurs ou machine PCR [70]

Voici un aperçu sur les applications médicales de la thermoélectricité spécifiquement les applications de refroidissement et de chauffage :

Stratégies d'optimisation pour un système de réfrigération thermoélectrique portable pour vaccins dans les communautés en développement, dans certains pays les vaccins sont expédiés sur de la glace, ce qui ne permet pas le contrôle de la température

Conception d'une glacière médicale portable avec contrôle par intelligence artificielle, un dispositif de refroidissement thermoélectrique sur site pour la cryothérapie et le contrôle du flux sanguin cutané. Refroidir les patients directement avec des appareils thermoélectriques plutôt qu'avec un refroidisseur intermédiaire

Dispositif de refroidissement médical conçu pour le système de stockage de greffons d'hydratation hypothermique : conception, modélisation thermo hydrodynamique et tests préliminaires.

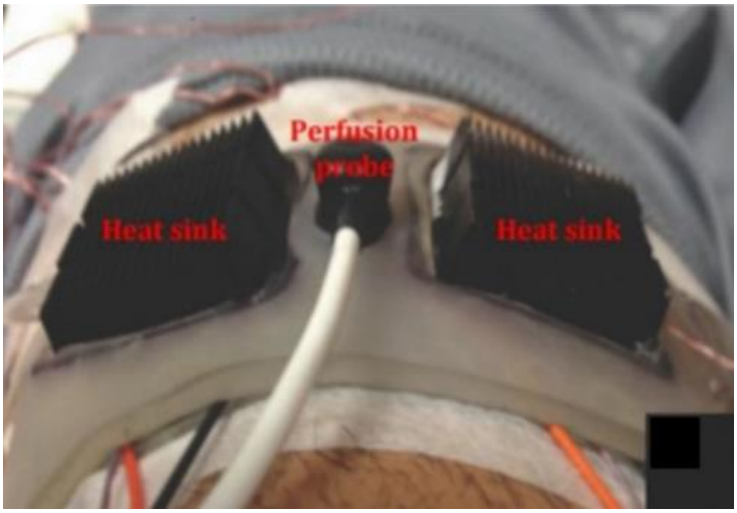


Figure 1.21 : Dispositif de refroidissement et de chauffage par cryothérapie thermoélectrique dans un manchon en polymère contenant deux modules thermoélectriques placés sur une cuisse humaine [70]

Améliorer le contrôle de la température pour éviter d'endommager les cellules et les tissus in vitro. Photodiode thermo stabilisée pour la surveillance du rayonnement des lasers médicaux, refroidissement des capteurs laser pour mesurer et ajuster plus précisément la sortie laser

Dispositif thermoélectrique pour le refroidissement de la tête humaine, utilisé pour traiter l'hypoxie cérébrale (manque d'oxygène au cerveau), mesure du débit de chaleur dépendant de la température des membres humains vers le dispositif de refroidissement thermoélectrique. Développement de thermoélectriques pour refroidir les blessures plutôt que des packs de glace trop froids.

Figure 1.22 : Dispositif thermoélectrique pour refroidir la tête humaine [71].

L'utilisation de modules thermoélectriques fournit souvent des solutions, et dans certains cas la seule solution, à de nombreux problèmes difficiles de gestion thermique où une quantité de chaleur faible à modérée doit être gérée. Bien qu'aucune méthode de refroidissement ne soit idéale à tous égards et que l'utilisation de modules thermoélectriques ne convienne pas à toutes les applications, les refroidisseurs thermoélectriques offrent souvent des avantages substantiels par rapport aux technologies alternatives, certaines des caractéristiques les plus importantes des modules thermoélectriques comprennent :

Aucune pièce mobile : un module thermoélectrique fonctionne électriquement sans aucune pièce mobile, il ne nécessite donc pratiquement aucun entretien.

Petite taille et poids : Le système de refroidissement thermoélectrique global est beaucoup plus petit et plus léger qu'un système mécanique comparable, de plus, une variété de tailles et de configurations standard et spéciales sont disponibles pour répondre aux exigences strictes des applications.

Capacité à refroidir en dessous de la température ambiante : contrairement à un dissipateur thermique conventionnel dont la température doit nécessairement s'élever au-dessus de la température ambiante, un refroidisseur thermoélectrique attaché à ce même dissipateur thermique à la capacité de réduire la température en dessous de la valeur ambiante.

Capacité de chauffer et de refroidir avec le même module : les refroidisseurs thermoélectriques chauffent ou refroidissent en fonction de la polarité de l'alimentation CC appliquée, cette caractéristique élimine la nécessité de fournir des fonctions de chauffage et de refroidissement séparées au sein d'un système donné.

Contrôle précis de la température : avec un circuit de contrôle de température en boucle fermée approprié, les refroidisseurs thermoélectriques peuvent contrôler les températures à mieux que +/– 0,1°C.

Fiabilité élevée : Les modules thermoélectriques présentent une fiabilité très élevée en raison de leur construction à semi-conducteurs, bien que la fiabilité dépende quelque peu de l'application, la durée de vie des refroidisseurs thermoélectrique typiques est supérieure à 200 000 heures.

Fonctionnement électrique silencieux : contrairement à un système de réfrigération mécanique, les modules thermoélectriques ne génèrent pratiquement aucun bruit électrique et peuvent être utilisés avec des capteurs électroniques sensibles, ils sont également acoustiquement silencieux.

Fonctionnement dans n'importe quelle orientation : les thermoélectriques peuvent être utilisés dans n'importe quelle orientation et dans des environnements en apesanteur. Ainsi, ils sont populaires dans de nombreuses applications aérospatiales.

Alimentation pratique : les modules thermoélectriques fonctionnent directement à partir d'une source d'alimentation CC, des modules ayant une large gamme de tensions et de courants d'entrée sont disponibles, la modulation de largeur d'impulsion peut être utilisée dans de nombreuses applications

Refroidissement ponctuel : avec un refroidisseur thermoélectrique, il est possible de refroidir un seul composant ou une zone spécifique, ce qui rend souvent inutile le refroidissement d'un boîtier entier.

Capacité à générer de l'énergie électrique : lorsqu'il est utilisé à l'envers en appliquant un différentiel de température sur les faces d'un refroidisseur thermoélectrique, il est possible de générer une petite quantité d'énergie CC.

Respectueux de l'environnement : les systèmes de réfrigération conventionnels ne peuvent pas être fabriqués sans utiliser de chlorofluorocarbures ou d'autres produits chimiques pouvant être nocifs pour l'environnement, les appareils thermoélectriques n'utilisent ni ne génèrent de gaz d'aucune sorte.

1.5.3. Applications Portables

Le développement de dispositifs biomédicaux portables spéciaux pour la surveillance de la santé se développe rapidement pour faire face à différents paramètres de santé, l'émergence des appareils portables et sa demande croissante a élargi la portée des appareils portables autoalimentés avec la possibilité d'éliminer les piles. Par exemple, le récupérateur d'énergie thermoélectrique portable est une alternative aux batteries, les récupérateurs d'énergie thermoélectrique peuvent convertir l'énergie thermique en électricité, la demande de récupération d'énergie thermoélectrique augmente au cours des dernières décennies, en particulier dans les dispositifs biomédicaux portables.

La réduction considérable de la consommation d'énergie des appareils portables a amélioré la durée de décharge de la batterie. Cependant, les appareils électroniques qui fonctionnent en continu nécessitent une recharge et un remplacement répétés des batteries, ce qui peut entraîner des problèmes de fiabilité pendant le fonctionnement et la surveillance. Par conséquent, de telles limitations ont motivé les chercheurs à rechercher des sources d'énergie respectueuses de l'environnement et autosuffisantes.

Ces dispositifs portables fournissaient un suivi de la santé des patients en temps réel. L'utilisation de la production d'énergie thermoélectrique pour ces dispositifs portables médicaux peut réduire le besoin ou même remplacer l'utilisation de piles, lorsque ces générateurs thermoélectriques miniatures remplacent les batteries, la transmission des données sera ininterrompue par le retrait, le changement et la charge répétés des batteries.

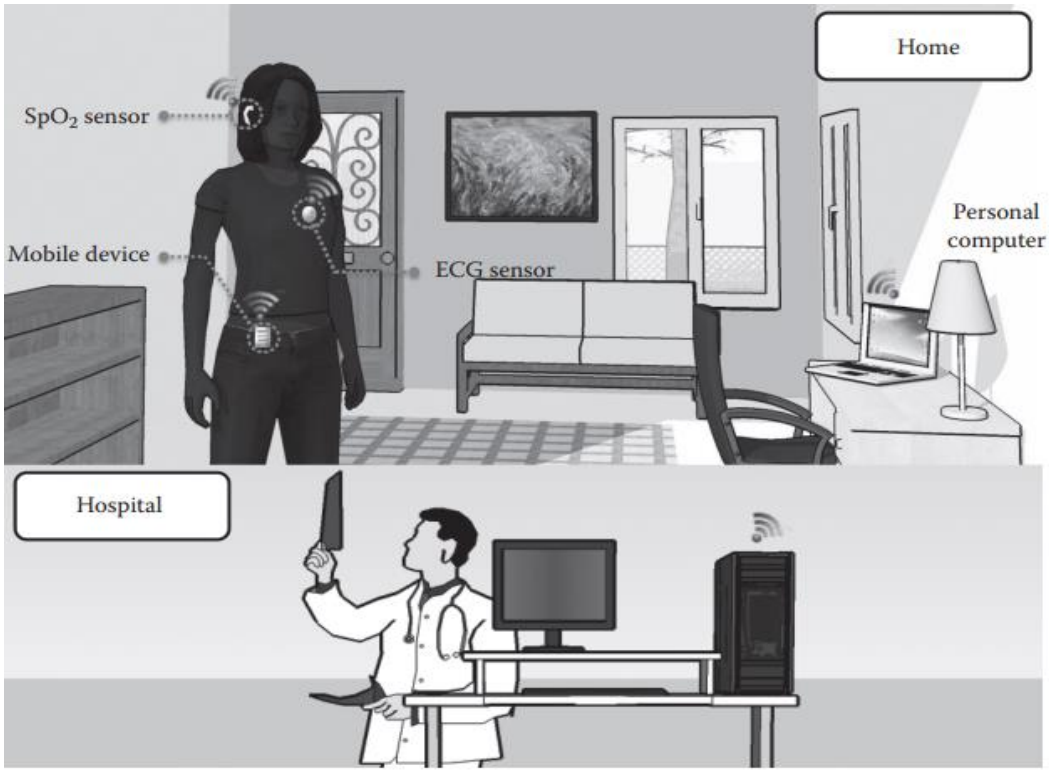


Figure 1.23 : Une illustration d'un système de surveillance physiologique sans fil [72].

Plusieurs techniques ont été adoptées pour la récupération d'énergie mais toutes ont leurs propres inconvénients ; par exemple, l'énergie solaire peut ne pas être disponible la nuit ou ne pas être aussi efficace par temps nuageux. De même, un récupérateur d'énergie basé sur le mouvement nécessite un mouvement mécanique continu, ce qui peut ne pas convenir aux patients. La radiofréquence (RF), contrairement à d'autres sources d'énergie, fournit une alimentation continue, mais sa dépendance à la distance de l'émetteur devient un problème majeur. Compte tenu de tout ce qui précède, pour surmonter les problèmes de fonctionnement dus à l'alimentation électrique continue, un système de récupération d'énergie autoalimenté, intégré aux dispositifs biomédicaux portables,

fera le nécessaire. De nombreuses études de recherche se sont concentrées sur la réduction de la consommation d'énergie du système micro-électro-mécanique et de la microélectronique pour les capteurs biomédicaux portables. Le tableau 1.1 montre les caractéristiques de fonctionnement des dispositifs de surveillance biomédicale portables, tels que (1) l'électrocardiogramme (ECG) qui est utilisé pour l'activité cardiaque, (2) l'électroencéphalographie (EEG) qui mesure l'activité cérébrale, (3) l'oxymètre de pouls qui surveille la saturation en oxygène, (4) un capteur de pression artérielle qui est utilisé pour prendre des lectures de pression artérielle, (5) un glucomètre qui est nécessaire pour la mesure du sucre, (6) une prothèse auditive qui est nécessaire pour les personnes sourdes, et (7) un stimulateur cardiaque qui est implanté chez les patients cardiaques [6] pour contrôler un rythme cardiaque anormal. En règle générale, les besoins en énergie des dispositifs biomédicaux portables vont de 0,003 à 500 mW, ce qui peut facilement être produit par la technologie de récupération d'énergie.

Type d'appareil portable	Activité de mesure	Consommation électrique (mW)	Tension de fonctionnement (V)	Durée de vie de la batterie
Électrocardiogramme (ECG)	Activité cardiaque	500	3.3	10 heures
Électroencéphalographie (EEG)	Activité cérébrale	2.5	3	1 semaine
Oxymètre de pouls	Concentrations/saturations en O_2/ CO_2	0,062	3	1 semaine
Capteur de pression artérielle	Pression artérielle	0,385		
Pédomètre	Nombre de pas	25.2		
Dispositif d'écoute pour malentendant	Niveau de pression acoustique	1.4	1	7-10 jours
Capteur de glucose	Du sucre	0,003		1 semaine
Stimulateur cardiaque	Corriger un rythme cardiaque anormal	0,008	2.8	

TABLEAU 1.1 : Exigences d'alimentation des dispositifs biomédicaux portables [73].

Le tout premier appareil médical portable alimenté par un récupérateur d'énergie thermoélectrique est un oxymètre de pouls (capteur SpO_2) [74] développé et entièrement alimenté par un récupérateur d'énergie thermoélectrique de type montre utilisant des thermopiles BiTe commerciales, l'appareil est utilisé pour mesurer la teneur en oxygène du sang artériel, ce récupérateur d'énergie thermoélectrique développé peut produire une puissance de plus de 100 µW.

Wahbah et al. [75] ont développé un récupérateur d'énergie thermoélectrique de 9 cm^2 pour alimenter des dispositifs biomédicaux en utilisant la chaleur corporelle, l'appareil développé au poignet produisait une puissance de 20 µW à une température ambiante de 22°C.

Mitcheson [76] a signalé le récupérateur d'énergie thermoélectrique qui produisait une puissance suffisante pour faire fonctionner un appareil auditif.

1.5.4. Applications Implantable

Les dispositifs biomédicaux implantables sont alimentés à l'aide de quelques fils, ce réglage peut provoquer des infections cutanées, une gêne et d'autres dangers pour les patients. Actuellement, les batteries implantées fournissent l'énergie nécessaire aux dispositifs biomédicaux implantables, cependant, les batteries ont une densité d'énergie fixe, une durée de vie limitée, des effets secondaires chimiques et une grande taille, ainsi, les chercheurs ont développé plusieurs méthodes pour récolter de l'énergie pour les dispositifs implantables, les appareils alimentés par l'énergie récupérée ont une durée de vie plus longue et offrent plus de confort et de sécurité que les appareils conventionnels, une bonne solution aux problèmes d'énergie dans les capteurs sans fil consiste à récupérer la chaleur du corps humain.

La figure 1.23 montre les composants typiques d'un dispositif implantable, les variations d'activité physique telles que la pression et la température peuvent être détectées via un bloc de détection dédié implantable, le signal détecté peut être traité par le bloc de traitement du signal via un convertisseur analogique-numérique, ensuite, le signal converti peut être transmis à l'extérieur du corps humain via le bloc de communications, tous ces blocs mentionnés doivent être alimentés par des unités de récupération d'énergie qui récupèrent l'énergie de la chaleur du corps humain, de plus, tous ces blocs s'interfacent avec des capteurs ou actionneurs biomédicaux sous-cutané, les blocs de détection et de conversion de données sont capables de détecter les données physiologiques du corps humain et de les transférer en un signal électrique, ces signaux peuvent être traités et stockés sous forme de données lisibles par le module de traitement du signal, par la suite, toutes ces données sont transmises et reçues à travers les tissus à l'aide d'un bloc de communication de signaux [77].

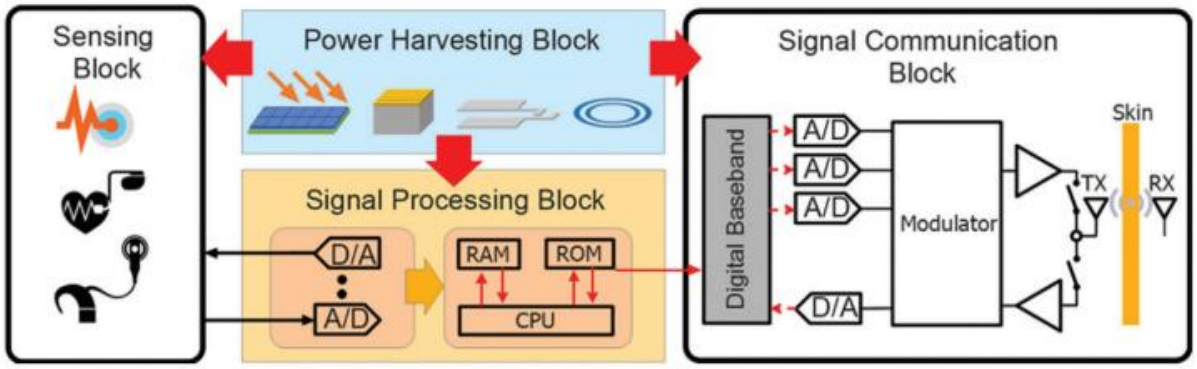


Figure 1.24 : Les composants typiques d'un dispositif biomédicale implantable [77].

Considérant un semi-conducteur de type n comme exemple, en raison de la forte concentration d'électrons, les porteurs majoritaires diffuseront du côté chauffé vers le côté plus froid dans le semi-conducteur, les porteurs minoritaires (trous) se déplaceront à leur tour dans la direction opposée, dans des conditions de circuit ouvert, des charges négatives à l'extrémité chaude et des charges positives à l'extrémité froide sont formées de chaque côté du semi-conducteur, ce qui entraîne l'apparition d'un champ électrique à l'intérieur du semi-conducteur, lorsque le semi-conducteur atteint un état stable, la force électromotrice causée par cette différence de température apparaît aux deux extrémités du semi-conducteur. La récupération d'énergie thermique a été utilisée dans de nombreuses applications de détection, l'effet thermoélectrique peut être décrit par les équations suivantes :

$$V_G = N\,\alpha\,\Delta T \qquad (1.11)$$

$$P_L = N^2\alpha^2\,\Delta T^2\left(\frac{RL}{RL+Rin}\right) \qquad (1.12)$$

Où V_G est la tension de sortie, α est le coefficient Seebeck du matériau thermique, N est le nombre de thermocouples, RL est la résistance de charge, R_{in} la résistance interne du générateur thermoélectrique et P_L est la puissance de sortie. Il est bien connu que le corps humain est une source de chaleur illimitée, ce qui conduit à un grand potentiel de récupération d'énergie implantable [77].

Les implants peuvent être grossièrement classés en groupes par application :

Les implants sensoriels et neurologiques sont utilisés pour les troubles affectant les sens principaux et le cerveau, ainsi que d'autres troubles neurologiques, ils sont principalement utilisés dans le traitement d'affections telles que la cataracte, le glaucome, le kératocône et d'autres déficiences visuelles; l'otospongiose et d'autres problèmes de perte auditive, ainsi que les maladies de l'oreille moyenne telles que l'otite moyenne, et les maladies neurologiques telles que l'épilepsie, la maladie de Parkinson et la dépression résistante aux traitements. Les exemples incluent la lentille intraoculaire, le segment d'anneau cornéen interastral, l'implant cochléaire, le tube de tympan stomie et la neurostimulation.

Les dispositifs médicaux cardiovasculaires sont implantés dans les cas où le cœur, ses valves et le reste du système circulatoire sont en désordre, ils sont utilisés pour traiter des affections telles que l'insuffisance cardiaque, l'arythmie cardiaque, la tachycardie ventriculaire, les valvulopathies, l'angine de poitrine et l'athérosclérose. Les exemples incluent le cœur artificiel, la valve cardiaque artificielle, le défibrillateur implantable, le stimulateur cardiaque et le stent coronaire.

Les implants orthopédiques aident à soulager les problèmes osseux et articulaires du corps, ils sont utilisés pour traiter les fractures osseuses, l'arthrose, la scoliose, la sténose vertébrale et la douleur

chronique. Les exemples incluent une grande variété de broches, tiges, vis et plaques utilisées pour ancrer les os fracturés pendant qu'ils guérissent.

Les implants contraceptifs sont principalement utilisés pour prévenir les grossesses non désirées et traiter des affections telles que les formes non pathologiques de ménorragie. Les exemples incluent les dispositifs intra-utérins à base de cuivre et d'hormones.

Les implants cosmétiques souvent des prothèses tentent de ramener une partie du corps à une norme esthétique acceptable, ils sont utilisés comme suivi d'une mastectomie due à un cancer du sein, pour corriger certaines formes de défiguration et modifier des aspects du corps (comme dans l'augmentation des fesses et l'augmentation du menton). Les exemples incluent l'implant mammaire, la prothèse nasale, la prothèse oculaire et la charge injectable.

D'autres types de dysfonctionnement d'organes peuvent survenir dans les systèmes du corps, notamment les systèmes gastro-intestinal, respiratoire et urologique, les implants sont utilisés dans ces endroits et d'autres pour traiter des affections telles que le reflux gastro-œsophagien, la gastro parésie, l'insuffisance respiratoire, l'apnée du sommeil, l'incontinence urinaire et fécale et la dysfonction érectile. Les exemples incluent le LINX, le stimulateur gastrique implantable, le stimulateur du nerf diaphragmatique/phrénique, le neurostimulateur, le treillis chirurgical et la prothèse pénienne

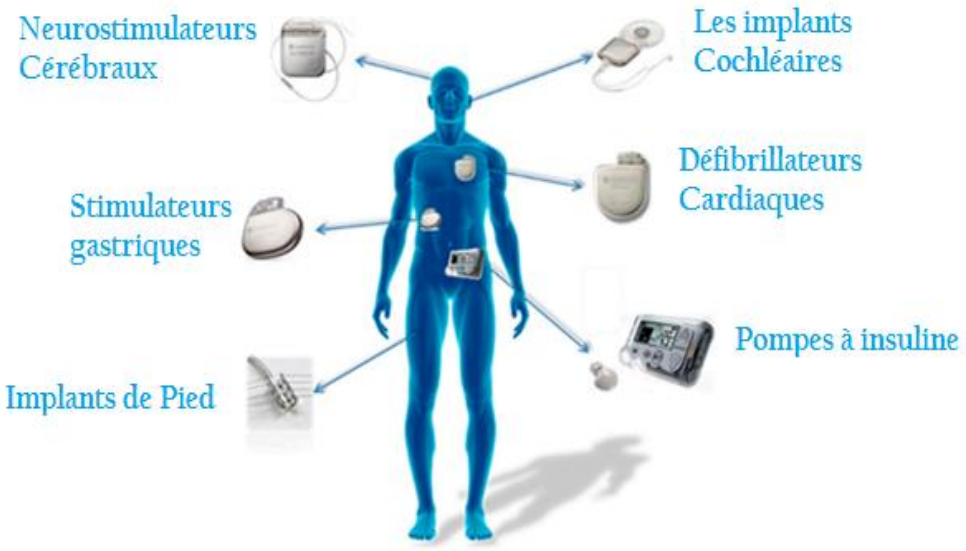


Figure 1.25 : Dispositifs médicaux implantables sans fil [78].

1.6. Propriétés Requises Des Métaux Utilisés Dans Les Dispositifs Biomédicaux

Dans l'histoire moderne, les métaux ont été utilisés comme implants depuis plus de 100 ans, la première utilisation est une plaque métallique pour la fixation des fractures osseuses en 1895, au

début du développement, les implants métalliques étaient confrontés à des problèmes de corrosion et de résistance insuffisante, peu de temps après l'introduction de l'acier inoxydable dans les années 1920, qui a eu une résistance à la corrosion bien supérieure à tout à cette époque, il a immédiatement attiré l'intérêt des cliniciens, par la suite, les implants métalliques ont connu un vaste développement et une utilisation clinique.

Les biomatériaux métalliques sont exploités en raison de leur inertie et de leurs fonctions structurelles, ils ne possèdent pas de bio fonctionnalités telles que la compatibilité sanguine, la conductivité osseuse, et la bio activité. De nos jours, un grand nombre de biomatériaux métalliques composés d'éléments non toxiques et non allergènes sont en cours de développement. Généralement, tous les implants métalliques sont non magnétiques et de haute densité, celles-ci sont importantes pour que les implants soient compatibles avec les techniques d'imagerie par résonance magnétique (IRM) et soient visibles en imagerie aux rayons X, la plupart des implants artificiels sont soumis à des charges, statiques ou répétitives, et cette condition nécessite une excellente combinaison de résistance et de ductilité, c'est la caractéristique supérieure des métaux sur les polymères et les céramiques, les exigences spécifiques des métaux dépendent des applications d'implants spécifiques.

Les stents et les endoprothèses sont implantés pour ouvrir les vaisseaux sanguins sténosés, par conséquent il faut de la plasticité pour l'expansion et de la rigidité pour maintenir la dilatation, pour les implants orthopédiques, les métaux doivent avoir une excellente ténacité, élasticité, rigidité, et résistance à la fracture, pour une arthroplastie totale, les métaux sont nécessaires pour être résistants à l'usure, par conséquent la formation de débris par frottement peut être évitée, la restauration dentaire nécessite des métaux solides et rigides et même l'effet mémoire de forme pour de meilleurs résultats.

Propriété requise	**Les dispositifs médicaux**	**Effet**
Allongement à la rupture	Fixation vertébrale; plaque maxillo-faciale	Amélioration de la durabilité
Module d'élasticité	Fixation osseuse ; fixation vertébrale	Prévention de l'absorption osseuse par le stress shielding
Superplasticité Effet mémoire de forme	Polyvalent	Amélioration de la compatibilité mécanique
Résistance à l'usure	Articulation artificielle	Prévention de la génération de débris d'usure ; amélioration de la durabilité
Biodégradabilité	Endoprothèses; os artificiel; fixation osseuse	Élimination des matériaux après cicatrisation; pas besoin de récupérer
Formation osseuse Collage osseux	Tige et cupule d'articulation artificielle de la hanche ; implant dentaire	Fixation des dispositifs dans l'os
Prévention de la formation	Vis à os ; ongle en os	Prévention de l'assimilation

osseuse		
Adhérence des tissus mous	Implant dentaire; dispositif de peau Trans; fixation externe; boîtier de stimulateur cardiaque	Fixation dans les tissus mous ; prévention de la maladie flexionnelle
Inhibition de l'adhésion plaquettaire	Appareils en contact avec le sang	Prévention du thrombus
Inhibition de la formation de biofilm	Tous les dispositifs implantaires ; outils et appareils de traitement	Prévention des maladies infectieuses
Faible susceptibilité magnétique	Tous les dispositifs implantaires ; outils et appareils de traitement	Pas d'artefact en IRM

Tableau 1.2 : Exigences relatives aux métaux pour les dispositifs médicaux [79].

1.6.1. Microstructure du métal et de ses alliages

Les imperfections existent généralement dans les métaux, notamment les atomes interstitiels, les impuretés, les dislocations, les joints de grains et les pores, la dislocation est un défaut qui pourrait expliquer l'écart entre la résistance réelle des métaux et les calculs théoriques basés sur la dynamique moléculaire. Après l'invention du microscope électronique, de nombreux scientifiques ont directement observé l'existence de la dislocation, depuis lors la théorie de la dislocation a évolué et explique de nombreux phénomènes physiques et mécaniques dans les métaux. Un autre type de défaut important est le joint de grain, les propriétés mécaniques des métaux sont fortement influencées par la taille de leur grain, à température ambiante les métaux à grosse granulométrie ont généralement une résistance et une dureté faibles, ainsi qu'une faible ductilité, puisque les joints de grains entravent le mouvement des dislocations,

Les métaux purs ont des propriétés relativement limitées ; cependant, ces propriétés peuvent être améliorées en alliant les métaux, la plupart des métaux utilisés dans les applications d'ingénierie se présentent sous la forme de leur alliage, la plupart des alliages se composent de deux phases solides ou plus sous la forme de solutions solides ou de composés intermétalliques qui dépendent de la composition et de la température de l'alliage. Une phase est définie comme une partie homogène d'un matériau qui possède ses propres caractéristiques et propriétés physiques et chimiques, chaque métal pur est considéré comme une phase, de même que chaque solution solide et composé intermétallique, l'alliage d'un métal avec des particules finement dispersées en tant que seconde phase est l'une des méthodes importantes pour renforcer les alliages et améliorer leurs propriétés.

1.6.2. Propriétés physiques et mécaniques des métaux

Un critère important dans la sélection des métaux est la prise en compte de leurs propriétés physiques, telles que la densité, le point de fusion, la chaleur spécifique, la conductivité thermique,

la dilatation thermique et la corrosion. La densité d'un métal joue un rôle important sur la résistance spécifique et la rigidité spécifique, qui sont respectivement le rapport résistance/poids et rigidité/poids, pour de nombreuses applications l'une des considérations les plus importantes est leur détérioration par corrosion. La corrosion du métal dépend de la composition des métaux et des milieux corrosifs présents dans l'environnement, le moyen le plus courant et le plus simple de prévenir la corrosion est la sélection minutieuse des métaux une fois que l'environnement de corrosion a été caractérisé, les métaux non ferreux, l'acier inoxydable et les matériaux non métalliques ont généralement une résistance élevée à la corrosion en raison de la présence d'une couche passive protectrice.

Contrairement aux propriétés physiques, les propriétés mécaniques du métal sont le comportement des métaux mesurés sous l'effet de forces extérieures, l'essai de traction est la méthode la plus courante pour déterminer les propriétés mécaniques des matériaux, telles que la résistance, la ductilité, la ténacité, le module d'élasticité et la capacité d'écrouissage.

Contrairement à la rupture dans l'essai de traction où l'éprouvette est soumise à une augmentation progressive de la charge jusqu'à la rupture, la rupture d'un composant se produit pratiquement après une longue période de contraintes répétées ou de cycles de déformation. Ce phénomène est appelé défaillance de fatigue et est responsable de la majorité des défaillances de nombreux composants mécaniques, pour éviter ce type de rupture, le niveau de contrainte doit être réduit à un niveau auquel le matériau peut être soumis sans rupture par fatigue, quel que soit le nombre de cycle, le niveau maximal de contrainte de chargement est appelé limite d'endurance ou limite de fatigue.

1.6.3. Biocompatibilité des métaux

La compréhension de la biocompatibilité s'est concentrée sur les dispositifs implantables à long terme, qui sont biologiquement inactifs et chimiquement inertes afin qu'ils n'aient aucun effet nocif sur les tissus humains. Cependant, avec le développement récent de la biotechnologie, un certain niveau d'activité biologique est nécessaire dans un domaine de recherche particulier, tel que l'ingénierie tissulaire, les systèmes de délivrance de médicaments et de gènes, où les interactions directes entre les biomatériaux et les composants tissulaires sont essentielles.

L'une des définitions récentes de la biocompatibilité est la capacité d'un biomatériau à remplir sa fonction souhaitée par rapport à une thérapie médicale, sans provoquer d'effets locaux ou systémiques indésirables chez le receveur ou le bénéficiaire de cette thérapie, mais en générant les effets cellulaires bénéfiques les plus appropriés, ou la réponse tissulaire dans cette situation spécifique, et en optimisant les performances cliniquement pertinentes de cette thérapie. Dans les métaux, la biocompatibilité implique l'acceptation d'un implant artificiel par les tissus environnants et par l'organisme dans son ensemble. Les implants métalliques n'irritent pas les structures

environnantes, n'incitent pas à une réponse inflammatoire excessive, ne stimulent pas les réactions allergiques et immunologiques et ne provoquent pas de cancer.

1.7. Le Tantale Et ses avantages

Parmi les métaux les plus utilisés pour les dispositifs biomédicaux on a le tantale (Ta), qui a une excellente visibilité aux rayons X et une faible susceptibilité magnétique est souvent utilisé pour les marqueurs aux rayons X pour les stents. Le tantale possède de bonnes propriétés physiques et chimiques telles qu'un point de fusion élevé, une résistance élevée, une résistance à l'usure et une résistance à la corrosion [80] [81]. Le tantale est un matériau métallique doté d'une excellente biocompatibilité, dont la structure poreuse peut imiter la structure osseuse trabéculaire du tissu osseux normal [82]. Dans le même temps, il a également été prouvé que le tantale et le nano-tantale ont les caractéristiques de favoriser la différenciation ostéogénique des cellules souches mésenchymateuses [83]. Le nano-tantale a une surface spécifique plus grande que le tantale métallique, ce qui peut fournir une activité biologique plus forte.

Figure 1.26 : Minerai de tantale (tantalite) en provenance d'Australie [84].

Découvert pour la première fois par le chimiste suédois Anders Ekeberg en 1802, ce métal polyvalent est devenu essentiel à de nombreuses industries au fil des ans. Depuis sa découverte, il a été utilisé dans un certain nombre d'applications. Au 21e siècle, il est devenu un élément crucial dans l'industrie électronique, avec plus de 75 % des produits électroniques contenant du tantale sous une forme ou une autre. Le tantale brut est rarement présent dans la nature, au lieu de cela, il se trouve généralement dans le minerai de colombite-tantalite (généralement appelé coltan), une fois extrait le tantale pur est un métal bleu-gris dur et brillant.

Figure 1.27 : Exemple de lingot de tantale [85].

Le tantale a plusieurs caractéristiques uniques qui ont conduit à son utilisation accrue au 21e siècle, c'est un métal très stable qui est presque immunisé contre la dégradation chimique à des températures inférieures à 159 °C, de plus il présente des niveaux élevés de résistance à la corrosion lorsqu'il entre en contact avec l'air et l'humidité. Comme la plupart des métaux, le tantale forme une couche d'oxyde protectrice mince mais dense lorsqu'il est exposé à l'atmosphère, cette couche d'oxyde adhère fermement à la surface du métal, agissant comme une barrière qui protège le métal sous-jacent d'une corrosion supplémentaire.

Le tantale appartient à une classe de métaux appelés métaux réfractaires, qui se définissent par leur forte résistance à la chaleur et à l'usure, il a un point de fusion de 2 996 °C, le quatrième plus élevé de tous les métaux. En termes de propriétés mécaniques, le tantale est très ductile, ce qui le rend approprié pour des processus tels que le pliage, l'emboutissage et le pressage. Lorsqu'il est combiné avec d'autres métaux, il peut produire des alliages avec une résistance accrue et des points de fusion plus élevés.

Le tantale est généralement utilisé dans des applications qui nécessitent une résistance accrue à la chaleur, à la corrosion et aux produits chimiques. Vous trouverez ci-dessous une liste des formes de tantale couramment disponibles et de leurs utilisations les plus courantes :

Le point de fusion élevé du tantale le rend idéal pour les applications à haute température, sous forme de feuille, il est couramment utilisé dans les revêtements des colonnes, des cuves, des réservoirs, des échangeurs de chaleur et des pièces de four sous vide, les feuilles minces peuvent également être utilisées pour le revêtement anticorrosion.

Le tantale est également connu pour sa biocompatibilité, en d'autres termes, c'est un élément non irritant qui n'est pas affecté par les fluides corporels, cette propriété fait des fils de tantale un matériau populaire pour les implants prothétiques et autres dispositifs médicaux, de plus les fils de

tantale sont couramment utilisés dans les éléments chauffants des fours sous vide, les éléments ampoules et les équipements de traitement chimique.

Sous sa forme de poudre, le tantale est utilisé pour produire des circuits électriques, des condensateurs et des résistances, principalement parce que sa capacité supérieure lui permet de contenir plus de charge par gramme que les autres matériaux, cela a permis de développer des pièces électriques plus petites, et par extension des appareils électriques plus petits.

Figure 1.28 : Tantale en poudre [86].

En raison de leur résistance accrue à la corrosion, les tubes de tantale sont souvent utilisés dans les industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques pour le traitement de composés susceptibles d'affaiblir ou de détruire d'autres métaux, les colonnes, les piles et la tuyauterie ne sont que quelques-uns des produits construits à partir de tubes de tantale dans ces industries.

Figure 1.29 : Tube d'anneau de tantale [87].

Semblables aux feuilles, les bandes et feuilles de tantale peuvent être utilisées comme revêtements dans les fours sous vide et les applications d'isolation thermique, les bandes de tantale de faible

épaisseur peuvent également être embouties pour fabriquer des creusets, des tasses et d'autres équipements de laboratoire inertes.

Figure 1.30 : Feuille de tantale de haute pureté [88].

Historiquement, la source la plus importante du métal était l'Australie, mais à la fin de 2008, la plus grande mine du monde en Australie occidentale, qui avait fourni environ 30 % du total mondial, a été mise en veilleuse par ses propriétaires, citant la faible demande des fabricants dans le monde ralentissement économique et des sources moins chères du métal ailleurs. La République démocratique du Congo en particulier contient d'importants gisements du minéral contenant un mélange de composés de tantale et de niobium.

1.8. Propriétés physicochimiques du Tantale et ses avantages dans les applications médicales

Les matériaux d'implant osseux traditionnels comprennent principalement l'acier inoxydable, l'alliage à base de cobalt et l'alliage de titane, l'acier inoxydable a une bonne résistance mécanique et une bonne résistance à la corrosion, mais il sera également corrodé dans un environnement spécifique du corps. L'alliage à base de cobalt est un type de matériau largement utilisé en clinique, il présente une résistance à la fatigue élevée, une résistance à la traction et une excellente résistance à la corrosion, il est principalement utilisé pour le remplacement de prothèses articulaires osseuses, telles que le genou prothèse de remplacement de l'articulation et de la hanche. Bien que les alliages à base de cobalt aient de bons effets cliniques, il existe des problèmes tels qu'un module d'élasticité élevé, de faibles caractéristiques de frottement et une toxicité potentielle. Par conséquent, il n'est pas approprié de fabriquer des matériaux d'échafaudage avec guidage de la croissance du tissu osseux. L'alliage de Titane a une bonne résistance à la corrosion, une biocompatibilité et a une grande densité et un module élastique, qui est largement utilisé dans la fabrication de dispositifs implantés de biomatériaux médicaux. Cependant, le Titane et ses alliages ont une durée de vie interne limitée, une activité élevée, une oxydation facile et un traitement difficile. Il a été constaté

que le Tantale a le module d'élasticité et la biocompatibilité correspondant au tissu osseux humain, et peut répondre aux exigences des matériaux de substitution de tissu osseux, le Tantale a aussi une grande résistance à la flexion, le matériau biologique métallique à base de Tantale peut fournir un support efficace à la croissance tissulaire en raison de sa bonne durabilité et de sa résistance à la corrosion après avoir été implanté dans le tissu vivant, et il s'agit d'un implant de matériau médical biologique permanent avec une bonne biocompatibilité [89]. Liu J a constaté que les alliages Ta ont une meilleure biocompatibilité que les alliages Ti dans les organismes et peuvent mieux répondre aux exigences des biomatériaux [90].

L'évaluation de la biocompatibilité des biomatériaux à base de Tantale se concentre principalement sur la résistance à la corrosion, la croissance cellulaire et l'intégration osseuse. Lorsque le comportement de corrosion électrochimique caractérise la résistance à la corrosion de Ta, la formation et la stabilité du film de passivation de surface jouent un rôle important dans les résultats de mesure. Par conséquent, le film d'oxydation de surface stable de Ta est l'un des facteurs clés de la résistance à la corrosion. Comparé à d'autres matériaux métalliques, le Tantale en tant que matériau d'implant présente les avantages suivants :

Un module d'élasticité qui correspond au tissu osseux humain, ce qui peut bien répondre aux exigences des matériaux de remplacement du tissu osseux.

L'excellente résistance à la corrosion de Ta peut réduire considérablement la libération d'ions métalliques causée par la corrosion des implants in vivo.

Le comportement cellulaire de surface de Ta est meilleur que celui de Cr, Ni et même Ti.

La plupart des types de littérature ont rapporté que le Ta avait une meilleure capacité de différenciation ostéogénique que le Ti dans le revêtement des prothèses et des implants, ce qui pourrait favoriser l'ostéointégration précoce et la stabilité des implants.

La chimie et la morphologie à l'échelle nanométrique de la surface topographique Ta sont bénéfiques pour l'adsorption des protéines et l'amélioration de la compatibilité sanguine.

Un suivi régulier après l'implantation intra-osseuse du métal trabéculaire en tantale poreux a révélé d'excellents effets cliniques, une qualité de vie et une faible incidence de complications [89].

1.9. Le Tantale Dans Les Dispositifs Biomédicaux

En dépit d'être un métal relativement rare (0,8 mg/kg de croûte terrestre en moyenne), le tantale joue un rôle vital dans la technologie électronique moderne et également des applications dans les dispositifs biomédicaux. L'utilisation du tantale comme biomatériau pour les applications orthopédiques suscite une attention considérable dans la pratique clinique car il présente une excellente stabilité chimique, une résistance aux fluides corporels, une biocompatibilité et il est plus ostéoconducteur que les alliages de titane ou de cobalt-chrome. Néanmoins, les biomatériaux

métalliques sont généralement bio-inertes et peuvent ne pas fournir d'interactions rapides et durables avec les tissus environnants.

Propriété matérielle	**Valeur**	**Demande pertinente**
Conductivité électrique	$8x10^6$ Pm^{-1}	Couches conductrices dans le condensateur
Constante diélectrique	25	Couche diélectrique dans le condensateur
Résistance à la corrosion et aux produits chimiques	Excellent	Revêtements anticorrosion
Biocompatibilité	Excellent	Revêtements sur les surfaces des implants
Conductivité thermique	54,4 Wm^{-1} K^{-1}	Transfert de chaleur dans les moteurs aérospatiaux
Point de fusion	2996 °C	Superalliages résistants à la chaleur
Densité	16,6 g/cm^3	Electronique résistante aux radiations pour l'espace

Tableau 1.3 : Propriétés du Tantale [91].

Le tantale est fabriqué et purifié à l'aide d'un processus chimique en plusieurs étapes :

- Extraction de minerai (tantalite, microlite, wodginite) ou recyclage
- Digestion avec de l'acide sulfurique à haute température
- Extraction par solvant d'espèces contenant du tantale
- Conversion en fluorure de tantale ou en oxyde de tantale
- Réduction en poudre de tantale
- Transformation en barres, plaques, tôles, tiges, tubes et formes de fil

Environ la moitié du tantale produit dans le monde est utilisé dans des appareils électroniques, en particulier dans des condensateurs électrolytiques. Le tantale peut être amené à faire croître une couche d'oxyde continue très mince, le tantale métallique sous-jacent peut ensuite être utilisé comme électrode de stockage de charge dans le condensateur tandis que l'oxyde agit comme matériau diélectrique, créant ainsi à la fois les composants isolants et conducteurs du condensateur en faisant simplement croître une couche d'oxyde. La couche d'oxyde de tantale elle-même est un excellent isolant et peut être rendue extrêmement mince, ce qui améliore la capacité tout en gardant l'appareil petit. Parce que les condensateurs à base de tantale offrent des capacités élevées dans un boîtier petit et léger, ils sont devenus un composant essentiel des appareils électroniques portables modernes, et la plupart du tantale produit chaque année est utilisé par l'industrie électronique. Afin d'économiser le tantale, les condensateurs utilisent des feuilles de tantale très minces et tout excès de matériau est souvent recyclé.

Le tantale est également très résistant à la corrosion et ne provoque pas d'irritation au contact des tissus humains, ce qui le rend très utile dans les dispositifs biomédicaux, les outils chirurgicaux et les implants. Par exemple, le tantale peut être appliqué sur des mousses de carbone à l'aide de procédés de dépôt chimique en phase vapeur, ce qui donne un « échafaudage » hautement poreux qui peut être utilisé sur la surface des implants de remplacement articulaire. L'échafaudage poreux correspond étroitement aux propriétés mécaniques de l'os, et en raison de l'excellente biocompatibilité du tantale, l'os peut se développer dans l'échafaudage et créer une liaison solide entre l'os du patient et l'implant. En utilisant du tantale en tant que revêtement, l'implant bénéficie de tous les avantages de la biocompatibilité du tantale tout en utilisant le moins de tantale possible

1.9.1. Condensateurs Au Tantale Pour Des Applications Médicales

Les condensateurs au tantale solide à montage en surface sont une technologie bien établie et sont largement utilisés dans les dispositifs médicaux depuis des décennies, il existe de nombreuses raisons de choisir le tantale, notamment leur fiabilité inhérente, leurs capacités d'auto-guérison, l'absence de tout mécanisme d'usure connu et leur capacité à regrouper les valeurs de capacité les plus élevées dans les plus petites tailles de boîtier.

La capacité des condensateurs au tantale à répondre aux exigences de fiabilité, de robustesse et de densité d'énergie élevée les rend d'une importance cruciale pour les applications médicales avancées telles que les ventilateurs pulmonaires et les équipements de surveillance des fonctions vitales. Le président de l'Institut Européen des Composants Passifs, Tomas Zednicek a publié un article sur l'utilisation des condensateurs au tantale dans les ventilateurs pulmonaires [92].

Figure 1.31 : Dispositif de ventilation pulmonaire artificielle [93].

Les ventilateurs médicaux viennent en aide aux patients hospitalisés souffrant de difficultés respiratoires, d'une importance critique aujourd'hui pour les patients du monde entier souffrant de stades critiques de Covid-19.

Un ventilateur haute performance nécessite une commande de turbine informatisée stable et fiable pour correspondre à la synchronisation avec les efforts du patient, les condensateurs au tantale à bord du contrôleur de moteur sans balai aident à piloter avec précision la vitesse de rotation et le contrôle de la direction du compresseur à spirale.

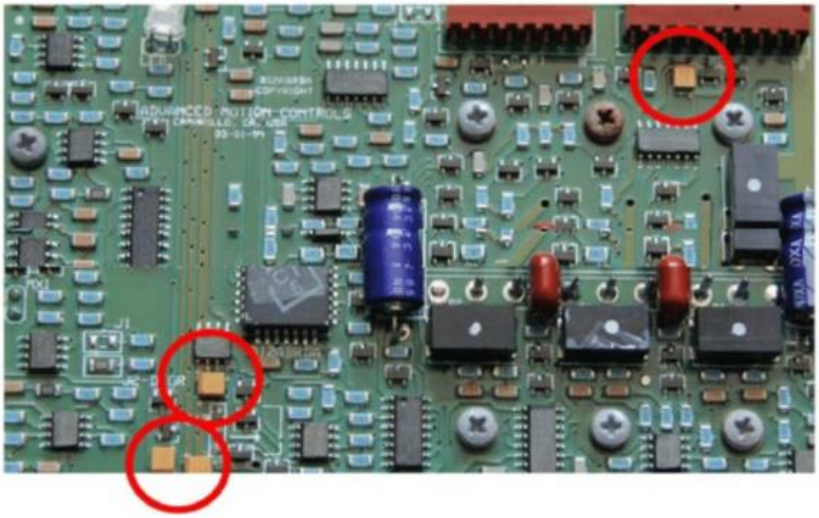


Figure 1.32 : Circuit imprimé d'un ventilateur médical avec condensateurs au tantale entourés en rouge [92].

Le processeur principal (CPU) est le cerveau du système, il nécessite un traitement rapide avec un fonctionnement continu fiable, il existe plusieurs circuits d'entrée et de sortie, un couplage de processeur et des convertisseurs DC/DC locaux qui nécessitent une longue durée de vie et des conditions de fonctionnement stables, ils sont soutenus par des condensateurs au tantale.

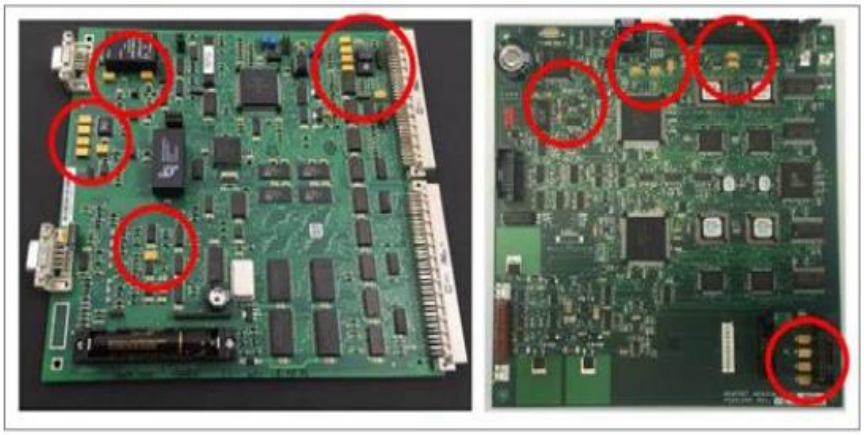


Figure 1.33 : Circuit imprimé du CPU principal du ventilateur médical montrant les condensateurs au tantale entourés en rouge [92].

Les condensateurs au tantale jouent un rôle extrêmement important dans les applications médicales, y compris les équipements de surveillance des fonctions vitales et les ventilateurs pulmonaires. Aujourd'hui plus que jamais, les condensateurs au tantale sont essentiels dans la lutte urgente des établissements de santé et des professionnels de la santé qui luttent contre la pandémie mondiale de Covid-19. Les fabricants de condensateurs au tantale sont confrontés à une demande accrue des clients pour des équipements médicaux critiques, notamment des ventilateurs pulmonaires, des systèmes de radiographie mobile, de tomodensitométrie, et des moniteurs de surveillance des patients.

1.9.2. Le Tantale comme Biomatériau

L'utilisation du tantale comme biomatériau pour des applications orthopédiques suscite une attention considérable dans la pratique clinique car il présente une excellente stabilité chimique, une résistance aux fluides corporels, une biocompatibilité et il est plus ostéoconducteur que le titane ou les alliages cobalt-chrome. Néanmoins, les biomatériaux métalliques sont généralement bio inertes et peuvent ne pas fournir d'interactions rapides et durables avec les tissus environnants.

Les biomatériaux métalliques sont aujourd'hui couramment utilisés pour les applications de remplacement osseux en raison de leur combinaison unique de propriétés mécaniques optimales, de résistance à la corrosion dans les environnements biologiques et d'une excellente biocompatibilité, cette alliance de propriétés a été décrite pour l'acier inoxydable, les alliages cobalt-chrome (Co-Cr) et le titane (Ti). Un autre biomatériau qui attire beaucoup l'attention des chercheurs et des cliniciens est le tantale (Ta), le tantale combine résistance mécanique, ductilité et stabilité chimique élevée avec une biocompatibilité in vitro et in vivo exceptionnelle et une très bonne ostéoconductivité [94], offrant ainsi un potentiel intéressant pour des applications reconstructrices orthopédiques. De plus, des études in vivo n'ont démontré aucune dissolution du tantale après plusieurs semaines d'implantation et aucun signe de réaction inflammatoire n'a été détecté dans les tissus entourant les implants du tantale [95].

De plus, l'introduction d'implants poreux en tantale (porosité de 80 à 85 %), qui présentent un module d'élasticité de ~3 GPa (c'est-à-dire très proche de celui de l'os trabéculaire) [96], représente une alternative puissante aux implants métalliques classiques car il facilite la stabilité de l'implant et permet un contact plus étroit entre l'implant et les tissus vivants. La taille des pores favorable et la compatibilité biomécanique souhaitable du Tantale poreux ont donné lieu à de nombreuses applications dans les arthroplasties telles que le genou [97], la hanche [99] et l'épaule [100].

Figure 1.34 : Multiples applications orthopédiques pour le tantale poreux (tibia monobloc, bouton de rotule, implant pour ostéonécrose et colonne vertébrale, et implants d'arthrose) [100].

1.9.3. Stent Cardiaque en Tantale

Vos artères coronaires acheminent du sang riche en oxygène vers votre muscle cardiaque, au fil du temps, la plaque peut s'accumuler dans vos artères coronaires et limiter le flux sanguin à travers elles, c'est ce qu'on appelle la maladie coronarienne, cela peut endommager votre muscle cardiaque et vous exposer à un risque de crise cardiaque. Un stent cardiaque est utilisé pour traiter les artères coronaires rétrécies ou bloquées, il peut également être utilisé pour améliorer la circulation sanguine immédiatement après une crise cardiaque, les stents cardiaques sont des bobines extensibles en treillis métallique, votre médecin peut en insérer un lors d'une angioplastie coronarienne, une procédure non chirurgicale et peu invasive.

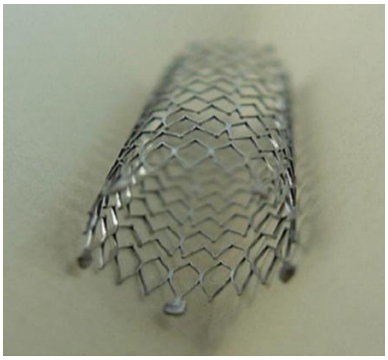


Figure 1.35 : Stent cardiaque [101].

L'appareil est conçu pour soutenir les parois de vos artères, maintenir votre artère ouverte et améliorer le flux sanguin vers votre cœur, pour de nombreuses personnes, le stenting a un impact positif sur la qualité de vie, la combinaison de l'angioplastie et de la pose d'un stent peut être une bouée de sauvetage, surtout lorsqu'elle est effectuée juste après une crise cardiaque. Il peut

considérablement améliorer votre circulation sanguine et prévenir d'autres dommages à votre muscle cardiaque, il peut également améliorer les symptômes des maladies cardiaques, comme les douleurs thoraciques (angine de poitrine) et l'essoufflement. Dans certains cas, la pose d'un stent peut éliminer la nécessité d'un pontage coronarien, le stenting est beaucoup moins invasif que le pontage, le temps de récupération est également beaucoup plus court, il ne faut que quelques jours pour récupérer d'un stenting, alors que vous pouvez prendre six semaines ou plus pour récupérer d'un pontage.

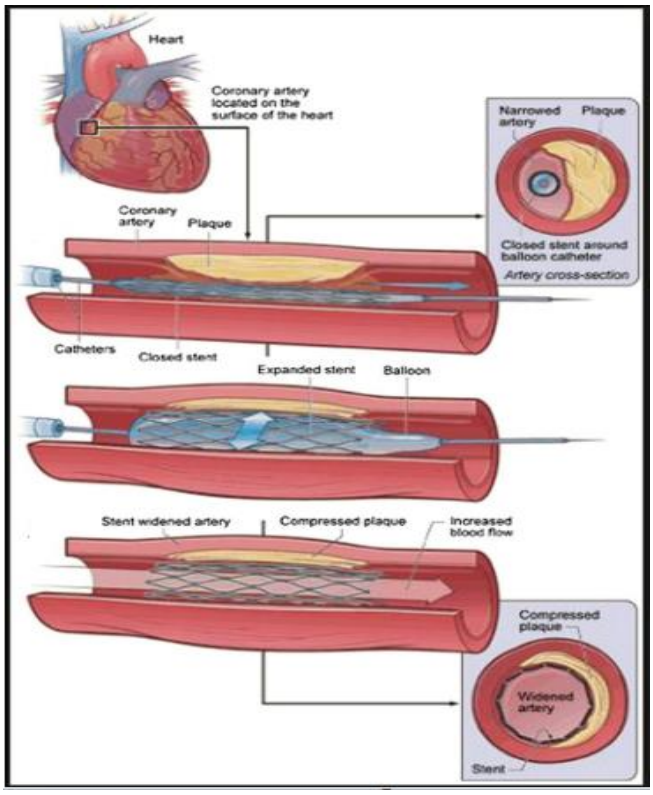


Figure 1.36 : Schéma montrant l'implantation d'un stent dans une artère obstruée par une plaque [101].

Le tantale a une excellente résistance à la corrosion en raison de sa couche d'oxyde de surface stable, qui empêche l'échange d'électrons entre le métal et le fluide corporel, Ainsi, une bonne biocompatibilité et une bonne hémocompatibilité peuvent être attendues du Tantale en tant que matériau de stent [102]. C'est un matériau compatible avec l'IRM avec une excellente visibilité fluoroscopique en raison de sa propriété non ferromagnétique et de sa haute densité.

1.10. Conclusion

Les demandes énergétiques croissantes poussent les chercheurs à produire de l'électricité de toutes les manières possibles, de nouvelles sources d'énergie sont nécessaires pour combler le déficit énergétique, la découverte et l'utilisation de nouvelles sources d'énergie, notamment l'énergie hydraulique, éolienne, solaire, océanique et biologique, ont grandement favorisé le développement de la société humaine, en plus des nouvelles sources d'énergie durables ci-dessus dérivées de

l'environnement naturel, l'énergie du corps humain s'est récemment avérée être une énergie propre pour une utilisation durable. Le corps humain dépend de l'apport alimentaire pour obtenir de l'énergie, qui est principalement utilisée pour maintenir la température corporelle et le fonctionnement des organes du corps, à l'exception d'une certaine énergie inutile qui est dissipée dans l'environnement, l'énergie humaine a était exploitée correctement, et les avantages sont incommensurables en termes de population mondiale actuelle. En plus les générateurs thermoélectriques qui ont la capacité de convertir directement l'énergie thermique en énergie électrique via l'effet Seebeck, avec cet effet la chaleur corporelle est convertie en électricité pour alimenter les dispositifs électroniques. Ces générateurs thermoélectriques sont respectueux de l'environnement car ils ne contiennent pas de produits chimiques, ils fonctionnent silencieusement car ils n'ont pas de structures mécaniques ou de pièces mobiles, et ils peuvent être fabriqués sur de nombreux types de substrats.

Bibliographie :

[1] Thèse de doctorat de l'université de Caen présentée par driss kenfaui et soutenue le 09 mars 2010 (étude des propriétés mécaniques et thermoélectriques des matériaux ca3co4o9 texturés pour la conversion d'énergie)

[2] Effet Thomson. Extrait de Duckworth, Electricity & Magnetism, p 183.

[3] Theory of Seebeck Coefficient in Multi-Walled Carbon Nanotubes, Journal of Modern Physics Vol.4 No.5(2013), Article ID:31903,10 pages.

[4] G. Wiedemann, R. Franz, Über die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle, Annalen der Physik und Chemie, Bd. 139, Nr 8. 1853.

[5] L. W. Whithlow, T. Hirano, J. Appl. Phys., 78, No.9, (1995) 5460

[6] G. J. SNYDER and E. S. TOBERER, Complex thermoelectric materials, pp. 101–110.

[7] Des poudres aux dispositifs, Franck Gascoin, Institut Charles Gerhardt – Université Montpellier 2

[8] Finn PA, Asker C, Wan K, Bilotti E, Fenwick O and Nielsen CB (2021), Thermoelectric Materials: Current Status and Future Challenges. Front. Electron. Mater. 1:677845. doi: 10.3389/femat.2021.677845

[9] Forman, C., Muritala, I. K., Pardemann, R., and Meyer, B. (2016). Estimating the Global Waste Heat Potential. Renew. Sust. Energ. Rev. 57, 1568–1579.

[10] Harrop, P., and Das, R. (2020). Thermoelectric Energy Harvesting and Sensing 2020-2030 New Principles, New Applications, Forecasts. Available at: https://www.idtechex.com/en/research-report/thermoelectric-energy-harvesting-and-sensing-2020-2030/699.

[11] Cowen, L. M., Atoyo, J., Carnie, M. J., Baran, D., and Schroeder, B. C. (2017). Review-Organic Materials for Thermoelectric Energy Generation. ECS J. Solid State. Sci. Technol. 6, N3080–N3088. doi: 10.1149/2.0121703jss

[12] Li, D., Gong, Y., Chen, Y., Lin, J., Khan, Q., Zhang, Y., et al. (2020). Recent Progress of Two-Dimensional Thermoelectric Materials. Nano-micro Lett. 12, 36. doi:10.1007/s40820-020-0374-x

[13] Statz, M., Schneider, S., Berger, F. J., Lai, L., Wood, W. A., Abdi-Jalebi, M., et al. (2020). Charge and Thermoelectric Transport in Polymer-Sorted Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Networks. ACS Nano 14, 15552–15565. doi:10.1021/acsnano.0c06181

[14] Cho, C., Wallace, K. L., Tzeng, P., Hsu, J.-H., Yu, C., and Grunlan, J. C. (2016). Outstanding Low Temperature Thermoelectric Power Factor from Completely Organic Thin Films Enabled by Multidimensional Conjugated Nanomaterials. Adv. Energ. Mater. 6, 1502168. doi :10.1002/aenm.201502168

[15] Liu, T., Zhao, X., Li, J., Liu, Z., Liscio, F., Milita, S., et al. (2019). Enhanced Control of Self-Doping in Halide Perovskites for Improved Thermoelectric Performance. Nat. Commun. 10, 5750. doi:10.1038/s41467-019-13773-3

[16] Sun, L., Liao, B., Sheberla, D., Kraemer, D., Zhou, J., Stach, E. A., et al. (2017). A Microporous and Naturally Nanostructured Thermoelectric Metal-Organic Framework with Ultralow Thermal Conductivity. Joule 1, 168–177. doi: 10.1016/j.joule.2017.07.018

[17] : Synthèses et caractérisations de matériaux thermoélectriques nanostructurés, Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à Centrale Supélec, 16 avril 2018

[18] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Chao, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang et L. Chen. Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimising electrical and thermal transport. Journal of American Chemical Society, 2011, vol. 133, p. 7837-7846

[19] A. Saramat, G. Svensson, A. E. Palmavist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G. K. Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan et G. D. Stucky. Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski grown clathrates Ba8Ga16Ge30. Journal of Applied Physics, 2006, vol. 99, p. 023708

[20] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis et M. G. Kanatzidis. Cubic AgPbmSbTe2+m: bulk thermoelectric materials with high figure of merit. Science, 2004, vol. 303, p. 818-821.

[21] Lim WYS, Zhang D, Duran SSF, Tan XY, Tan CKI, Xu J and Suwardi A (2021) A Systematic Approach for Semiconductor Half-Heusler. Front. Mater. 8:745698. doi: 10.3389/fmats.2021.745698

[22] Jia, N., Cao, J., Tan, X. Y., Dong, J., Liu, H., Tan, C. K. I., et al. (2021). Thermoelectric Materials and Transport Physics. Mater. Today Phys. 21, 100519. doi: 10.1016/j.mtphys.2021.100519

[23] Zheng, Y., Slade, T. J., Hu, L., Tan, X. Y., Luo, Y., Luo, Z. Z., et al. (2021). Defect Engineering in Thermoelectric Materials: What Have We Learned. Chem. Soc. Rev. 50, 9022–9054.

[24] Al Malki, M. M., Shi, X., Qiu, P., Snyder, G. J., and Dunand, D. C. (2021). Creep Behavior and post-creep Thermoelectric Performance of the N-type Skutterudite alloy Yb0.3Co4Sb12. J. Materiomics 7, 89–97. doi: 10.1016/j.jmat.2020.07.012

[25] Zhu, H., Mao, J., Li, Y., Sun, J., Wang, Y., Zhu, Q., et al. (2019). Discovery of TaFeSb-Based Half-Heuslers with High Thermoelectric Performance. Nat. Commun. 10, 270. doi:10.1038/s41467-018-08223-5

[26] Andrei V. Shevelkov, Thermoelectrics for Power Generation - A Look at Trends in the Technology (2016), DOI: 10.5772/62753.

[27] Saiga Y, Suekuni K, Deng SK, Yamamoto T, Kono Y, Ohya N, Takabatake T. Optimization of thermoelectric properties of type-VIII clathrate Ba8Ga16Sn30 by carrier tuning. J. Alloys Compd. 2010; 507:1–5.

[28] Beekman M, Nolas GS. Inorganic clathrate-II materials of group 14: synthetic routes and physical properties. J. Mater. Chem. 2008; 18:842–851.

[29] Saramat A, Svensson G, Palmqvist AEC, Stiewe C, Mueller E, Platzek D, Williams SGK, Rowe DM, Bryan JD, Stucky GD. Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate Ba8Ga16Ge30J. Appl. Phys. 2006; 99:023708.

[30] Kono Y, Ohya N, Saiga Y, Suekuni K, Takabatake T, Akai K, Yamamoto S. Carrier doping in the type VIII clathrate Ba8Ga16Sn30. J. Electr. Mat. 2011; 40:845–850.

[31] H.Y. Uzunok, H.M. Tütüncü , Ertuğrul Karaca , G.P. Srivastava, Theoretical investigation of superconductivity mechanism in the filled skutterudites YRu4P12, YOs4P12, LaOs1P12 and LaOs4As12, Journal of Physics and Chemistry of Solids Volume 130, July 2019, Pages 197-209

[32] Xin TONG et al. Research progress of p-type Fe-based skutterudites thermoelectric materials, Front. Mater. Sci, 2021

[33] Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions, S. M. KauzlarichVCH Publishers, Inc, New York, 1996,

[34] Susan M. Kauzlarich, Shawna R. Brown, and G. Jeffrey Snyder, Zintl phases for thermoelectric devices, Dalton Trans., 2007, 2099–2107.

[35] Wang X, et al. (2017) Single parabolic band transport in p-type EuZn2Sb2 thermoelectrics. J Mater Chem A 5:24185–24192.

[36] Yu C, et al. (2012) Improved thermoelectric properties in Lu-doped Yb14MnSb11 Zintl compounds. Appl Phys Express 5:031801.

[37] Wu Z, et al. (2016) Tuning the thermoelectric properties of Ca9Zn4+xSb9 by controlled doping on the interstitial structure. Chem Mater 28:6917–6924

[38] Aydemir U, et al. (2015) Thermoelectric properties of the Zintl phases Yb5M2Sb6 (M = Al, Ga, In). Dalton Trans 44:6767–6774.

[39] Pei, Y. L.i., He, J. Q., Li, J. F., Li, F., Liu, Q. J., Pan, W., Barreteau, C., Berardan, D., Dragoe, N. & Zhao, L. D. High thermoelectric performance of oxyselenides: intrinsically low thermal conductivity of Ca-doped BiCuSeO. NPG Asia Mater 5, 1–9 (2013).

[40] Mikami, M. & Ozaki, K. Thermoelectric properties of nitrogen-doped TiO2-x compounds. J. Phy. Conf. Series 379, 012006 (2012).

[41] I. Terasaki, Thermoelectric materials in layered transition-metal oxides, 2005 International Conference on Thermoelectrics.

[42] I. Terasaki, Research Update: Oxyde thermoelectrics : Beyond the conventionnel design rules , APL Mater. 4 (2016) 104501.

[43] G. Tan, L. D. Zhao, M. G. Kanatzidis, Chem. Rev. 2016, 116, 12123.

[44] M. Hong, J. Zou, Z. G. Chen, Adv. Mater. 2019, 31, 1807071.

[45] Y. Xiao, L.-D. Zhao, npj Quantum Mater. 2018, 3, 55.

[46] Yuan Yu, Matteo Cagnoni, Oana Cojocaru-Mirédin, and Matthias Wuttig, Chalcogenide Thermoelectrics Empowered by an Unconventional Bonding Mechanism, Adv. Funct. Mater. 2019, 1904862.

[47] Y. Wu, Z. Chen, P. Nan, F. Xiong, S. Lin, X. Zhang, Y. Chen, L. Chen, B. Ge, Y. Pei, Joule 2019, 3, 1276.

[48] J. Li, X. Zhang, Z. Chen, S. Lin, W. Li, J. Shen, I. T. Witting, A. Faghaninia, Y. Chen, A. Jain, L. Chen, G. J. Snyder, Y. Pei, Joule 2018, 2, 976

[49] L. D. Zhao, S. H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, Nature 2014, 508, 373.

[50] A. F. May, J.-P. Fleurial, G. J. Snyder, Phys. Rev. B 2008, 78, 125205.

[51] von Lukowicz M, Abbe E, Schmiel T, Tajmar M. Thermoelectric generators on satellites—An approach for waste heat recovery in space. Energies. 2016; 9(7):1-14. DOI: 10.3390/en9070541

[52] Diana Enescu (January 21st 2019). Thermoelectric Energy Harvesting: Basic Principles and Applications, Green Energy Advances, Diana Enescu, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.83495. Available from: https://www.intechopen.com/chapters/65239

[53] Hannan et al, Energy harvesting for the implantable biomedical devices: issues and challenges, BioMedical Engineering OnLine 2014, 13:79

[54] Stark I, Stordeur M: New micro thermoelectric devices based on bismuth telluride-type thin solid films. In Proceeding of the 18th Int. Conf. Thermoelectric. Baltimore, MD, USA: 1999:465–472.

[55] Disponible en ligne. [http://www.powered by thermolife.com]

[56] Phillips WB, Towe BC, Larson PJ: An ultrasonically-driven piezoelectric neural stimulator. In Proceeding of the 25th IEEE Annual Int. Conf. of Eng, in Medi. and Biology Society (EMBS); 2. 2003:1983–1986

[57] Tower BC, Larson PJ, Gulick DW: Wireless Ultrasound-Powered Biotelemetry for Implants. In Proceeding of the 31st Annual International Conference of the IEEE (EMBS). Minneapolis, Minnesota, USA: 2009:5421–5424.

[58] Culurciello E, Andreou AG: Capacitive inter-chip data and power transfer for 3- D VLSI. IEEE Journal and Magazine 2006, 53(12):1348–1352.

[59] Meng LH, Yu ST, Oscal TCC: An UHF Passive RFID Transponder Using A low–Power Clock Generate without Passive Components. In Proceeding of the International 49 th. IEEE conf. On Circuits and Systems (MWSCAS). San Juan, Puerto Rico: 2006:11–15

[60] S. Khalid, I. Raouf, A. Khan, et al. A review of human-powered energy harvesting for smart electronics: recent progress and challenges Int. J. Pr. Eng. Man-Gt., 6 (4) (2019), pp. 821-851

[61] Y. Zou, L. Bo and Z. Li. Recent progress in human body energy harvesting for smart bioelectronics system. fundamental Research 1 (2021) 364–382.

[62] S.J. Kim, J.H. We, B.J. Cho. A wearable thermoelectric generator fabricated on a glass fabric. Energ. Environ. Sci., 7 (6) (2014), pp. 1959-1965

[63] T.T. Sun, B.Y. Zhou, Q. Zheng, et al. Stretchable fabric generates electric power from woven thermoelectric fibers Nat. Commun., 11 (1) (2020), Article 572

[64] M.F. Li, J.X. Chen, W.B. Zhong, et al. Large-area, wearable, self-powered pressure-temperature sensor based on 3D thermoelectric spacer fabric Acs Sensors., 5 (8) (2020), pp. 2545-2554.

[65] Y. Yang, H.J. Hu, Z.Y. Chen, et al. Stretchable nanolayered thermoelectric energy harvester on complex and dynamic surfaces. Nano Lett., 20 (6) (2020), pp. 4445-4453

[66] F.J. Zhang, Y.P. Zang, D.Z. Huang, et al. Flexible and self-powered temperature-pressure dual-parameter sensors using microstructure-frame-supported organic thermoelectric materials. Nat. Commun., 6 (2015), Article 8356.

[67] Jyoti Madhusoodanan, Self-powered biomedical devices tap into the body's movements. Science Writer. PNAS (2019) vol. 116, no. 36, 17605–17607.

[68] Mieke VAN BAVEL, Vladimir LEONOV,Refet Firat YAZICIOGLU, Tom TORFS, Chris VAN HOOF, Niels E. POSTHUMA and Ruud J. M. VULLERS. Wearable Battery-free Wireless 2-Channel EEG Systems Powered by Energy Scavengers. Sensors & Transducers Journal, Vol. 94, Issue 7, July 2008, pp. 103-115.

[69] Tom TORFS, Vladimir LEONOV and Ruud J.M. VULLERS. Pulse Oximeter Fully Powered by Human Body Heat. Sensors & Transducers Journal, Vol.80, Issue 6, June 2007, pp. 1230-1238

[70] Palanisamy MohanKumar, Veluru Jagadeesh Babu, Arjun Subramanian, Aishwarya Bandla, Nitish Thakor, Seeram Ramakrishna, and He Wei. Thermoelectric Materials—Strategies for Improving Device Performance and Its Medical Applications. Sci 2019, 1, 37.

[71] Anatychuk, L.; Knyshov, G.; Krykunov, O.; Kobyliansky, R.; Tyumentsev, V.; Moskalyk, I. Thermoelectric Device «ALTEC-7012» for Human Head Cooling. Nauka ta Innovacii 2016, 12, 60–67.

[72] Alic Chen, Paul K. Wright. Medical Applications of Thermoelectrics. Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics. Chapter · April 2012.

[73] Atif Sardar Khan and Farid Ullah Khan, Experimentation of a Wearable Self-Powered Jacket Harvesting Body Heat for Wearable Device Applications. Journal of Sensors. Volume 2021, Article ID 9976089, 22 pages.

[74] T. Torfs, V. Leonov, and R. J. M. Vullers, "Pulse oximeter fully powered by human body heat," Sensors & Transducers Journal, vol. 80, 2007

[75] M. Wahbah, M. Alhawari, B. Mohammad, H. Saleh, and M. Ismail, "Characterization of Human Body-Based Thermal and Vibration Energy Harvesting for Wearable Devices," IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems, vol. 4, no. 3, pp. 354–363, 2014.

[76] P. D. Mitcheson, "Energy harvesting for human wearable and implantable bio-sensors," in 2010 Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology, pp. 3432–3436, Buenos Aires, Argentina, 2010.

[77] Jinwei Zhao, Rami Ghannam, Kaung Oo Htet, Yuchi Liu, Man-kay Law, Vellaisamy A. L. Roy, Bruno Michel, Muhammad Ali Imran, and Hadi Heidar. Self-Powered Implantable Medical Devices: Photovoltaic Energy Harvesting Review. Adv. Healthcare Mater. 2020, 2000779.

[78] Palanisamy Mohan Kumar, Veluru Jagadeesh Babu, Arjun Subramanian, Aishwarya Bandla, Nitish Thakor, and Seeram Ramakrishna, He Wei. The Design of a Thermoelectric Generator and Its Medical Applications. Designs 2019, 3, 22.

[79] Takao HanawaResearch and development of metals for medical devices based on clinical needs. Sci. Technol. Adv. Mater. 13 (2012) 064102 (15pp).

[80] Niinomi, M., Nakai, M., and Hieda, J. (2012). Development of new metallic alloys for biomedical applications. Acta Biomater. 8 (11), 3888–3903.

[81] Torstrick, F. B., Evans, N. T., Stevens, H. Y., Gall, K., and Guldberg, R. E. (2016). Do surface porosity and pore size influence mechanical properties and cellular response to PEEK? Clin. Orthop. Relat. Res. 474 (11), 2373–2383.

[82] Levine, B. R., Sporer, S., Poggie, R. A., Della Valle, C. J., and Jacobs, J. J. (2006). Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery. Biomaterials 27 (27), 4671–4681.

[83] Kang, C., Wei, L., Song, B., Chen, L., Liu, J., Deng, B., et al. (2017). Involvement of autophagy in tantalum nanoparticle-induced osteoblast proliferation. Int. J. Nanomed. 12, 4323–4333. doi:10.2147/ijn.S136281

[84] http://libraryphoto.cr.usgs.gov/htmllib/btch571/btch571j/btch571z/byu01075.jpg

[85] http://images-of-elements.com/tantalum.php

[86] https://www.plansee.com/fr/materiaux/tantale.html?referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F

[87] http://fr.raytecmetal.net/tantalum-products/tantalum-ring-tube.html

[88] https://fr.aliexpress.com/item/32973968773.html

[89] Huiling Li, Zhigang Yao, Jian Zhang, Xinjia Cai, Long Li, Gui Liu, Junjie Liu, Lin Cui, Junhui Huang. The progress on physicochemical properties and biocompatibility of tantalum-based metal bone implants. SN Applied Sciences (2020.

[90] Liu J, Zhou X, Wang H, Yang H, Ruan J (2019) In vitro cell response and in vivo primary osteointegration of highly porous Ta–Nb alloys as implant materials. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 107:573–581

[91] W. Kock and P. Paschen. Tantalum-Processing, Properties and Applications. JOM • October 1989

[92] Tomas Zednicek. Tantalum capacitors in medical applications: life support monitoring equipment and ventilators. T.I.C. Bulletin No 181: April 2020.

[93] https://passive-components.eu/tantalum-capacitors-in-medical-applications-life-support-monitoring-equipment-and-ventilators/

[94] Maccauro G, Iommetti PR, Muratori F, Raffaelli L, Manicone PF, Fabbriciani C. An overview about biomedical applications of micron and nano size tantalum. Recent Pat Biotechnol. 2009; 3:157–165

[95] Matsuno H, Yokoyama A, Watari F, Uo M, Kawasaki T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. Biomaterials. 2001;22:1253–1262

[96] Sevilla P, Aparicio C, Planell JA, Gil FJ. Comparison of the mechanical properties between tantalum and nickel–titanium foams implant materials for bone ingrowth applications. J Alloys Compd.

[97] Stilling M, Madsen F, Odgaard A, Rømer L, Andersen NT, Rahbek O, Søballe K. Superior fixation of pegged trabecular metal over screw-fixed pegged porous titanium fiber mesh. A randomized clinical RSA study on cementless tibial components. Acta Orthop. 2011; 82:177–186.

[98] Nakashima Y, Mashima N, Imai H, Mitsugi N, Taki N, Mochida Y, Owan I, Arakaki K, Yamamoto T, Mawatari T, Motomura G, Ohishi M, Doi T, Kanazawa M, Iwamoto Y. Clinical and radiographic evaluation of total hip arthroplasties using porous tantalum modular acetabular components: 5-year follow-up of clinical trial. Mod Rheumatol. 2013; 23:112–118

[99] Budge MD, Kurdziel MD, Baker KC, Wiater JM. A biomechanical analysis of initial fixation options for porous-tantalum-backed glenoid components. J Shoulder Elbow Surg. 2013; 22:709–715.

[100] Giulio Maccauro, Pierfrancesco Rossi Iommetti, Francesco Muratori, Luca Raffaelli, Paolo Francesco Manicone and Carlo Fabbriciani. An Overview about Biomedical Applications of Micron and Nano Size Tantalum. Recent Patents on Biotechnology 2009, Vol. 3, No. 3

[101] Aleksandra Fortier, Vikranth Gullapalli, Reza A. Mirshams. Review of biomechanical studies of arteries and their effect on stent performance. IJC Heart & Vessels 4 (2014) 12–18

[102] H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, M. Uo, T. Kawasaki, Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium, Biomaterials 22 (11) (2001) 12531262.

Chapitre 2 :

Les Demi-Métaux Et La Spintronique Utilisés Dans Les Dispositifs Biomédicaux

2.1. Introduction

Le magnétisme est un terme général qui se rapporte à la moitié de la force électromagnétique, vous savez intuitivement ce qu'est un aimant, vous avez donc une idée des forces d'attraction et de répulsion, la meilleure façon de décrire le magnétisme est d'utiliser des "champs magnétiques". Si vous comprenez ce qu'est un champ magnétique, alors un matériau magnétique serait un matériau qui réduit son énergie potentielle en suivant les lignes de champ, en d'autres termes, il serait attiré par un pôle nord ou sud, du moins c'est ainsi que la plupart des gens utilisent le mot magnétique. En réalité, chaque atome est magnétique, cependant il existe différents types de magnétisme atomique et ces effets magnétiques deviennent encore plus compliqués lorsque les atomes sont disposés dans des structures cristallines.

Le magnétisme joue un rôle clé dans le processus de commercialisation des dispositifs biomédicaux, les aimants permanents sont utilisés pour fixer les composants ensemble pour la protection contre les infiltrations, les aimants peuvent être cachés derrière des parois scellées en plastique ou en métal non magnétique sans exposer une couture ou des rainures qui recueillent la saleté ou les débris biologiques, les interrupteurs magnétiques peuvent également être utilisés comme verrouillages ou pour les arrêts d'urgence afin d'assurer la sécurité, parfois les aimants sont à l'origine de la technologie de base d'un appareil et l'équipe de commercialisation doit s'adapter, s’améliorer, ou éviter les interférences avec le champ magnétique généré par d'autres fonctionnalités de l'appareil.

La miniaturisation des composants microélectroniques est une nécessité fondamentale pour les dispositifs semi-conducteurs, cependant au fil des années de miniaturisation, la taille physique de l'électronique à semi-conducteurs approchera bientôt d'un obstacle fondamental, par conséquent les ingénieurs en dispositifs et les physiciens estiment que la mécanique quantique peut contribuer à la miniaturisation future, après tout le spin électronique est un phénomène quantique, la spintronique combinée à la nanotechnologie peut être une solution parfaite pour les futurs dispositifs miniaturisés.

Malgré les progrès rapides dans la spintronique à base de métaux, l'un des principaux objectifs était de trouver de nouvelles façons de générer et d'utiliser des courants de polarisation de spin dans les semi-conducteurs. Les matériaux semi-conducteurs dopés affichent un ferromagnétisme dilué, et un ferromagnétisme fort est essentiel pour réaliser la spintronique, le choix des matériaux pour la spintronique semi-conductrice dépend de la capacité du matériau à fournir du ferromagnétisme à température ambiante. Les spins dans les semi-conducteurs peuvent être facilement manipulés et contrôlés, et les dispositifs basés sur la spintronique peuvent facilement s'intégrer à la technologie des semi-conducteurs existante, la spintronique semi-conductrice combinée à la photonique et au magnétisme peut fournir des dispositifs multifonctionnels.

2.2. État de l'art

Différente de l'électronique traditionnelle, la spintronique utilise principalement le spin plutôt que la charge comme vecteur de transmission et de traitement des informations [1] améliorant considérablement les performances et réduisant efficacement la consommation d'énergie des appareils électroniques, le domaine de la spintronique s'est développé rapidement ces dernières années, mais il reste confronté à de nombreux défis, tels que le transport de spin sur de longues distances, la génération et l'injection de porteurs polarisés en spin, ainsi que la manipulation et la détection de spin. En réponse à ces problèmes, les scientifiques ont proposé une série de matériaux spintronique tels que les semi-conducteurs sans gap de spin par Han et ces collaborateurs en **2018** [2], et Wang, X. L en **2017** [3], les demi-métaux à gap nul par Du ces collaborateurs en **2013** [4], les demi-métaux de Dirac par Zhang et ces collaborateurs en **2017** [5], et les semi-conducteurs magnétiques bipolaires par Li et ces collaborateurs en **2012** [6]. Actuellement, la nouvelle génération de spintronique est également confrontée à un problème de consommation d'énergie nulle, et un ultra-haut débit pour la transmission électronique. Les matériaux semi-métalliques de type Dirac sont d'excellents candidats pour atteindre ces objectifs car ils présentent les avantages d'avoir des fermions de Dirac sans masse et une polarisation de spin élevée, le premier demi-métal de Dirac a été théoriquement vérifié dans un ferromagnétique triangulaire en **2012** par Ishizuka et Motome [7]. Depuis, les recherches sur les demi-métaux de Dirac se sont principalement concentrées sur les matériaux bidimensionnels [8-9], et récemment un matériau tridimensionnel avec plusieurs cônes de Dirac près du niveau de Fermi a été prédit par Jiao ces collaborateurs en **2017** [10].

Dans les technologies de l'information modernes, la transmission et le traitement de l'information utilisent principalement la charge des électrons, tandis que le stockage de l'information utilise principalement le spin des électrons, les deux degrés de liberté sont indépendants l'un de l'autre, et les semi-conducteurs magnétiques dilués utilisent simultanément les degrés de liberté de charge et de spin de l'électron pour obtenir de nouvelles fonctionnalités quantiques, qui peuvent combiner les propriétés du semi-conducteur avec le ferromagnétisme et avoir des applications potentielles en spintronique [11], Par conséquent, les dispositifs spintronique conçus présentent les avantages d'une consommation d'énergie plus faible, d'une vitesse de fonctionnement plus rapide et d'un volume plus petit. Cependant, il existe certaines difficultés insurmontables pour les semi-conducteurs magnétiques dilués traditionnels à base de groupes III-V préparés en dopant des métaux de transition, par exemple étant donné que les moments magnétiques et les porteurs sont fournis par le même élément dopé, l'effet de liaison du spin et de la charge exclut la possibilité de régler individuellement les propriétés électriques et magnétiques [12]. La substitution du Mn en Ga conduit à une solubilité sévère des ions magnétiques [13], la solubilité moyenne du Mn est

inférieure à 1% et seuls des films métastables peuvent se former, ce qui rend difficile l'étude de l'origine et du mécanisme du magnétisme dans les semi-conducteurs magnétiques dilués, de plus, les ions d'impuretés ont souvent une énergie d'ionisation plus élevée, limitant la contribution des porteurs libres dans le système [14]. Pour surmonter ces difficultés, Mašek et ces collaborateurs [15] ont théoriquement proposé une sorte de nouveau semi-conducteur magnétique dilué basé sur des éléments du groupe I-II-V, dans lequel le magnétisme dû à la substitution isovalente peut être découplé du dopage des porteurs avec des concentrations excédentaires ou déficientes.

Une énorme révolution a été opérée dans le domaine du stockage de l'information depuis la découverte de l'effet de magnétorésistance géante et le développement de la spintronique au cours des 30 dernières années, les semi-conducteurs organiques composés d'éléments légers ont une faible interaction spin-orbite et donc un temps de relaxation de spin long. Guo et ces collaborateurs ont montré en **2019** [16] qu'il existe un grand potentiel d'excellent transport de spin caractéristique des semi-conducteurs organiques à température ambiante de plus les fonctionnalités abondantes des semi-conducteurs organiques et les propriétés inter faciales entre les électrodes ferromagnétiques et les semi-conducteurs organiques ont encore augmenté les modes d'application des semi-conducteurs en spintronique.

En **2021** Shancheng Yu et ces collaborateurs [17] ont montré que les nanoparticules de ferrite sont largement utilisées dans le domaine biomédical comme : le ciblage magnétique, l'imagerie par résonance magnétique, l'hyperthermie magnétique, etc. en raison de leurs propriétés magnétiques intéressantes. Dans le microenvironnement acide de la tumeur, les nanoparticules de ferrite présentent des activités intrinsèques de type peroxydase, qui peuvent catalyser la réaction de Fenton du peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux libres hydroxyle hautement toxiques provoquant la mort de la cellule tumorale. Les progrès récents dans ce domaine ont montré que l'activité enzymatique de la ferrite peut être améliorée en convertissant l'énergie d'un champ externe tel qu'un champ magnétique alternatif et un laser proche infrarouge en chaleur à l'échelle nanométrique renforçant l'effet destructeur sur les cellules tumorales.

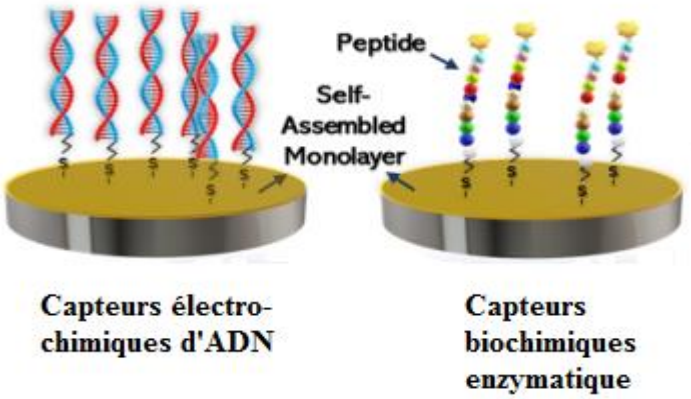


Figure 2.1 : Exemples de capteurs électrochimiques [18].

En **2020** des capteurs électrochimiques et optiques ont été développés par Suhito et ces collaborateurs [18] pour mesurer des biomolécules comme l'ADN, les protéines et les lipides et des cellules entières ont également été ciblées. Ainsi que des micro capteurs électrochimiques ont été fabriqués pour surveiller les neurotransmetteurs et le métabolisme dans les tissus par Weltin et ces collaborateurs en 2016 [19]. Généralement, les capteurs sont conçus pour cibler d'importants analystes liés à la maladie, nécessitant un petit volume d'échantillon, atteignant une faible limite de détection, avec un faible coût et un fonctionnement simplifié.

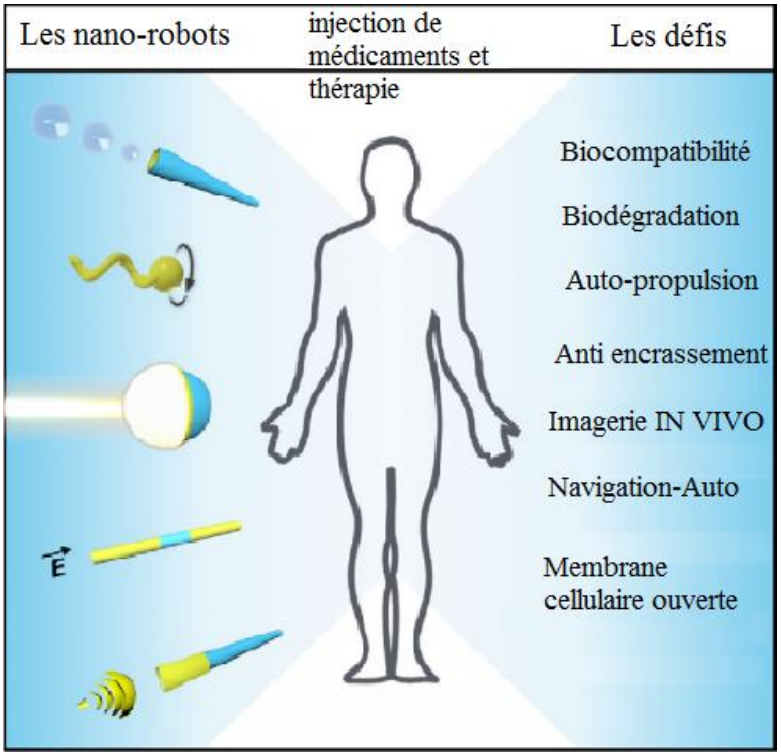


Figure 2.2 : schéma illustrant les défis des nano robots et des nano nageurs pour l'administration de médicaments et la thérapie [20].

En raison de leur excellente maniabilité et de leur haute précision à l'échelle nanométrique et microscopique, les micro et les nano nageurs à propulsion magnétique offrent un grand potentiel dans l'administration ciblée de médicaments par Xu H.et ces collaborateurs en **2018** [21], manipulation cellulaire par Wang et ces collaborateurs en **2020** [20], chirurgie mini-invasive par Chen et Wang en **2020** [22], imagerie guidée par Medina-Sánchez et ces collaborateurs en **2017** [23], l'assainissement environnemental par Dekanovsky et ces collaborateurs en **2020** [24].

Plus précisément, les propriétés physicochimiques et la motilité améliorées de la nano machine activement artificielle se traduisent par une plus grande efficacité de liaison et un effet synergique des dimensions à l'échelle micro/nano et du mouvement actif, ce qui peut être utile dans la détection physique et chimique par Ji et ces collaborateurs en **2021** [25].

Types des nano-robots	Conduite	Dimensions
Tube Zn	Chimique	2×2×10 μm^3
Tube enroulable	Chimique	0.8×0.8×10 μm^3
Tube (CHI/ALG)	Chimique	0.6×0.6×10 μm^3
Capsule	Chimique	08×8×8 μm^3
Hélice revêtue	Magnétiqu	0.25×0.25× 2.4 μm^3
Lance nano-métrique	Magnétiqu	01×1×5 μm^3
Fils nano-métriques	Eléctrique	0.3×0.3×6 μm^3
Sphère de janus	Thermo-phoresis	1×1×1 μm^3
Fusée en polymére	Thermo-phoresis	5×5×10 μm^3
Nanotige bimétallique	Untra-sonore	0.3×0.3×2 μm^3

Figure 2.3 : Différents types de nano robots nageurs, leurs champs de conduite, et leurs tailles [20].

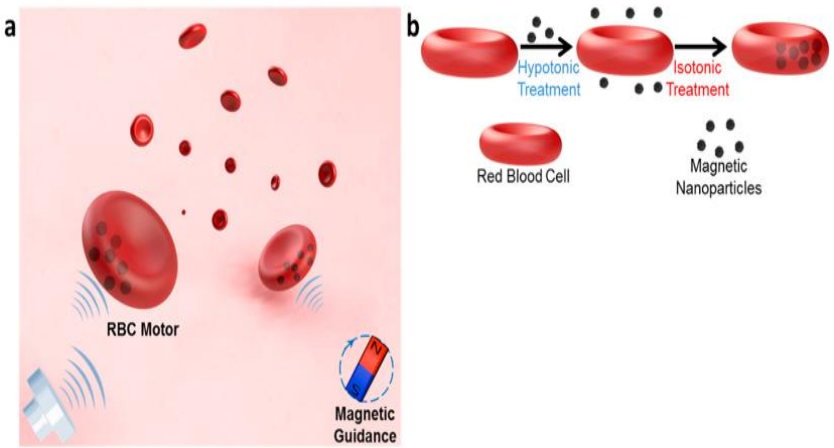


Figure 2.4 : Moteurs à globules rouges. a) illustration schématique de guidage magnétique propulsé par ultrasons, b) Préparation des Moteurs à globules rouges : des nanoparticules magnétiques sont chargées dans des moteurs réguliers en utilisant une méthode d'encapsulation par dilution hypotonique [26].

Trois applications principales de l'utilisation des micros et nano moteurs à entraînement magnétique pour la détection et la bio détection sont disponibles :

- Détection des propriétés locales du microenvironnement par exemple, viscosité du fluide, force des ions, en fonction des paramètres de mouvement par exemple la vitesse, et l'angle d'oscillation, des micro nageurs à propulsion magnétique (Zhang et ces collaborateurs en **2019**) [27].
- Agissant comme amplificateur de signal pour améliorer la sensibilité et l'efficacité de la détection des signaux marqués par exemple la fluorescence (Zhang et ces collaborateurs en **2019**) [28].
- Guidant et transportant les charges utiles (par exemple, la biotine et avidine) à un site défini par l'utilisateur sous la direction d'un champ magnétique externe (Park et Yossifon en **2020**) [29].

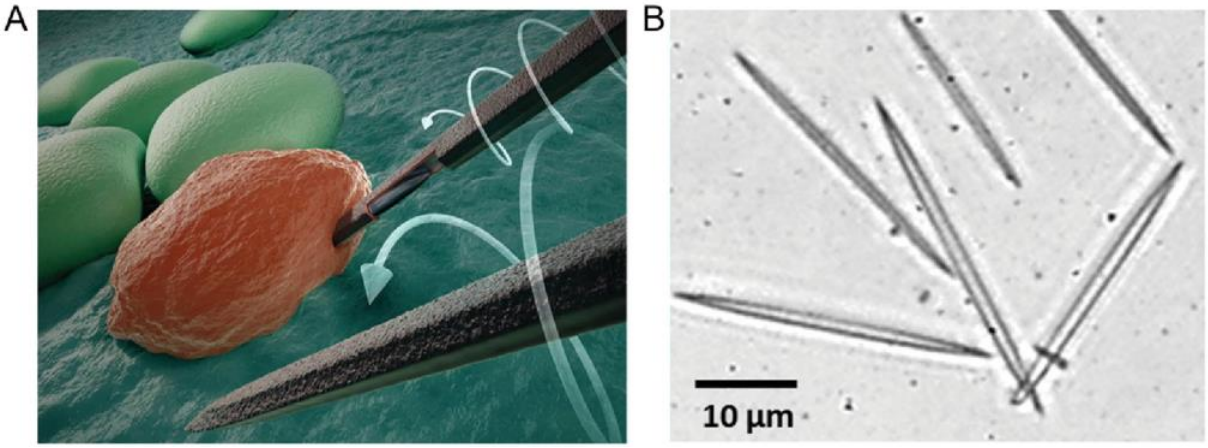


Figure 2.5 : Micro robot pour ouvrir mécaniquement une membrane cellulaire. A) Schéma du micro robot forant sur la membrane cellulaire. B) Image au microscope des micro biotubes [20].

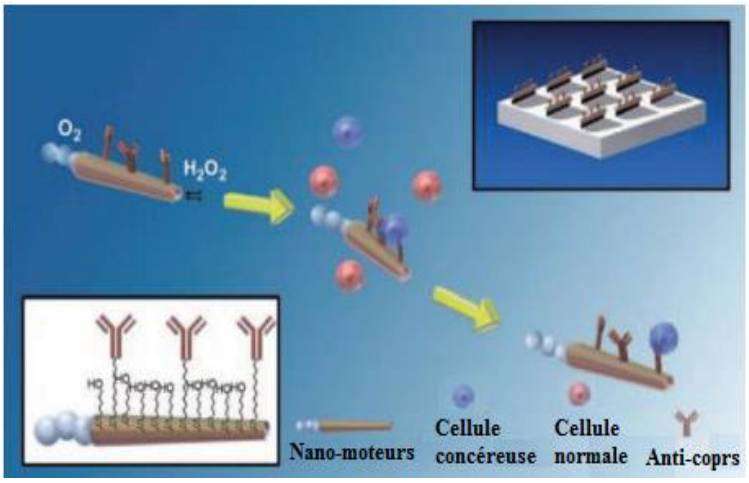


Figure 2.6 : Nano moteurs tubulaires bio fonctionnalisés pour l'isolement sélectif des cellules cancéreuses [30].

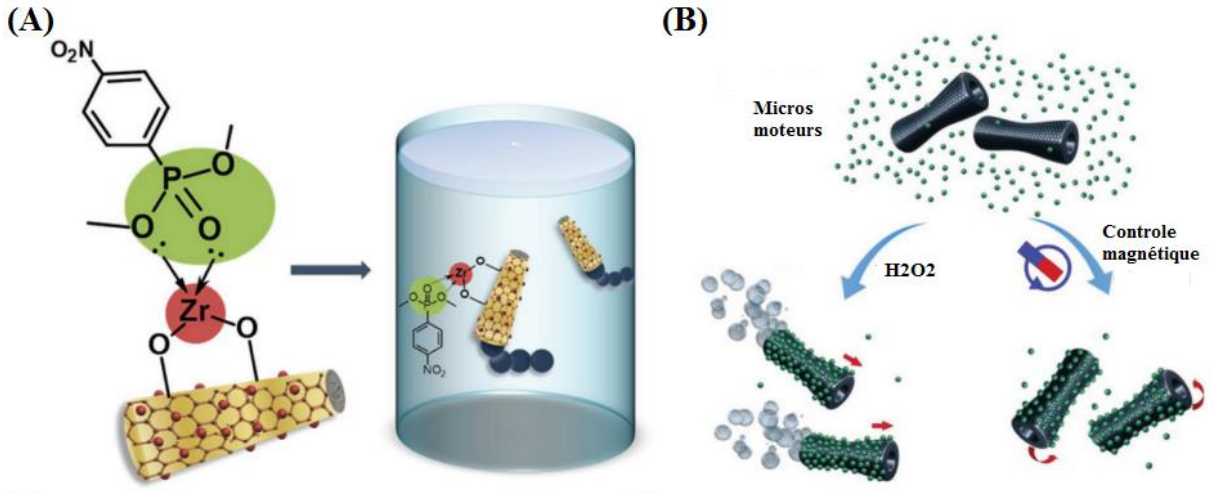


Figure 2.7 : Décontamination environnementale par micro moteurs tubulaires à réaction catalytique. A) Nano moteurs tubulaires en zircone pour l'élimination des composés organophosphorés. B) Micro moteurs tubulaires à base de graphène pour la décontamination et la collecte du plomb [30].

2.3. Les Différentes Formes De Magnétisme

Le magnétisme est un effet de la mécanique quantique lié au spin des électrons, le nombre quantique de spin est ce qui donne naissance au magnétisme, selon la règle de Hund les électrons remplissent toute l'orbite avec le même spin, puis remplissent l'orbite avec le spin opposé, par exemple le fer a 6 électrons (sur 10) dans sa sous-orbitale externe d, les 5 premiers électrons seront spin up et le 6ème sera spin down, la configuration électronique du fer est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ vous pouvez donc voir que le fer a 6 électrons dans l'orbitale d non remplie, ces électrons non appariés dans chaque atome de fer ont un spin net, c'est ce qu'on appelle le magnéton de Bohr. Les éléments avec des orbitales pleines ou vides n'ont pas de spin net car chaque électron "spin up" est associé à un électron "spin down", et donc l'atome a un magnéton de Bohr de zéro.

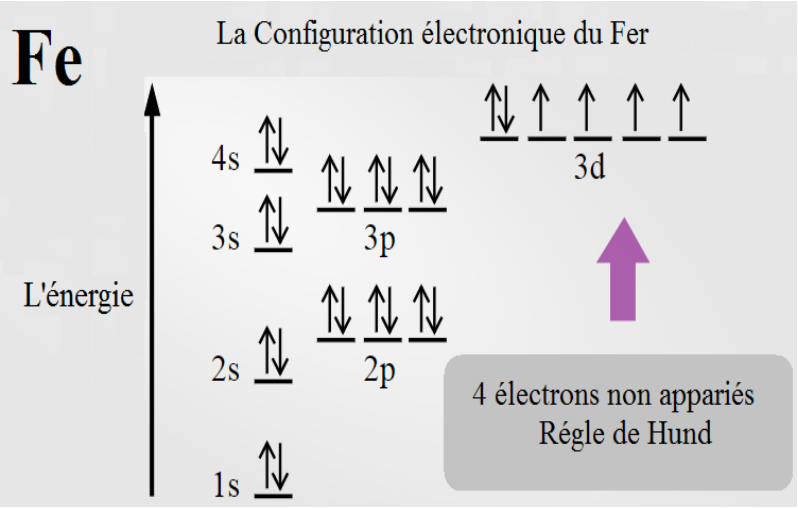


Figure 2.8 : Schéma montrant la configuration de fer Selon la règle de Hund [31].

Les matériaux magnétiques sont définis par leur réponse à un champ extérieur (en d'autres termes leur perméabilité). Il existe 3 principaux types de matériaux magnétiques : ferromagnétique,

paramagnétique et diamagnétique. Ont découvriras également les deux autres types : ferrimagnétique et antiferromagnétique. Les diamagnétismes ont une perméabilité relative légèrement inférieure à un, les paramagnétiques ont une perméabilité relative légèrement supérieure à 1, les antiferromagnétiques ont une perméabilité relative presque exactement égale à 1, les ferromagnétiques et les ferrimagnétiques ont une très grande perméabilité relative non linéaire.

2.3.1. Diamagnétisme

Tous les matériaux ont dû diamagnétisme, c'est est une propriété répulsive issue de la loi de Lenz. La loi de Lenz dit que la création d'un champ magnétique déplacera les électrons, et les électrons en mouvement créent également un champ magnétique, le champ magnétique nouvellement créé s'opposera à celui d'origine. Cela est vrai même pour les électrons sur un atome, pour tout matériau l'exposition du matériau à un champ magnétique entraînera le déplacement des électrons de l'atome d'une manière qui crée un minuscule champ magnétique dans la direction opposée. Un matériau diamagnétique a une perméabilité inférieure à celle du vide, la substance est placée dans un champ magnétique, la direction de son magnétisme induit sera opposée à celle du fer (un matériau ferromagnétique), produisant une force répulsive.

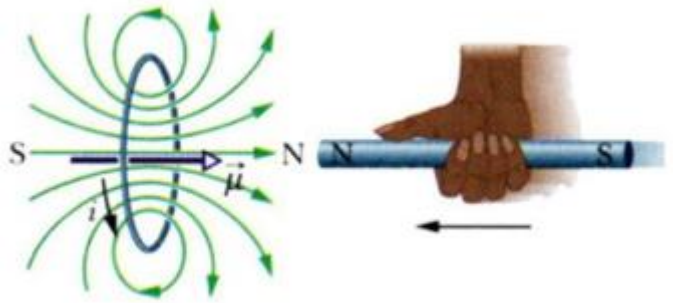


Figure 2.9 : Schéma montrant la loi de Lenz [32].

Selon cette logique, tous les matériaux devraient être repoussés par un champ magnétique, quelle que soit la direction du champ magnétique, cependant cette répulsion est si infime qu'elle nécessite un équipement très spécialisé pour la mesurer, les matériaux diamagnétiques ont un magnéton Bohr de zéro, donc le diamagnétisme est le seul effet magnétique qu'ils subissent, tous les matériaux ont dû diamagnétisme, mais d'autres formes de magnétisme sont plus fortes, de sorte que les matériaux qui ont également un autre type de magnétisme sont classés par leur type le plus fort.

Exemples de métaux diamagnétiques avec des valeurs de perméabilité magnétique :

- Cuivre (Cu) : $\mu_r = 0{,}99999$
- Mercure (Hg) : $\mu_r = 0{,}99997$

- Bismuth (Bi) : μ_r = 0,99984

Autres métaux diamagnétiques :

- Zinc (Zn)
- Magnésium (Mg)
- Or (Au)

Exemples de matériaux diamagnétiques qui ne sont pas des métaux :

- Silicium (Si)
- Phosphore (P)
- L'eau
- Graphite

2.3.2. Paramagnétisme

Le paramagnétisme fait référence à une propriété de certains matériaux qui sont faiblement attirés par les champs magnétiques, lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique externe, des champs magnétiques induits internes se forment dans ces matériaux qui sont ordonnés dans la même direction que le champ appliqué, une fois le champ appliqué supprimé, les matériaux perdent leur magnétisme car le mouvement thermique rend aléatoires les orientations de spin des électrons.

Le diamagnétisme est un alignement faible contre un champ magnétique appliqué, donc le paramagnétisme est un alignement faible avec un champ magnétique appliqué, il existe quelques types de paramagnétisme, mais l'effet net est le même : les électrons créent un champ magnétique qui s'aligne avec le champ externe. Dans certains métaux, en fonction des effets de la mécanique quantique, ces électrons peuvent en fait subir un effet diamagnétique plus fort en plus de l'effet paramagnétique, les atomes comme Cu ou Ag subissent essentiellement 2 types de diamagnétisme et 1 type de paramagnétisme, de sorte que les éléments sont globalement diamagnétiques.

Exemples de paramagnétiques avec des valeurs de perméabilité magnétique (relatives) :

- Platine (Pt): μ_r = 1,00027
- Aluminium (Al): μ_r = 1,0000196
- Air μ_r = 1,00000037

Autres exemples de matériaux paramagnétiques :

- Sodium (Na)
- Étain (Sn)
- Oxygène (O_2)
- Hydrogène (H_2)

2.3.3 Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques peuvent former des aimants permanents et sont attirés par les aimants, un ferromagnétique a des électrons non appariés, et les moments magnétiques des électrons ont tendance à rester alignés même lorsqu'ils sont retirés d'un champ magnétique. Les matériaux ferromagnétiques subiront également des effets paramagnétiques et diamagnétiques, mais l'effet ferromagnétique est bien supérieur à ces effets, le ferromagnétisme provient du couplage d'échange qui provoque la formation de domaines magnétiques, ou les domaines sont des régions où tous les atomes contribuent leur moment magnétique dans la même direction. Le fer, le nickel, le cobalt et certaines terres rares (gadolinium, dysprosium) présentent un comportement magnétique unique appelé ferromagnétisme car le fer est l'exemple le plus courant et le plus spectaculaire. Le samarium et le néodyme dans des alliages avec du cobalt ont été utilisés pour fabriquer des aimants de terres rares très puissants.

Les ferromagnétiques auront tendance à rester magnétisés dans une certaine mesure après avoir été soumis à un champ magnétique externe, cette tendance à se souvenir de leur histoire magnétique est appelée hystérésis. La fraction de l'aimantation à saturation qui est conservée lorsque le champ d'entraînement est supprimé et appelée la rémanence du matériau et est un facteur important dans les aimants permanents. Tous les ferromagnétiques ont une température maximale où la propriété ferromagnétique disparaît sous l'effet de l'agitation thermique, cette température est appelée température de Curie, les matériaux ferromagnétiques répondront mécaniquement à un champ magnétique appliqué, en changeant légèrement de longueur dans la direction du champ appliqué, cette propriété appelée magnétostriction, conduit au bourdonnement familier des transformateurs lorsqu'ils répondent mécaniquement à des tensions alternatives de 60 Hz.

Le fer, le nickel, le cobalt et certaines terres rares (gadolinium, dysprosium) présentent un comportement magnétique unique appelé ferromagnétisme car le fer est l'exemple le plus courant et le plus spectaculaire. Le samarium et le néodyme dans des alliages avec du cobalt ont été utilisés pour fabriquer des aimants de terres rares très puissants.

2.3.4 Ferrimagnétisme

Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, qui sont typiquement des métaux, les matériaux ferrimagnétiques sont des céramiques, en particulier des oxydes céramiques, les Ferri aimants les plus largement utilisés dans les dispositifs technologiques sont des matériaux connus sous le nom de ferrites, qui sont des oxydes de métaux de transition électriquement isolants, les matériaux ferrimagnétiques contiennent des moments magnétiques alignés antiparallèlement les uns aux autres, cependant au lieu d'avoir un moment magnétique net nul, différents nombres d'électrons non appariés dans le résultat des métaux de transition composants ne s'annulent pas, ce qui entraîne une magnétisation spontanée [33]. La figure 2.10 montre l'ordre des ions magnétiques dans un réseau

ferrimagnétique, les flèches pointant vers le bas étant plus longues que celles pointant vers le haut pour indiquer la taille relative des moments de spin-up et de spin-down, le résultat est un moment magnétique net dans le sens du spin vers le bas.

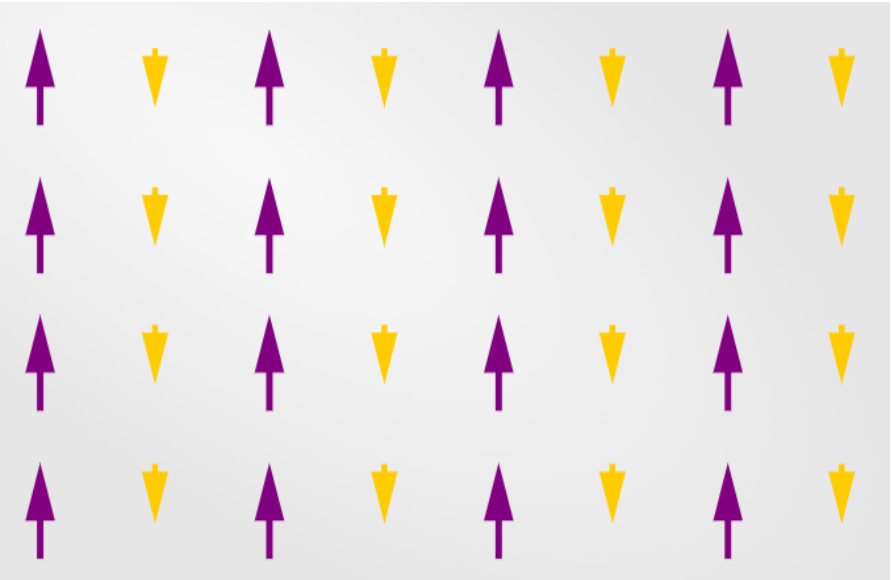


Figure 2.10 : Ordonnancement magnétique dans un matériau ferrimagnétique [34].

L'aimantation spontanée des matériaux ferrimagnétiques provient des moments magnétiques nets non nuls lors du remplissage des orbitales d des ions de métaux de transition selon la règle de Hund [34]. Dans le cas des ferrites, qui ont ce qu'on appelle une structure de spinelle inverse, la structure cristalline peut être considérée comme constituée de deux sous-réseaux. Les ions sur le sous-réseau A sont coordonnés de manière tétraédrique aux ions d'oxyde voisins, tandis que ceux du sous-réseau B sont coordonnés de manière octaédrique, les ions sur chaque sous-réseau ont leurs spins alignés dans la même direction les uns que les autres. Pour qu'il y ait aimantation dans le matériau, les nombres d'ions magnétiques sur chacun des sous-réseaux doivent être différents, de sorte que tous les moments magnétiques ne soient pas annulés, plus précisément afin de créer des caractéristiques de ferrimagnétisme à partir du site A et du site B, les interactions impliquant les deux sous-réseaux doivent être prises en compte, les interactions des sites AA BB et AB étant donné que les sites A et les sites B dans la structure spinelle inverse ont des environnements différents, l'aimantation et les champs moléculaires de Weiss ne sont pas non plus identiques en amplitude, l'aimantation totale du cristal peut être exprimée comme la somme des aimantations sur les sous-réseaux A et B

2.3.5 Antiferromagnétisme

Les antiferromagnétiques sont comme les ferromagnétiques mais leurs moments magnétiques s'alignent antiparallèlement aux moments voisins, cet alignement se produit spontanément en dessous d'une température critique appelée température de Néel. La température de Néel porte le nom de Louis Néel qui a découvert les antiferromagnétiques et a reçu le prix Nobel de physique pour ses travaux en 1970 [35]. Les antiferromagnétiques sont moins courants que les autres types de

comportements magnétiques et sont principalement observés à basse température. Les matériaux antiferromagnétiques alignent spontanément leurs moments magnétiques antiparallèles lorsqu'un champ magnétique est appliqué et à des températures inférieures à la température critique, l'aimantation d'un antiferromagnétique reste constante en dessous de cette température critique et le matériau conserve cet alignement antiparallèle lorsque le champ externe est supprimé, les moments magnétiques proviennent du spin des électrons de valence atomique, sans champ magnétique appliqué au matériau, les moments magnétiques de chaque électron en orbite sont tous orientés de manière aléatoire.

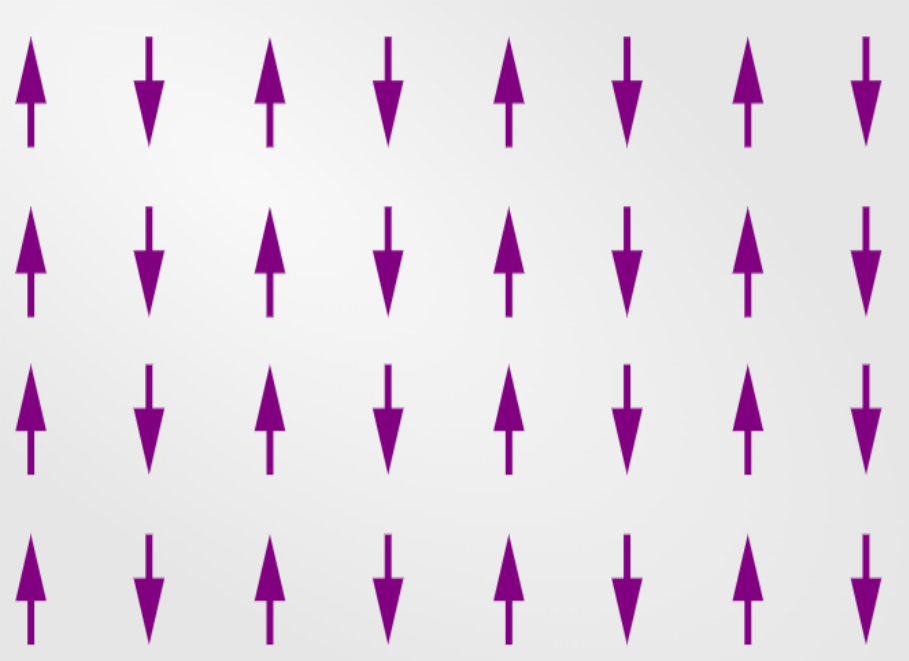


Figure 2.11 : Ordonnancement magnétique dans un matériau antiferromagnétique [34].

Tout comme les ferromagnétiques deviennent des paramagnétiques au-dessus de la température de Curie, les antiferromagnétiques deviennent des paramagnétiques au-dessus de la température de Néel, dans les deux cas l'énergie thermique provoque des fluctuations et des aléas qui peuvent venir à bout du super échange, il n'y a pas beaucoup d'applications magnétiques pratiques pour les antiferromagnétiques (puisqu'ils sont essentiellement non magnétiques), mais ils peuvent être utilisés comme point de référence dans les expériences magnétiques, ils ont également une grande valeur théorique et peuvent aider les scientifiques à mieux comprendre les supraconducteurs.

2.4. Alliages Heusler Et Demi-Heusler

Depuis que le premier composé Heusler Cu_2MnAl a été découvert par Fritz Heusler en 1903 [36], les composés Heusler ont suscité des efforts persistants en raison de leurs propriétés polyvalentes et intéressantes. Les composés Heusler comprennent les semi-conducteurs/métaux Demi Heusler (DH) et Plein Heusler (PH) avec la composition représentée respectivement par XYZ et X_2YZ (où X et Y sont des éléments métalliques de transition et Z est un élément du groupe principal). Le X le plus

électropositif et le Z le plus électronégatif forment le réseau cubique à faces centrées (FCC) dans lequel les huit vides tétraédriques (sites interstitiels) sont soit à moitié soit entièrement occupés. Les composés DH et PH sont ainsi définis en fonction de l'occupation du site interstitiel tétraédrique, ce qui entraîne un écart de composition entre les Demi Heusler et les Plein Heusler. Heusler a signalé que l'ajout d'un élément (Al, In, Sb, Sn ou Bi) transforment l'alliage Cu-Mn en un matériau ferromagnétique même si l'alliage ne contient aucun des éléments ferromagnétiques, il a rapporté que ces alliages ont une composition stœchiométrique X_2YZ et présentent une L_{21} structure cristalline avec groupe d'espace Fm_3m [37]. Les composés de Heusler ont été construits en prenant le rapport stœchiométrique de 2 :1 :1 ou 1 :1 :1 en sélectionnant les éléments X, Y, et Z du tableau périodique comme indiqué sur la figure 2.5 la première composition stœchiométrique donne le plein-Heusler, tandis que la seconde donne un composé demi-Heusler.

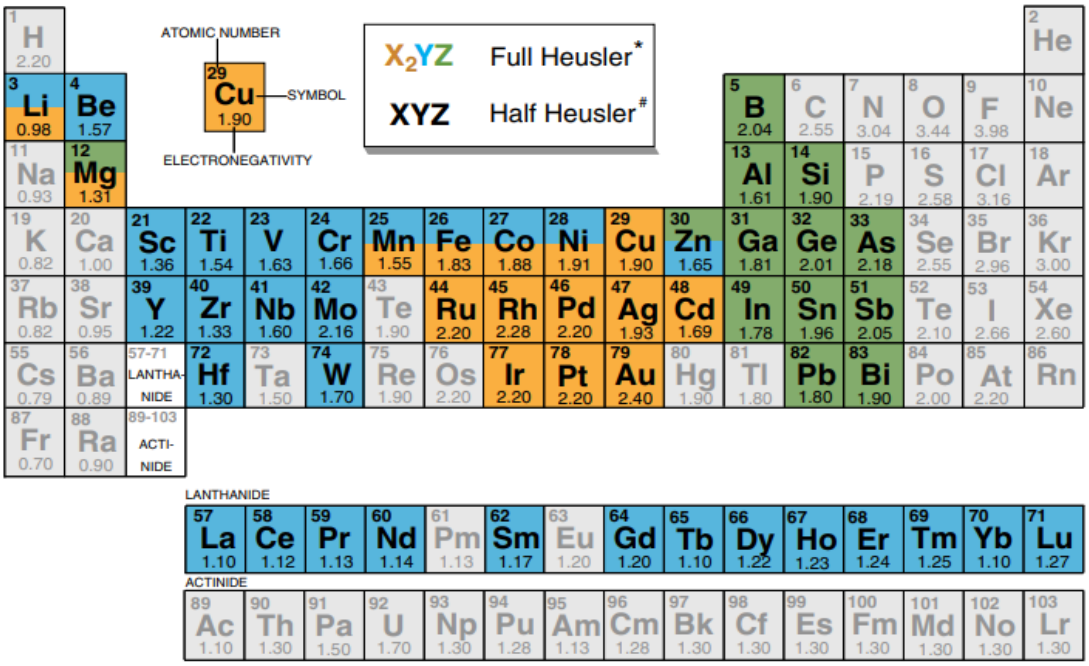


Figure 2.12 : Tableau périodique des composés de Heusler [38].

La plupart des alliages Heusler sont saturés en champ magnétique faible et ordonnés ferro magnétiquement, il existe différents paramètres qui s'avèrent très importants pour déterminer les propriétés magnétiques [39] ceux-ci incluent la structure cristalline, la composition et le traitement thermique, l'effet de mémoire de forme magnétique ainsi que d'autres propriétés sont dus au couplage magnéto-cristallin dans les alliages Heusler [40], ceux-ci ont permis aux alliages Heusler de posséder des propriétés magnétiques très intéressantes, et une série de phénomènes magnétiques divers intéressants comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme, l'Héli magnétisme, le paramagnétisme de Pauli, ou le comportement fer-ionique lourd peuvent être étudiés dans la même famille d'alliages Heusler [41].

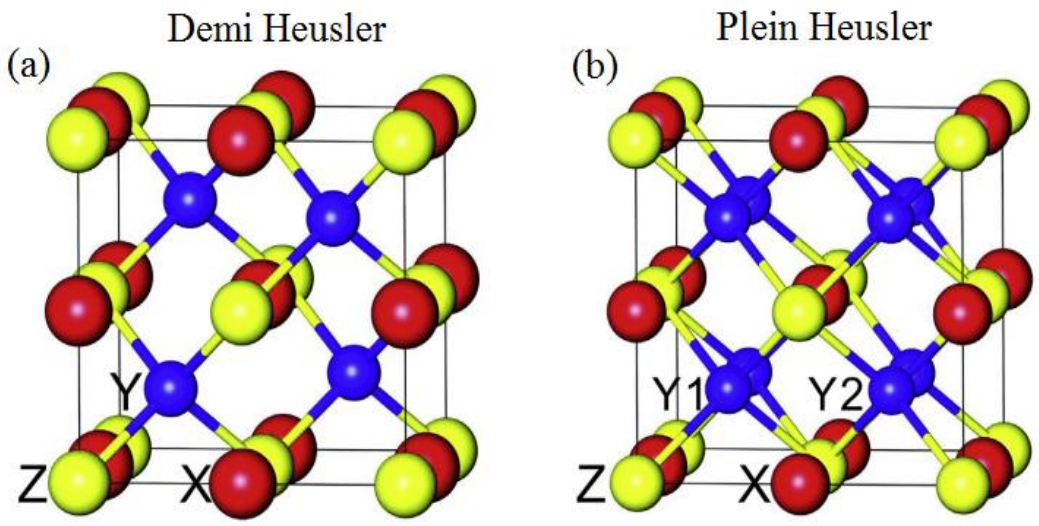


Figure 2.13 : La structure cristalline des alliages (a) Demi Heusler et (b) Plein-Heusler [42].

Les composés Heusler sont une classe passionnante d'intermétalliques en raison de leur capacité à adopter une large gamme de propriétés électriques et magnétiques accordables, y compris la métallicité, le ferromagnétisme semi-métallique, la supraconductivité et le comportement semi-conducteur à bande interdite étroite et large avec de grands facteurs de puissance thermoélectrique, de plus certains des Heusler devraient être des isolants topologiques et des semi-métaux de Weyl, faisant de cette famille un système candidat pour créer des hétérostructures topologiques multifonctionnelles et explorer la nouvelle physique qui émerge à leurs interfaces.

2.5. Les Composés Heusler Et Le Magnétisme

Les propriétés physiques des composés full-Heusler dépendent de leurs structures cristallines. Comme le montre la figure 2.14 il existe plusieurs types de structures cristallines avec différents degrés d'ordre, les composés Heusler complet ont quatre sous-réseaux fcc interpénétrés, et chaque sous-réseau est constitué du X, X', Y, ou Z atome. Les atomes X, X' et Y sont des métaux de transition, alors que Z est un élément principal du groupe, dans certains cas, le Y est un élément de terre rare ou un métal alcalino-terreux.

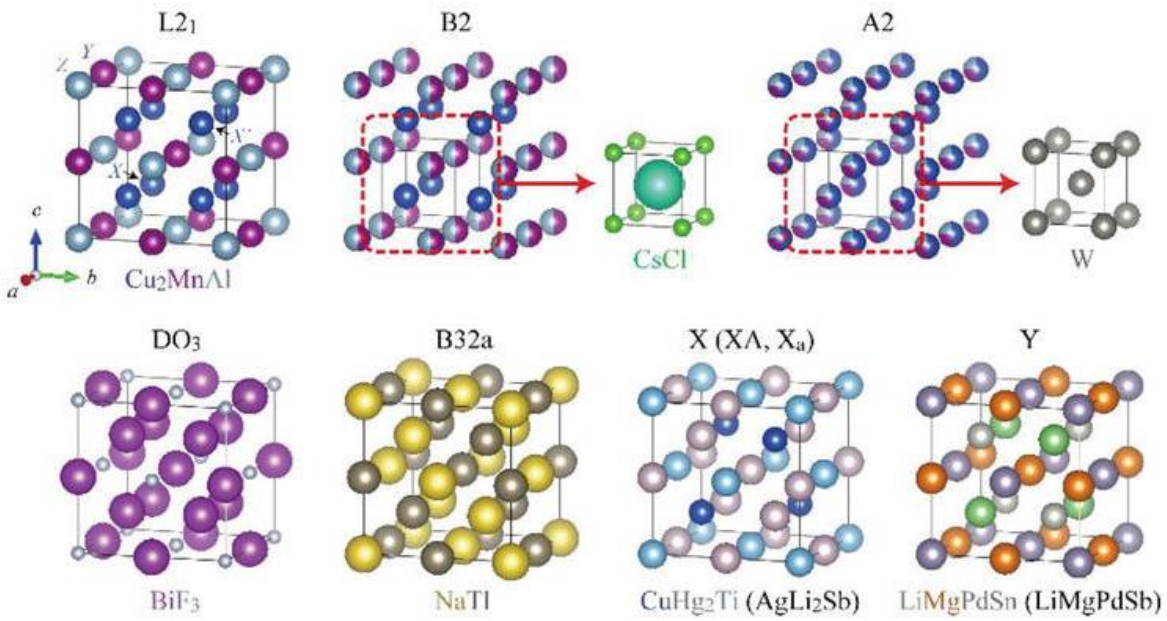


Figure 2.14 : Structures cristallines des composés full-Heusler [43].

Quand les atomes X et X' sont du même élément, la composition chimique des composés s'écrit X_2YZ, qui cristallise généralement dans la structure L_{21} et le prototype de cette structure est Cu_2MnAl (groupe d'espace : *Fm3m*). Les atomes de Cu occupent le site 8c (1/4 1/4 1/4), alors que les atomes Mn et Al occupent les sites 4b (1/2 1/2 1/2) et 4a (0 0 0), respectivement. La structure L_{21} est une structure hautement ordonnée des composés full-Heusler, le désordre parmi les atomes de Cu, Mn et/ou Al, c'est-à-dire les défauts anti site, donne lieu à différentes structures cristallines, dans un cas où les atomes de Mn et d'Al sont uniformément répartis au sites 4b et 4a, le Cu_2MnAl devient la structure B2. Son prototype est CsCl (groupe d'espace : *Pm3m*). Dans une phase totalement désordonnée, tous les atomes sont répartis aléatoirement dans les sites 8c, 4b et 4a, aboutissant ainsi à la structure A2 dans une telle structure, tous les sites sont équivalents, ce qui s'exprime sous la forme d'un treillis bcc (prototype : W, groupe d'espace : *Im3m*). Il existe d'autres phases désordonnées, notamment les structures DO_3 et B32a. Le premier est causé par la distribution aléatoire des atomes X, X' et Y au sites 8c et 4b (prototype : BiF_3, groupe d'espace : *Fm3m*). Dans la structure B32a, les sites 8a (0 0 0) et 8b (1/2 1/2 1/2) sont occupés par les atomes X/Y et X'/Z, respectivement. Le prototype est NaTl (groupe d'espace : *Fd3m*).

Quand les atomes X' et Y sont du même élément, la composition chimique devient XX'_2Z, qui cristallise dans la structure X (XA ou X_a). Cette structure est appelée la phase inverse de Heusler, le prototype est Hg_2CuTi (ou $AgLi_2Sb$), et le groupe d'espace est *F43m*, dans cette structure, les atomes X et Z occupent les sites 4d (3/4 3/4 3/4) et 4a (0 0 0), respectivement, et les atomes X' occupent les sites 4b (1/2 1/2 1/2) et 4c (1/4 1/4 1/4).

En plus des composés ternaires complets de Heusler ci-dessus, il existe des composés quaternaires complets de Heusler XX'YZ qui cristallisent dans la structure Y (prototype : LiMgPdSn ou

LiMgPdSb, groupe d'espace : *F43m*). Les atomes X, X', Y et Z sont situés au sites 4d, 4b, 4c et 4a respectivement, occupant l'un des sous-réseaux fcc. Il convient de noter que les phases de Heusler inverse et de Heusler quaternaire sont des phases ordonnées, et tout désordre parmi les atomes constitutifs provoque un changement structurel ; la structure passe à la structure B2, A2, DO_3 ou B32a.

Parmi les applications courantes des composés heusler ferromagnétiques ont trouvent :

- L'Injection de spin.
- L'effet de la magnétorésistance anisotrope.
- Les jonctions magnéto résistives géantes.
- Les jonctions tunnel magnétiques.

2.5.1. La Règle De Slater Pauling

Dans les alliages Heusler, le moment magnétique varie de façon régulière en fonction du nombre d'électrons de valence et de la structure cristalline, ce comportement est appelé Slater-Pauling. Slater et Pauling [44,45] ont découvert que le moment magnétique des éléments 3d et de leurs alliages peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence.

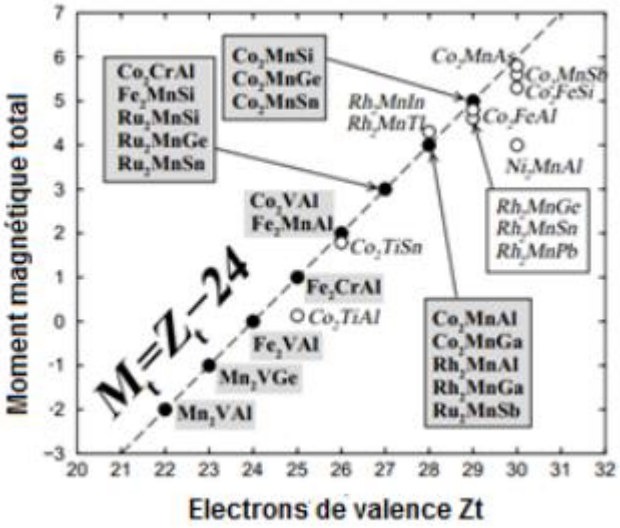


Figure 2.15 : La courbe de Slater-Pauling pour les alliages 3d en fonction du nombre d'électrons de valence [46].

La figure 2.15 présente le moment magnétique total en fonction du nombre n d'électrons de valence (comportement Slater-Pauling) cette courbe contient de deux partie :

La partie positive (+µB/1e) et la partie négative (- µB/1e). Les alliages se plaçant sur la courbe négative présentent un magnétisme itinérant tandis que les composants se situant sur la courbe positive montrent plutôt un magnétisme localisé.

Le moment magnétique par atome est assumé être donné par la relation :

$$m \approx Nv-6 \qquad (2.1)$$

Où Nv est le nombre d'électrons de valence.

Comme présenté plus haut, les alliages Heusler à base de cobalt montrent huit états d minoritaires contenus dans la maille. Il existe un état doublement dégénéré de plus basse énergie eg, un état triplement dégénéré de plus bas énergie t_{2g} et un état triplement dégénéré de plus haute énergie t_{1u} en dessous du niveau de Fermi. A côté des états d, il y a un état s et trois états p qui ne sont pas comptés dans la structure du gap. Finalement, nous avons douze états minoritaires occupés par maille. Le moment magnétique total est donné par le nombre d'électrons majoritaires en excès (N_{maj}) par rapport aux électrons minoritaires (N_{min}) :

$$m = N_{maj} - N_{min} \qquad (2.2)$$

Le nombre d'électrons de valence par maille est déterminé par :

$$Nv = N_{maj} + N_{min} \qquad (2.3)$$

Et le moment magnétique total devient :

$$m = Nv - 24 \qquad (2.4)$$

Cette relation est dite règle de Slater-Pauling généralisée, équivalente au comportement Slater-Pauling pour les alliages binaires des métaux de transition. Puisque les alliages Heusler à base de cobalt possèdent un nombre de valence entier, cette règle est utilisée pour déterminer leurs moments magnétiques [47].

2.6. Matériaux Magnétiques Pour La Spintronique

Différente de l'électronique conventionnelle, qui utilise le degré de liberté de charge de l'électron pour le traitement de l'information, la spintronique se consacre à l'incorporation du degré de liberté de spin de l'électron. Dans une situation idéale, il y aura un courant purement de spin et aucun courant de charge dans le circuit spintronique, donc aucune chaleur ne sera créée et gaspillée. Pendant ce temps, les informations seront transmises à grande vitesse grâce à l'effet de cohérence de spin [48]. La spintronique est l'une des technologies de l'information de nouvelle génération les plus prometteuses, qui utilise les spins des électrons comme supports d'informations et possède des avantages potentiels d'accélération du traitement des données, de densité d'intégration de circuits élevée et de faible consommation d'énergie. Cependant, la spintronique est confrontée à un certain nombre de défis, notamment la génération et l'injection de spin, le transport de spin sur de longues distances, ainsi que la manipulation et la détection de l'orientation du spin. Pour résoudre ces problèmes, de nouveaux concepts et matériaux de spintronique ont été proposés les uns après les

autres, tels que les demi-métaux, les semi-conducteurs sans espace de spin et les semi-conducteurs magnétiques bipolaires.

L'intégration de matériaux magnétiques et d'impuretés dans des dispositifs nanoélectroniques permet d'utiliser le spin de l'électron, ainsi que sa charge, pour transporter des informations. La réalisation de dispositifs spintronique fonctionnels implique le développement de nouveaux matériaux et l'intégration de divers matériaux avec un contrôle au niveau atomique.

Malgré les grands avantages potentiels de la spintronique, elle est désormais confrontée à un certain nombre de défis, tels que la génération de porteurs entièrement polarisés en spin (spins purs) et l'injection de spin dans des dispositifs, le transport de spin sur de longues distances, ainsi que la manipulation et la détection de l'orientation de spin des porteurs. Les solutions à ces problèmes reposent sur le développement de techniques de fabrication et d'optimisation de dispositifs d'une part, et sur la conception de nouveaux matériaux de spintronique aux propriétés spécifiques d'autre part. La génération et l'injection de spin pur dépendent principalement du degré de polarisation de spin dans les semi-conducteurs ou les métaux utilisés. Pendant ce temps, la diffusion de spin à l'interface métal-métal ou métal-semi-conducteur est également importante. Comme pour la manipulation et la détection de spin, il existe des méthodes basées sur les effets de couplage entre le spin et la lumière, le champ magnétique, le champ électrique, etc. Par exemple, en appliquant un champ magnétique externe, on peut changer l'orientation du spin du porteur en inversant le matériau. L’aimantation spontanée, qui est cependant difficile à contrôler à la fois dans le temps et dans l'espace, en particulier lorsque la taille du dispositif est réduite à l'échelle nanométrique, c'est parce que le champ magnétique est difficile à appliquer localement, c'est-à-dire qu'il peut produire un effet indésirable sur les parties voisines de l'appareil.

Pour résoudre les problèmes ci-dessus, divers matériaux de spintronique ont été conçus, selon leurs propriétés électroniques et magnétiques, les matériaux de spintronique peuvent être classés en métaux magnétiques, isolants topologiques et semi-conducteurs magnétiques. Dans un circuit spintronique, les métaux magnétiques et les isolants topologiques servent de sources et de drains de spin, tandis que les semi-conducteurs magnétiques constituent la région centrale du dispositif, dans les trois composants, la manipulation/détection de spin peut être effectuée séparément en fonction des effets de couplage entre le spin et la lumière, le champ magnétique ou le champ électrique.

- Les métaux ferromagnétiques comprennent les métaux Fe, Co, Ni, ainsi que leurs alliages, ce sont les plus anciens matériaux de spintronique utilisés pour construire des vannes de spin et des jonctions tunnel magnétiques, ces matériaux sont abondants et bon marché, et peuvent être manipulés facilement, cependant ils ne peuvent fournir que des porteurs partiellement polarisés en spin en raison de leur faible degré de polarisation en spin.

- Les ferromagnétiques demi-métalliques ont une caractéristique fondamentale qui réside dans la structure électronique : un canal de spin possède une conduction métallique tandis que l'autre canal de spin est isolant ou semi-conducteur. Ainsi, les ferromagnétiques demi-métalliques peuvent fournir intrinsèquement des électrons à canal de spin unique, la polarisation de spin atteignant 100 %. Les ferromagnétiques demi-métalliques peuvent être utilisés pour la génération et l'injection de spin pur. Pour développer des dispositifs spintronique praticables avec des ferromagnétiques demi-métalliques, outre une température de Curie ferromagnétique élevée, l'espace demi-métallique doit également être suffisamment large pour empêcher efficacement la transition spin-flip agitée thermiquement et préserver la demi-métallicité à température ambiante.

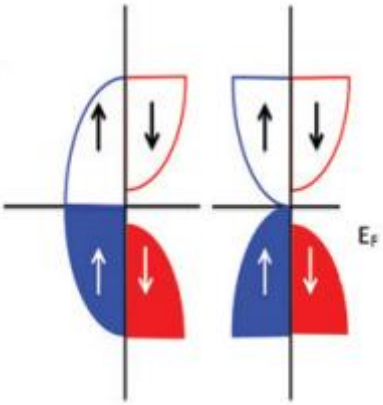


Figure 2.16 : Schéma de densité d'états (DOS) de ferromagnétiques semi-métalliques (à gauche) et de semi-conducteurs sans espace de spin (à droite) [49].

- En tant que type spécial de demi-métaux, les antiferromagnétiques demi-métalliques peuvent également fournir des électrons polarisés en spin à 100 %, tout en ne montrant aucune aimantation macroscopique. L'idée de base de ces demi-métaux est que pour une composition stœchiométrique, l'aimantation de spin par cellule unitaire doit être un entier en unités de magnéton de Bohr et cet entier peut être nul après une conception soignée. En raison de la magnétisation nette nulle, cette demi-métallicité restera inchangée sous un champ magnétique externe. De plus, les antiferromagnétiques demi-métalliques n'interféreront pas magnétiquement avec les autres. Ainsi, ils sont très utiles dans certaines situations particulières, telles que la fabrication de la pointe d'un microscope à effet tunnel à balayage polarisé en spin.

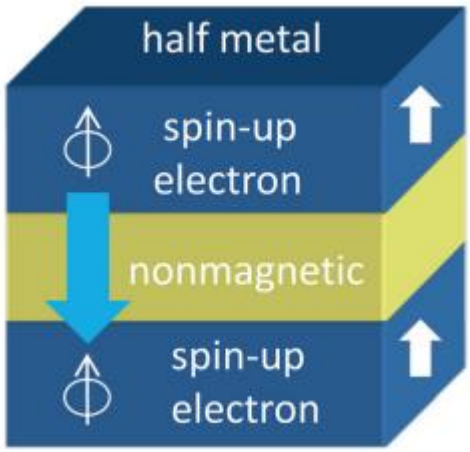


Figure 2.17: Half-Metallic Antiferromagnet configuration [50].

- Les isolateurs topologiques sont un type particulier d'isolants, qui sont isolants dans leur masse mais métalliques à leur surface. De plus, les états de surface métalliques sont protégés par symétrie, fait intéressant les électrons spin-up et spin-down se propagent en sens opposé sur la surface. Ainsi, ces isolateurs topologiques sont idéaux pour la génération et le transport de spin pur, sans apporter de courant de charge net.

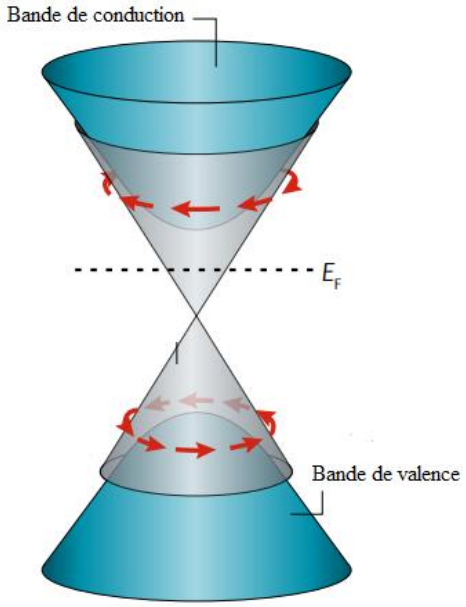


Figure 2.18: La structure électronique d'un isolant topologique [51].

- Les semi-conducteurs magnétiques, combinant les propriétés et les avantages des aimants et des semi-conducteurs, constituent la base de la spintronique. Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être appliqués pour la génération et l'injection de spin, ainsi que la manipulation et la détection de spin, par rapport à d'autres matériaux de spintronique, les semi-conducteurs magnétiques peuvent être facilement mis en œuvre dans des dispositifs en utilisant la technologie des semi-conducteurs bien développée de nos jours.

Malheureusement, la plupart des semi-conducteurs magnétiques souffrent de basses températures d'ordre magnétique, ce qui entrave leurs applications pratiques.

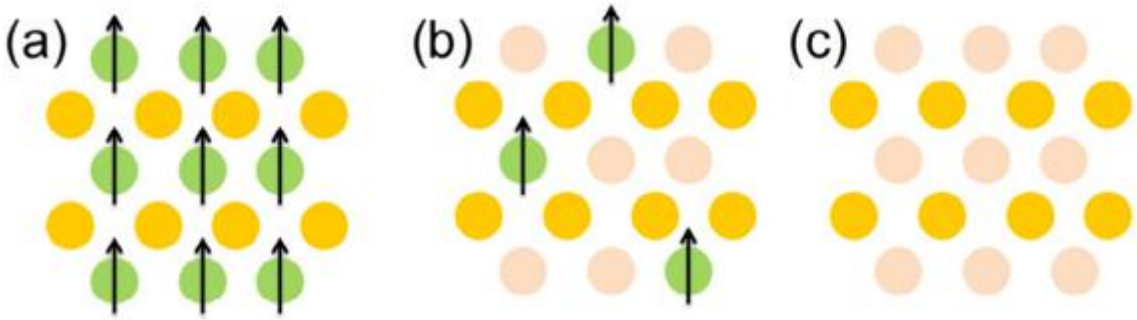


Figure 2.19: Différents types de semi-conducteurs : (a) semi-conducteur magnétique ; (b) semi-conducteur magnétique dilué ; (c) semi-conducteur non magnétique [52].

Les jonctions tunnel magnétiques sont des prototypes de dispositifs spintronique constitués de trois couches : un métal ferromagnétique, un isolant et un autre métal ferromagnétique. L'isolant n'a que quelques nanomètres d'épaisseur, ce qui est suffisamment fin pour permettre l'effet tunnel d'électrons d'une électrode métallique à l'autre, lorsque les magnétisations des couches ferromagnétiques sont alignées, le courant tunnel est important et la résistance du dispositif est faible, et lorsque les magnétisations des couches ferromagnétiques sont anti-alignées, le courant tunnel est petit et la résistance du dispositif est grande, si l'aimantation d'une électrode est fixe, par exemple par couplage d'échange avec un antiferromagnétique voisin, et que l'autre couche peut commuter en fonction d'un champ magnétique appliqué, les jonctions tunnel magnétiques présentent une magnétorésistance, dans lequel l'état de résistance du dispositif dépend du signe du champ appliqué, ces jonctions sont déjà utilisés comme capteurs dans les têtes de lecture des disques durs magnétiques.

2.6.1. Magnétorésistance Géante

Cela fait près de 30 ans que s'est produite l'une des avancées les plus fascinantes de la physique du solide, la découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) par Grünberg et Fert en 1988 [53,54]. Dans les systèmes de films métalliques minces, ils ont observé que l'aimantation des films ferromagnétiques adjacents, séparés par une fine couche intermédiaire non magnétique, s'aligne spontanément parallèlement ou antiparallèlement, selon l'épaisseur de la couche intermédiaire, l'orientation de l'aimantation dans les couches ferromagnétiques influence fortement la résistance du système, une orientation parallèle est caractérisée par un état électrique de faible résistance, tandis qu'une orientation antiparallèle est un état de haute résistance. Du fait que l'épaisseur de la couche d'espacement détermine la configuration initiale, une orientation initialement antiparallèle peut être réalisée, le charme de ce système réside dans le fait qu'il permet une détection des intensités de champ magnétique externe dans les unités électriques entre les deux états électriques de résistance,

cette découverte a déclenché une vaste activité de recherche dans ce domaine afin de comprendre le phénomène physique sous-jacent ainsi que d'exploiter son potentiel technologique, une période remarquablement courte, seulement une décennie, s'écoule entre la découverte de l'effet GMR et sa première réalisation commerciale sous la forme de capteurs de champ magnétique et de têtes de lecture à disque dur [55]. De nos jours, le spectre des applications réussies de la technologie GMR est incroyablement large, allant des applications dans l'industrie aérospatiale ou automobile, les essais non destructifs de matériaux ou la fonctionnalité de boussole dans les téléphones mobiles aux techniques biomédicales, comme les mesures biométriques et des biocapteurs, par exemple pour la détection des virus [56].

L'effet de magnétorésistance géante est le changement de conductivité électrique dans un système de couches métalliques lorsqu'un champ magnétique externe modifie l'aimantation des couches ferromagnétiques les unes par rapport aux autres, un alignement parallèle a généralement une résistance plus faible qu'un alignement antiparallèle, la taille de l'effet est définie comme suit :

$$\Delta RR = R\uparrow\downarrow - R\uparrow\uparrow R\uparrow\uparrow \qquad (2.5)$$

Où R ↑↑ et R ↑↓ sont respectivement les résistivités pour l'alignement parallèle et antiparallèle. Alternativement, le rapport est parfois défini avec R ↑↓ comme dénominateur. L'effet provient du transport d'électrons dépendant du spin dans les métaux magnétiques.

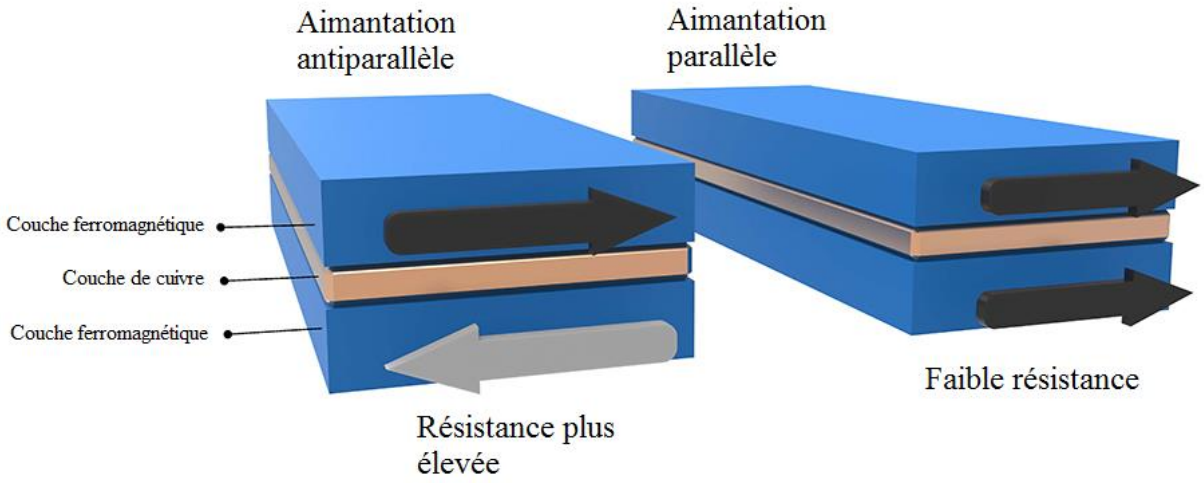


Figure 2.20 : Magnétorésistance Géante [57].

La première application industrielle des systèmes à couches minces GMR après la découverte de l'effet était dans le domaine des technologies de l'information : la réalisation de têtes de lecture à disque dur basées sur GMR en 1997 [58]. Ici, le capteur GMR est utilisé pour détecter la direction d'aimantation des bits sur le support d'enregistrement magnétique, qui sont affectés à un 0 ou un 1 logique, respectivement. En raison de l'amélioration continue de la densité de stockage, et donc de

la réduction de la taille des bits, une bonne évolutivité et une sensibilité élevée de l'élément capteur sont des exigences nécessaires.

En raison de la capacité des systèmes GMR à détecter même de petits champs magnétiques, le potentiel des capteurs GMR pour la détection de billes magnétiques a été réalisé et a conduit à un autre domaine technologique en pleine croissance, le développement de biocapteurs magnétiques pour les applications des sciences de la vie. Dix ans seulement après la découverte du GMR, le premier biocapteur magnétique a été présenté par Baselt et ces collaborateurs [59]. Différents types de biocapteurs GMR avec une sensibilité et une robustesse supérieures sont disponibles à moindre coût pour une grande variété d'applications biomédicales, notamment le diagnostic des maladies, le génotypage, la réglementation des aliments et des médicaments, la cartographie cérébrale et cardiaque [60].

2.6.2. Magnétorésistance Tunnel

L'effet de la magnétorésistance tunnel (TMR) est similaire à celui de la magnétorésistance géante, mais les régions ferromagnétiques sont séparées par des couches isolantes non conductrices. Dans ce cas, le transport des porteurs de charge à travers la couche isolante est assuré uniquement par des effets de mécanique quantique, des exemples de systèmes utilisant la magnétorésistance tunnel comprennent des composites, dans lesquels des grains ferromagnétiques sont disposés dans une matrice isolante, et des structures en couches, dans lesquelles des couches magnétiques sont séparées par de fines couches diélectriques. La mémoire vive magnéto résistive (MRAM) a été créée sur la base de la résistance magnétique à effet tunnel, l'effet est également utilisé dans les têtes de lecture des disques durs, cet effet est l'un des principaux effets pouvant être pratiquement mis en œuvre dans les dispositifs de la spintronique. Autrement dit une jonction tunnel magnétique se compose de deux couches de métal magnétique, séparées par une couche ultrafine d'isolant, généralement de l'oxyde d'aluminium d'une épaisseur d'environ 1 nm, la couche isolante est si fine que les électrons peuvent traverser la barrière si une tension de polarisation est appliquée entre les deux électrodes métalliques. Dans ces jonctions tunnel magnétiques le courant tunnel dépend de l'orientation relative des aimantations des deux couches ferromagnétiques, qui peut être modifiée par un champ magnétique appliqué, ce phénomène est appelé magnétorésistance à effet tunnel (TMR) qui est une conséquence de l'effet tunnel dépendant du spin.

La magnétorésistance tunnel a été rapportée pour la première fois par Julliere en 1975 [61]. Julliere a fabriqué un sandwich Co – Ge – Fe et a mesuré le changement de résistance électrique lors de la commutation de l'alignement relatif des moments magnétiques Co et Fe de parallèle à antiparallèle, il a signalé une augmentation de 14% de la résistance à une température de 4,2 K. Après la découverte de la GMR en 1988, la magnétorésistance à effet tunnel a reçu beaucoup plus d'attention. En 1995, Miyazaki et ces collaborateurs [62] et Moodera et ces collaborateurs [63] ont

rapporté indépendamment une TMR supérieure à 10 % à température ambiante, c'était suffisant pour rendre la magnétorésistance tunnel intéressante pour les applications.

Des capteurs de champ magnétique ultrasensibles à basses fréquences sont nécessaires pour plusieurs applications biomédicales, des dispositifs appropriés peuvent être obtenus en utilisant des capteurs à jonction tunnel magnétique de grande surface combinés à des aimants permanents pour stabiliser la configuration magnétique de la couche libre et améliorer la linéarité, cependant, une augmentation supplémentaire de la sensibilité et par conséquent de la détectivité est obtenue en incorporant également des guides de flux ferromagnétiques doux [64]. Des nouveaux capteurs à magnétorésistance à effet tunnel destiné à être utilisé dans des dispositifs médicaux offre des améliorations de la taille, de la sensibilité et de la réjection du bruit des capteurs magnétiques qui représentent une opportunité d'améliorer considérablement les performances d'une variété de dispositifs médicaux qui reposent actuellement sur des capteurs magnétiques traditionnels, ces capteurs comprennent des stimulateurs cardiaques, des défibrillateurs implantables, des neurostimulateur et des pompes à médicaments, d'autres applications incluent la localisation d'une sonde, la transmission audio et la télémétrie. L'intégration des capteurs TMR dans les dispositifs médicaux se traduira par des systèmes plus petits, plus puissants et plus efficaces, ceci est démontré par l'adoption de la magnétorésistance à effet tunnel dans l'industrie de l'enregistrement magnétique, qui a augmenté les densités de stockage de données magnétiques de trois ordres de grandeur grâce au développement des têtes de lecture TMR.

2.7. Les Demi-Métaux Dans La Spintronique

Un développement récent majeur en spintronique a été l'introduction d'une classe spéciale de métaux appelés demi-métaux, ils sont définis par une propriété appelée polarisation de spin, les métaux normaux tels que le cuivre (Cu) ou l'aluminium (Al) n'ont pas de polarisation nette, ce qui signifie que la moitié des électrons sont spin up et l'autre moitié sont spin down au niveau de Fermi, les ferromagnétiques tels que le fer (Fe) et le cobalt (Co) ont un léger déséquilibre des électrons de spin-up et spin-down, les demi-métaux en revanche produisent une polarisation de spin à 100 % c'est-à-dire que tous les électrons au niveau de Fermi dans le demi-métal sont soit en spin up soit en spin down, cette caractéristique a des implications majeures pour l'efficacité des dispositifs spintronique et augmente leur magnétorésistance potentielle d'un facteur énorme. Par exemple, si l'on devait substituer un demi-métal tel que CrO2 pour les couches ferromagnétiques dans un dispositif GMR à valve de spin, la configuration antiparallèle aurait une résistance théoriquement infiniment élevée en raison d'une forte diffusion dépendante du spin, tandis que la configuration parallèle maintiendrait un minimum diffusion et donc une petite résistance. Les demi-métaux peuvent ainsi produire une magnétorésistance très élevée requise pour les dispositifs GMR, ces valeurs de magnétorésistance élevées offrent une sensibilité considérablement accrue dans les

appareils informatiques en particulier la tête de lecture du disque dur de l'ordinateur. Le contrôle du spin des électrons, en plus de l'utilisation des électrons comme porteurs de charge, pourrait un jour conduire à une nouvelle génération d'appareils électroniques avancés. Pour le développement de tels dispositifs "spintronique", des matériaux aux propriétés magnétiques appropriées, telles qu'un haut degré de polarisation de spin et une température de Curie élevée (la température au-dessus de laquelle le matériau cesse d'être un ferromagnétique) sont essentiels au développement de tels dispositifs.

Ces critères sont satisfaites par plusieurs composés intermétalliques à structure cristalline particulière appelés alliages de Heusler. Les propriétés structurelles et magnétiques des alliages Heusler peuvent être contrôlées par la substitution d'éléments constitutifs de l'alliage. Par exemple, les moments magnétiques de spin totaux et l'aimantation à saturation correspondante peuvent être contrôlés avec précision par substitution atomique, une telle contrôlabilité est utile pour l'injection de spin afin de minimiser un champ parasite, ces propriétés dépendent également de l'ordre cristallin des alliages Heusler. Pour la demi-métallicité constantes d'amortissement faibles et T_C élevé, l'ordre cristallin parfait doit être atteint, tout écart par rapport à la prédiction théorique sur ces propriétés peut être attribué au désordre des alliages. Ces propriétés magnétiques sont importantes pour l'injection, l'accumulation, le fonctionnement et la détection de spin dans les dispositifs spintronique. Les propriétés structurelles et magnétiques des alliages Heusler dépendent également de la correspondance du réseau avec les substrats et les couches de germe, une faible coercivité et un grand volume d'activation peuvent être obtenus en supprimant la contrainte induite par l'inadéquation du réseau entre eux, ces propriétés magnétiques sont à nouveau importantes pour le transport de spin dans les dispositifs

Il existe de nombreuses méthodes actuellement utilisées pour déterminer la polarisation de spin des métaux. Parmi ceux-ci, les plus importants sont la photoémission résolue en spin, les jonctions tunnel et la réflexion d'Andreev.

- Dans la photoémission résolue en spin, les électrons du demi-métal sont excités au moyen d'un faisceau lumineux, pour le spin majoritaire, le spectre de photoémission montre une coupure de fermi conductrice, alors que pour le spin minoritaire, le spectre montre un gap isolant, et les polarisations de spin des électrons éjectés peuvent être mesurées à différentes énergies de la lumière incidente, cependant, les mesures les plus directes de la densité d'états polarisés en spin sont obtenues près de l'énergie de fermi.
- Une deuxième méthode pour déterminer la polarisation en spin des matériaux est la jonction tunnel. Les jonctions tunnel magnétiques sont généralement composées de deux couches ferromagnétiques avec un isolant entre les deux, l'amplitude de la magnétorésistance à effet tunnel est liée à la polarisation de spin des couches ferromagnétiques individuelles, lorsque

les couches ferromagnétiques sont orientées de telle sorte que leurs moments magnétiques soient parallèles les uns aux autres, la diffusion dépendante du spin des porteurs est faible et la jonction a une faible résistance. Cependant, lorsque les moments magnétiques sont antiparallèles les uns aux autres, l'effet exactement opposé se produit : la diffusion dépendante du spin des porteurs est beaucoup plus grande et la résistance à travers la jonction est élevée.

- La réflexion d'Andreev est largement considérée comme la méthode la plus fiable pour mesurer la polarisation de spin des demi-métaux. Ce processus se produit lorsqu'un courant passe entre un supraconducteur et un métal normal en un point de contact. Pour qu'un électron passe d'un métal normal à un supraconducteur, il doit d'abord former une paire de Cooper qui est une paire d'électrons liés par la très petite attraction entre les électrons, qui atteindra une énergie inférieure à l'énergie de Fermi. Ceci est accompli en injectant simultanément des électrons de spin-up et de spin-down dans le trou d'électrons. De cette manière, le courant observé est doublé dans un métal normal. Dans un demi-métal, cependant, les paires de Cooper ne peuvent pas se former car ces paires sont constituées d'électrons de spins opposés. Puisqu'il n'y a pas d'états disponibles, le courant tombera à zéro. En utilisant cette méthode, la polarisation de spin de divers matériaux peut être déduite.

2.8. La Spintronique Utilisés Dans Les Dispositifs Biomédicaux

Depuis la découverte fondamentale de la magnétorésistance géante, de nombreux dispositifs spintroniques ont été développés et mis en œuvre dans notre vie quotidienne, dernièrement, les progrès de la technologie des capteurs (sensibilité plus élevée, et taille plus petite) ont potentialisé d'autres applications, notamment dans le domaine médical, conduisant à l'émergence de nouvelles plateformes biomédicales. En particulier, l'étude de la spintronique et son application au développement de plates-formes biomoléculaires et biomédicales magnéto résistives donnent naissance à une nouvelle classe d'appareils de diagnostic biomédical.

Le développement de nouveaux capteurs spintroniques dans l'industrie médicale, permet le remplacement des interrupteurs magnétiques électromécaniques tels que les interrupteurs à lames des ampoules et des systèmes micro électromécaniques. Les capteurs spintroniques promettent une sensibilité et une précision améliorées, ainsi qu'une fiabilité inhérente en raison de l'absence de pièces mobiles, comparés à d'autres capteurs à semi-conducteurs, les capteurs spintroniques offrent plus de sensibilité et de précision et ne sont pas endommagés par de grands champs magnétiques. De plus, ils sont compatibles avec le traitement conventionnel des semi-conducteurs, ce qui contribue à des ensembles de capteurs hautement intégrés.

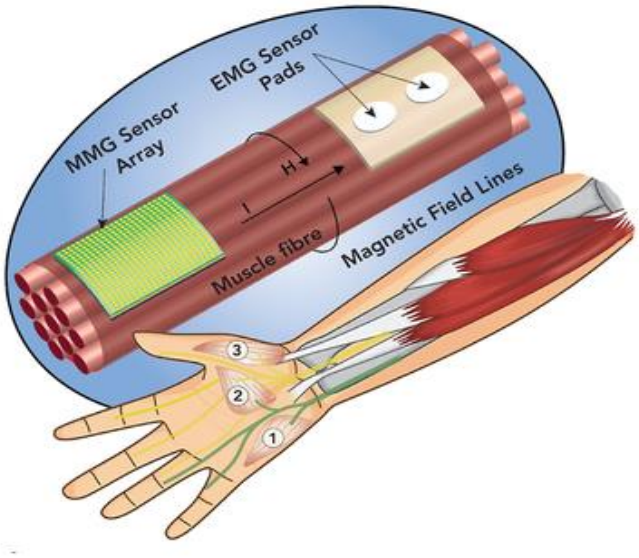


Figure 2.21 : Capteur magnétique miniaturisé pour la magnéto myographie implantable [65].

Les capteurs spintroniques s'imposent dans les dispositifs médicaux de classe tels que les prothèses auditives à conduction aérienne. Dans les prothèses auditives, les capteurs sont utilisés pour détecter l'utilisation d'un téléphone ou d'un autre appareil électronique et pour basculer automatiquement entre les modes de traitement du signal, par exemple la sensibilité des capteurs leur permet de détecter quand les porteurs d'aides auditives utilisent des téléphones portables, les fabricants peuvent également opter pour les capteurs car ils sont robustes et insensibles aux vibrations. De plus, leur petite taille contribue à la miniaturisation des aides auditives.

Les capteurs spintroniques sont également utilisés dans les stimulateurs cardiaques, les défibrillateurs automatiques implantables et les neurostimulateur. Une application importante est le remplacement des ampoules et des commutateurs à lames pour l'activation magnétique de la programmation et des modes spéciaux dans les dispositifs implantables. Encore une fois, l'absence de pièces mobiles et la petite taille rendent les capteurs souhaitables pour l'utilisation d'implants. En raison de leur physique unique, le point de fonctionnement des capteurs spintroniques est plus précis et reproductible que les capteurs électromécaniques sur la plage de température et de tension de fonctionnement. Contrairement aux capteurs électromécaniques, le point de fonctionnement des capteurs spintroniques est stable et reproductible dans le temps, et les capteurs sont insensibles aux chocs mécaniques ou aux vibrations. Une telle précision et répétabilité, supérieure à 1 %, permet un fonctionnement cohérent dans le champ requis tout en minimisant le risque d'activation involontaire.

La technologie des capteurs spintroniques devrait progresser dans les années à venir, ces capteurs devraient devenir encore plus petits, les futurs matériaux GMR pourraient fournir une sensibilité plus élevée, une linéarité plus élevée et une hystérésis plus faible, des circuits intégrés sophistiqués pourraient incorporer des fonctions d'échantillonnage, de traitement du signal et de gestion de

l'alimentation sur puce. En plus du GMR, les chercheurs perfectionnent une autre structure spintronique, les jonctions tunnel dépendantes du spin. Ces appareils offrent une sensibilité très élevée, l'effet tunnel fait référence au mouvement des électrons de conduction à travers une barrière qu'ils ne devraient pas pouvoir franchir, ces jonctions fonctionnent en diminuant la résistance des couches isolantes, contrairement au GMR, qui augmente la résistance des couches conductrices. Fondamentalement, la spintronique est un peu un monde à l'envers, dans lequel les isolants deviennent des conducteurs et les conducteurs deviennent des isolants. Les chercheurs ont rapporté des rapports magnéto résistifs de plus de 70 % en utilisant des barrières tunnel en oxyde d'aluminium et jusqu'à 355 % en utilisant des barrières tunnel en oxyde de magnésium, un avantage des jonctions tunnel dépendantes du spin est qu'ils peuvent avoir une résistance beaucoup plus élevée, jusqu'à la gamme des mégohms, ils nécessitent donc moins d'énergie que les capteurs GMR. Des rapports magnéto résistifs plus élevés fournissent des niveaux de signal plus élevés. De plus, si des dispositifs avec des rapports magnéto résistifs très élevés pouvaient être commercialisés, ils offriraient des caractéristiques de type interrupteur sans ajout d'électronique, cela pourrait permettre une plus grande miniaturisation. Les applications médicales potentielles comprennent l'IRM, la magnéto cardiographie et la détection des défauts par courants de Foucault.

Les développements à longue portée incluent des biocapteurs spintroniques pour les systèmes de laboratoire sur puce, ces systèmes utilisent des tests biochimiques marqués avec des nanoparticules magnétiques, des capteurs spintroniques sont utilisés à la place des systèmes optiques pour détecter les nanoparticules magnétiques comme marqueurs biologiques pour une approche des séquences d'ADN simple brin correspondant à une partie de l'ADN cible sont attachées à une surface de puce au-dessus d'un détecteur spintronique, l'ADN cible de l'échantillon, présent dans le fluide entourant les détecteurs spintroniques, s'hybride avec l'ADN de la sonde à puce, ensuite l'ADN marqueur-sonde lié à certains marqueurs nano magnétiques, s'hybride avec la partie exposée de l'ADN cible, de cette manière les étiquettes magnétiques sont sélectivement capturées sur la surface de la puce, les capteurs spintroniques déterminent le nombre de marqueurs nano magnétiques capturés, ce qui fournit la concentration des biomolécules, des cellules ou des bactéries.

Une autre application médicale intrigante de la spintronique est la mémoire vive magnéto résistive (MRAM), les données MRAM sont écrites par une impulsion électrique qui crée un champ magnétique, le champ inverse les spins des électrons dans une jonction, les données sont stockées sur l'une des couches sandwich ferromagnétiques et lues comme résistance de jonction, la MRAM a été qualifiée de mémoire idéale car elle a le potentiel de combiner certains des meilleurs attributs des différentes mémoires à semi-conducteurs : la vitesse de la RAM statique, la densité de la RAM dynamique et la non-volatilité de la mémoire flash. Pour les dispositifs médicaux, la MRAM peut

avoir le potentiel de combiner les fonctions de plusieurs types de mémoire pour réduire les exigences de taille et de consommation d'énergie.

Le graphène, en raison de ses propriétés multiples extraordinaires, telles que la mobilité ultra élevée des porteurs, une excellente conductivité électrique, une conductivité thermique supérieure, grande surface spécifique théorique, transmittance optique élevée, module de Young élevé, et flexibilité mécanique exceptionnelle, est un matériau 2D prometteur dans de nombreuses applications, notamment pour le développement de capteurs portables et de dispositifs implantables dans la surveillance de la santé. Des capteurs divers et multifonctionnels peuvent être réalisés, qui bénéficient des diversités de performances du graphène, les avantages du graphène pour les capteurs sont résumés comme suit :

- La surface spécifique élevée et l'épaisseur atomique des couches de graphène mettent des atomes de carbone entiers directement en contact avec les analytes, de ce fait les capteurs à base de graphène ont une sensibilité supérieure par rapport au silicium.
- Un contact intime et conforme avec des organes d'intérêt tels que la peau, le cerveau, et les yeux peut être réalisé par des capteurs à base de graphène, en raison de la flexibilité mécanique et de l'épaisseur ultrafine du graphène, qui est essentielle pour acquérir des signaux de haute qualité sans irritation, artefacts de mouvement ou contamination.
- Une transparence optique et une conductivité électrique élevées font du graphène un matériau idéal pour l'observation des bio-tissus avec des images claires et sans perturbations visuelles.
- Un rapport signal sur bruit (SNR) élevé peut-être atteint dans l'enregistrement de signaux électro physiologiques par l'intégration conforme et la transmission efficace du signal en fonction de la conductivité électrique élevée.

Les performances supérieures du graphène dans les biocapteurs, telles qu'une grande surface spécifique, une fonctionnalisation pratique, une large fenêtre de potentiel ainsi qu'un taux de transfert d'électrons élevé, permettent aux récepteurs tels que les enzymes, les anticorps et l'acide désoxyribonucléique (ADN) d'être efficacement immobilisés sur le surface du graphène [66].

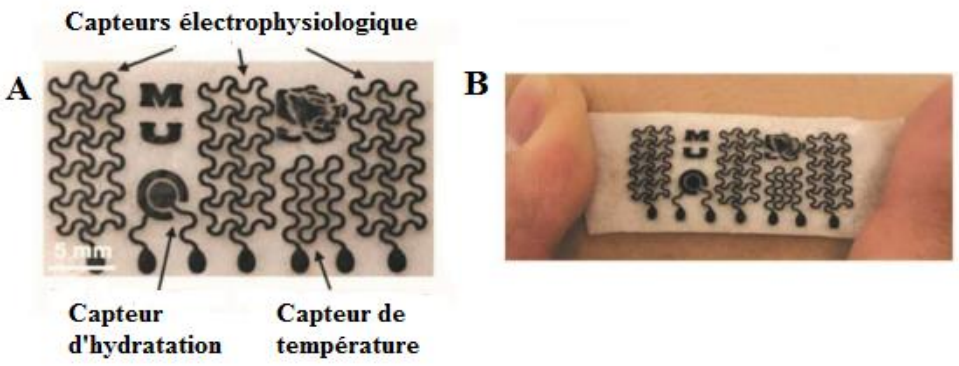


Figure 2.22 : (A) Images optiques des capteurs bioélectroniques sur la peau tels que fabriqués **(B)** Montage du capteur en graphène sur la peau [66].

De nombreux capteurs de graphène et de ses dérivés, y compris l'oxyde de graphène (GO), l'oxyde de graphène réduit (rGO) et les composites de graphène pour la surveillance de la santé humaine ont été signalés, y compris des capteurs portables et des dispositifs implantables, qui peut réaliser la mesure en temps réel de la température corporelle [67], de la fréquence cardiaque [68], du pouls du poignet [69], fréquence respiratoire [70], tension artérielle [71], glycémie [72], signal d'électrocardiogramme (ECG) [73], signal d'électromyogramme (EMG) [74], et signal d'électroencéphalogramme (EEG) [75].

.

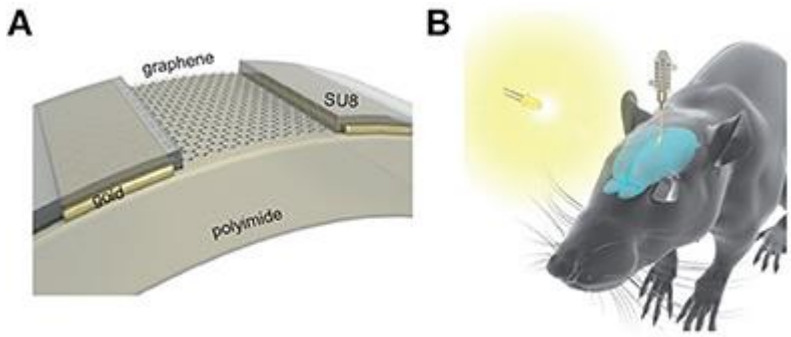


Figure 2.23 : Implant à base de graphène pour le système nerveux. (A) Schéma de la section transversale d'un transistor au graphène. (B) Schéma de l'implant placé sur la surface du cerveau du rat [76].

Le magnétisme, qui est une propriété intrinsèque de chaque atome a une profonde influence sur les organismes vivants, l'hémoglobine dans notre sang est un complexe de fer qui est de nature magnétique, les bactéries magnéto tactiques sont peut-être les premiers organismes vivants à s'orienter avec champ magnétique terrestre, ces bactéries sont connues pour contenir des chaînes alignées de magnétite particules de formes diverses, il existe maintenant des preuves substantielles que tous les organismes vivants, y compris les animaux et les humains, contiennent des particules magnétiques et agissent comme des récepteurs magnétiques.

Il est établi que le magnétisme et les matériaux magnétiques ont un rôle important à jouer dans les soins de santé et les applications biologiques, certaines des premières applications médicales des matériaux magnétiques étaient, par exemple le retrait d'objets métalliques du corps des animaux et des humains, l'utilisation de matériaux en milieu biologique pour l'implantation ou pour le remplacement d'une partie ou d'une fonction du corps d'une manière fiable et physiologiquement acceptable a été un défi au cours des dernières décennies. Dans le domaine de la biologie et des biomatériaux des applications biomédicales sophistiquées se sont révélés, telles que la séparation des cellules, l'administration de médicaments, et le traitement magnétique de l'hyperthermie intracellulaire du cancer. De même, le développement de microsphères magnétiquement sensibles peut être utilisé in vitro pour diriger les particules afin qu'elles retirent les cellules et molécules liées et in vivo pour cibler et maintenir les supports magnétiques à sites spécifiques pour des applications dans la séparation des protéines et des cellules.

Les propriétés magnétiques changent considérablement lorsque la taille des particules réduit au-delà d'une limite critique et va aux régions à domaine et sous-domaine uniques, au-dessous de la taille critique il présente des propriétés super paramagnétiques, ceci est largement exploité pour la bio séparation magnétique, l'agent de contraste IRM et l'administration de médicaments. Pour les bio applications les particules super paramagnétiques se révèlent supérieures à particules ferromagnétiques Ferro / Ferri dues à l'absence de rémanence, puisqu'une magnétite magnétique présente des propriétés magnétiques qu'en présence d'un champ magnétique, en bio séparation il peut être retiré de la suspension en appliquant un champ magnétique, après la séparation il est facile de le redisperser dans un mélange homogène en l'absence de champ magnétique

2.9. Composés Heusler à base de zirconium (Zr) pour les applications spintronique biomédicales

Pour des dispositifs spintronique efficaces, il est souhaitable d'avoir une polarisation de spin améliorée, c'est-à-dire de fonctionner avec des courants polarisés en spin à près de 100 %. Étant donné que les matériaux semi-métalliques ont des électrons de polarisation de spin unique autour du niveau de Fermi (densité d'états finie dans un seul canal de spin), ils sont des candidats prometteurs pour être utilisés comme injecteurs de spin dans des dispositifs spintronique, bien que les composés de heusler rapportés dans la littérature présentant du ferro/ferrimagnétisme semi-métallique soient nombreux, seuls quelques-uns contiennent des éléments à faible toxicité, comme par exemple le zirconium étant également susceptible d'une préparation et d'un traitement commodes. Par conséquent, à l'avenir, les composés à base de zirconium pourraient devenir une alternative très appropriée aux composés heusler semi-métalliques à base de cobalt, de fer, de chrome, de titane, de manganèse ou de scandium actuellement connus, présentant un intérêt particulier pour les applications liées à la spintronique biomédicale impliquées dans environnement corrosif/actif.

Les composés heusler à base de zirconium ont été sélectionnés car ils présentent une faible toxicité et sont résistants à la corrosion, étant donc susceptibles d'une préparation et d'un traitement pratiques dans le domaine des capteurs biomédicaux électroniques allant des soins de santé et du diagnostic médical, de la sécurité alimentaire et de la surveillance environnementale à la recherche en sciences de la vie. Les composés heusler semi-métalliques ferromagnétiques à base de zirconium représentent une catégorie de matériaux d'intérêt spécifique dans les applications spintronique biomédicales où une bonne réponse à un moment magnétique externe est requise et qui est principalement liée à leur grand moment magnétique total, d'un point de vue théorique les matériaux qui présentent un caractère métallique dans la densité d'états majoritaire et une bande interdite dans la densité minoritaire, autour du niveau de fermi et la densité totale d'états métalliques résultent de la sommation de la densité partielle d'états de tous les éléments sont classés comme ferromagnétiques semi-métalliques, la médecine individualisée et le diagnostic de haute précision peuvent bénéficier du développement de biocapteurs intelligents basés sur des fonctionnalités magnétiques, et les applications prévisibles des biocapteurs à base de zirconium à caractère semi-métallique comprennent la capacité de mesurer, de détecter ou de répondre à des stimuli magnétiques souhaitables pour la détection sensible in vivo de marqueurs de maladies.

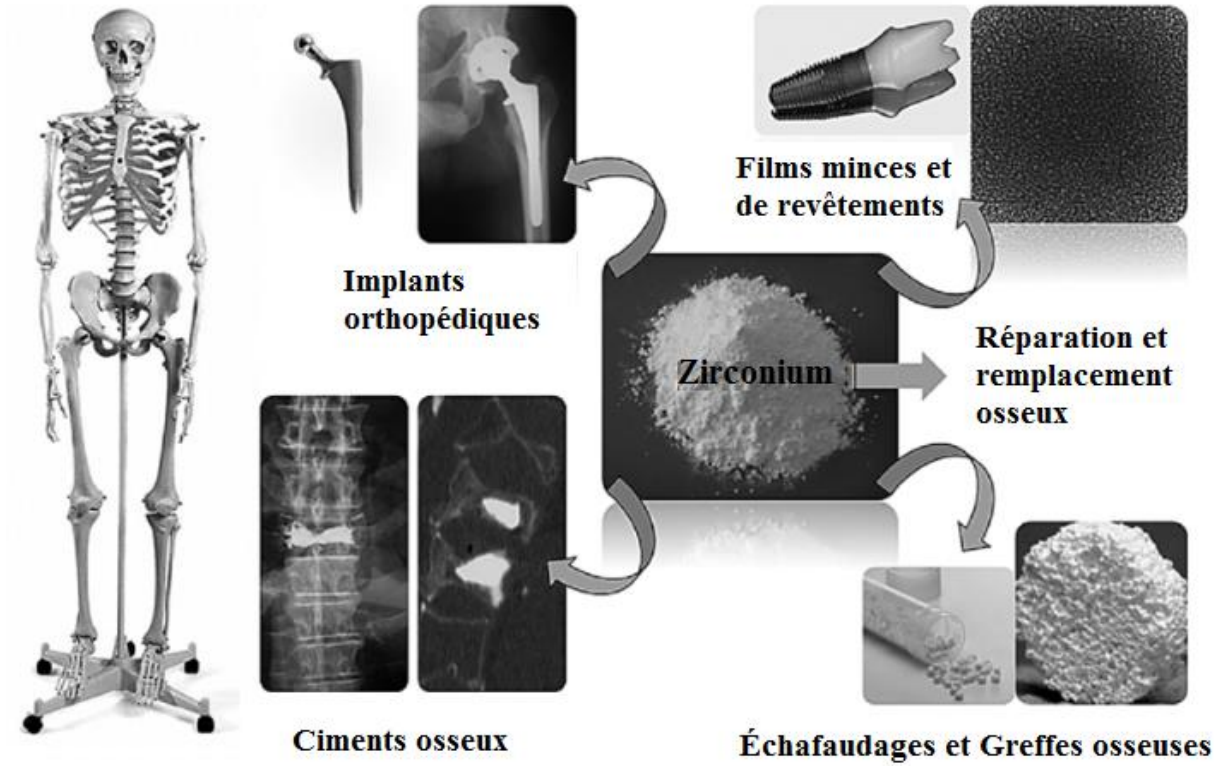


Figure 2.24 : Utilisations biomédicales de la céramique de zircone dans les applications modernes de remplacement et de réparation osseuse. Celles-ci incluent l'application de biocéramiques en zircone comme implants orthopédiques, de films minces et de revêtements sur d'autres implants métalliques, des échafaudages osseux poreux et des matériaux de substitution, et des ciments osseux [77].

Les biocapteurs à base d'oxyde de zirconium ZrO_2 existe dans diverses structures, y compris les réseaux monocliniques, tétragonaux, et cubiques imbibés de propriétés thermiques, structurelles et électroniques uniques, une stabilité élevée, une ténacité élevée, une résistance chimique élevée, une résistance souhaitable à la corrosion, aux actions chimiques et microbiennes qui en ont fait une céramique avancée très importante en termes d'aspects technologiques [78].

Au cours des 2 dernières décennies, une grande attention a été portée sur les nanoparticules d'oxyde de zirconium en raison de leurs propriétés dépendantes de la taille des particules, des propriétés exceptionnelles telles qu'un rapport surface/volume élevé, une activité de surface, une efficacité catalytique, une forte affinité d'adsorption, une biocompatibilité, un taux de transfert d'électrons facile et une inertie chimique font des particules d'oxyde de zirconium nanostructurées un matériau intéressant dans le domaine des capteurs électrochimiques, cela a conduit de nombreux chercheurs à explorer ses applications, il offre également une grande affinité pour les protéines telles que les enzymes, qui conduisent à l'immobilisation de l'activité enzymatique, la caractéristique la plus fine des applications de bio détection ainsi que la non-toxicité, une faible conductivité thermique et un point isoélectrique élevé, en raison de la disponibilité de nombreuses lacunes d'oxygène sur sa surface et d'une large bande interdite pour ce semi-conducteur de type p, il est également utilisé comme isolant dans les transistors et comme matériau diélectrique, la grande capacité d'échange d'ions et le mouvement redox le rendent utile dans de nombreux processus catalytiques en tant que catalyseur.

2.10. Conclusion

La spintronique a été qualifiée d'opportunité sans précédent pour définir une classe d'appareils radicalement nouvelle, les dispositifs spintroniques améliorent les dispositifs médicaux grâce à leur fiabilité, leur taille et leur précision, le comportement des électrons devient pratique donnant une nouvelle tournure aux applications de l'électronique médicale.

Les capteurs spintroniques ont déjà fait leurs preuves dans les dispositifs biomédicaux de toutes sortes, ces capteurs spintroniques utilisent des fonctionnalités à l'échelle nanométrique pour exploiter la mécanique quantique. La vitesse des capteurs spintroniques leur permet d'être échantillonnés pour réduire considérablement la consommation d'énergie, ils devraient devenir plus petits et plus intégrés dans les années à venir à mesure que la technologie progresse. Cette technologie des capteurs spintroniques devrait progresser dans les années à venir, les futurs matériaux GMR pourraient fournir une sensibilité plus élevée, une linéarité plus élevée et une hystérésis plus faible, des circuits intégrés sophistiqués pourraient incorporer des fonctions d'échantillonnage, de traitement du signal et de gestion de l'alimentation sur puce. Ainsi la spintronique est très essentielle pour l'avenir des dispositifs biomédicaux nano technologiques.

Bibliographie

[1] Awschalom, D. D., and Flatté, M. E. (2007). Challenges for semiconductor spintronics. Nat. phys. 3, 153–159. doi: 10.1038/nphys551

[2] Han, Y., Khenata, R., Li, T., Wang, L., and Wang, X. (2018). Search for a new member of parabolic-like spin-gapless semiconductors: the case of diamond-like quaternary compound CuMn2InSe4. Results Phys. 10, 301–303. doi: 10.1016/j.rinp.2018.06.031

[3] Wang, X. L. (2017). Dirac spin-gapless semiconductors: promising platforms for massless and dissipationless spintronics and new (quantum) anomalous spin Hall effects. Natl. Sci. Rev. 4, 252–257. doi: 10.1093/nsr/nww069

[4] Du, Y., Xu, G. Z., Zhang, X. M., Liu, Z., Yu, S., Liu, E., et al. (2013). Crossover of magnetoresistance in the zero-gap half-metallic Heusler alloy Fe2CoSi. EPL 103:37011. doi: 10.1209/0295-5075/103/37011

[5] Zhang, S., Zhang, C., Zhang, S., Ji, W., Li, P., Wang, P., et al. (2017). Intrinsic Dirac half-metal and quantum anomalous Hall phase in a hexagonal metal-oxide lattice. Phys. Rev. B. 96:205433. doi: 10.1103/PhysRevB.96.205433

[6] Li, X., Wu, X., Li, Z., Yang, J., and Hou, J. G. (2012). Bipolar magnetic semiconductors: a new class of spintronics materials. Nanoscale 4, 5680–5685. doi: 10.1039/c2nr31743e

[7] Ishizuka, H., and Motome, Y. (2012). Dirac half-metal in a triangular ferrimagnet. Phys. Rev. Lett. 109:237207. doi: 10.1103/PhysRevLett.109.237207

[8] He, J., Ma, S., Lyu, P., and Nachtigall, P. (2016). Unusual Dirac half-metallicity with intrinsic ferromagnetism in vanadium trihalide monolayers. J. Mater. Chem. C. 4, 2518–2526. doi: 10.1039/C6TC00409A

[9] Liu, Z., Liu, J., and Zhao, J. (2017). YN2 monolayer: novel p-state Dirac half metal for high-speed spintronics. Nano Res. 10, 1972–1979. doi: 10.1007/s12274-016-1384-3

[10] Jiao, Y., Ma, F., Zhang, C., Bell, J., Sanvito, S., and Du, A. (2017). First-principles prediction of spin-polarized multiple Dirac rings in manganese fluoride. Phys. Rev. Lett. 119:016403. doi: 10.1103/PhysRevLett.119.016403

[11] Ohno, H. (1998). Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. Science 281, 951. doi:10.1126/science.281.5379.951

[12] Kaczkowski, J., and Jezierski, A. (2009). Ab initio calculations of magnetic properties of wurtzite Al0.9375TM0.0625N (TM = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Acta Phys. Pol. A 115, 275. doi:10.12693/APhysPolA.115.275

[13] Potashnik, S. J., Ku, K. C., Chun, S. H., Berry, J. J., Samarth, N., and Schiffer, P., (2001). Effects of annealing time on defect-controlled ferromagnetism in Ga1-xMnxAs. Appl. Phys. Lett. 79, 1495. doi:10.1063/1.1398619

[14] Yan, Y., Li, J., Wei, S. H., and Al-Jassim, M. M. (2007). Possible approach to overcome the doping asymmetry in wideband gap semiconductors. Phys. Rev. Lett. 98, 135506. doi:10.1103/PhysRevLett.98.135506

[15] Mašek, J., Kudrnovský, J., Máca, F., Gallagher, B. L., Campion, R. P., Gregory, D. H., et al. (2007). Dilute moment n-type ferromagnetic semiconductor Li(Zn,Mn)As. Phys. Rev. Lett. 98, 067202, doi:10.1103/PhysRevLett.98.067202

[16] Guo, L., Gu, X., Zhu, X., and Sun, X. (2019a). Recent advances in molecular spintronics: multifunctional spintronic devices. Adv. Mater. 31:e1805355. doi: 10.1002/adma.201805355

[17] Yu, S., Zhang, H., Zhang, S., Zhong, M., & Fan, H. (2021). Ferrite Nanoparticles-Based Reactive Oxygen Species-Mediated Cancer Therapy. Frontiers in Chemistry, 9, 184.

[18] Suhito, I. R., Koo, K. M., and Kim, T. H. (2020). Recent advances in electrochemical sensors for the detection of biomolecules and whole cells. Biomedicines 9:15. doi: 10.3390/biomedicines9010015

[19] Weltin, A., Kieninger, J., and Urban, G. A. (2016). Microfabricated, amperometric, enzyme-based biosensors for in vivo applications. Anal. Bioanal. Chem. 408, 4503–4521. doi: 10.1007/s00216-016-9420-4

[20] Wang, W., Wu, Z., and He, Q. (2020b). Swimming Nanorobots for Opening a Cell Membrane Mechanically. View 1, 20200005. doi:10.1002/viw.20200005

[21] Xu, H., Medina-Sánchez, M., Magdanz, V., Schwarz, L., Hebenstreit, F., and Schmidt, O. G. (2018). Sperm-Hybrid Micromotor for Targeted Drug Delivery. ACS. Nano 12, 327–337. doi:10.1021/acsnano.7b06398

[22] Chen, J., and Wang, Y. (2020). Personalized Dynamic Transport of Magnetic Nanorobots inside the Brain Vasculature. Nanotechnology 31, 495706. doi:10.1088/1361-6528/abb392

[23] Medina-Sánchez, M., and Schmidt, O. G. (2017). Medical Microbots Need Better Imaging and Control. Nature 545, 406–408. doi:10.1038/545406a

[24] Dekanovsky, L., Khezri, B., Rottnerova, Z., Novotny, F., Plutnar, J., and Pumera, M. (2020). Chemically Programmable Microrobots Weaving a Web from Hormones. Nat. Mach. Intell. 2, 711–718. doi:10.1038/s42256-020-00248-0

[25] Ji, F., Li, T., Yu, S., Wu, Z., and Zhang, L. (2021). Propulsion Gait Analysis and Fluidic Trapping of Swinging Flexible Nanomotors. ACS Nano 15, 5118–5128. doi:10.1021/acsnano.0c10269

[26] Wu, Z., Li, T., Li, J., Gao, W., Xu, T., Christianson, C., ... & Wang, J. (2014). Turning erythrocytes into functional micromotors. Acs Nano, 8(12), 12041-12048.

[27] Zhang, Y., Yuan, K., and Zhang, L. (2019a). Micro/Nanomachines: from Functionalization to Sensing and Removal. Adv. Mater. Technol. 4, 1800636. doi :10.1002/admt.201800636

[28] Zhang, Y., Zhang, L., Yang, L., Vong, C. I., Chan, K. F., Wu, W. K. K., et al. (2019b). Real-time Tracking of Fluorescent Magnetic Spore-Based Microrobots for Remote Detection of C. Diff Toxins. Sci. Adv. 5, eaau9650. doi:10.1126/sciadv. aau9650

[29] Park, S., and Yossifon, G. (2020). Micromotor-Based Biosensing Using Directed Transport of Functionalized Beads. ACS Sens. 5, 936–942. doi :10.1021/acssensors.9b02041

[30] Xu, B., Zhang, B., Wang, L., Huang, G., & Mei, Y. (2018). Tubular micro/nanomachines: from the basics to recent advances. Advanced Functional Materials, 28(25), 1705872.

[31] https://msestudent.com/magnetic-materials-types-of-magnetism-applications-and-origin-of-magnetism

[32] Beatrice Le François, Électricité et magnétisme (203-NYB) Chapitre 10 : L'induction électromagnétique, 2019.

[33] Spaldin, Nicola A. (2003) Magnetic Materials: Fundamentals and Applications, Second Edition. Chapter 9, pages 113-129. Cambridge University Press.

[34] Hummel, Rolf E. (2005). Electronic Properties of Materials, Fourth Edition. Chapter 15, pages 347-371. Springer.

[35] Duo, Lamberto, Marco Finazzi, Franco Ciccacci. (2010). Magnetic Properties of Antiferromagnetic Oxide Materials. KGaA, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

[36] Heusler F, Starck W, Haupt E, Verh d. DPG 1903;5:220.

[37] Tobola J, Pierre J, Kaprzyk S, Skolozdra RV, Kouacou M.A. Electronic structure and magnetism in Co-Ni Heusler alloys. J Magn Mag Materials. 1996; 159:192.

[38] Bai Zhaoqiang, Shen Lei, Han Guchang, Feng Yuan Ping. Data Storage: Review of Heusler Compounds (2013).

[39] Galanakis I. Theory of Heusler and Full-Heusler alloys. C. Felser and A. Hirohata (eds.), Heusler Alloys. Springer Series in Materials Science 222, DOI 10.1007/978-3-319-21449-8_1.

[40] Knobel M, Nunes WC, Socolovsky LM, Biasi ED, Vargas JM, Denardin JC. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems. J Nanosci Nanotechnol. 2008; 8:2836.

[41] Pierre J, Skolozdra RV, Tobola J, Kaprzyk S, Hordequin C, Kouacou MA, Karla I, Currat R, Leliévre-Berna E. Properties on request in semi-Heusler phases. J Alloys Compds. 1997 ;262-263:101.

[42] Page, A., Poudeu, P. F. P., & Uher, C. (2016). A first-principles approach to half-Heusler thermoelectrics: accelerated prediction and understanding of material properties. Journal of Materiomics, 2(2), 104-113.

[43] Hayashi, K., Li, H., Eguchi, M., Nagashima, Y., Miyazaki, Y., & Sahu, D. R. (2020). Magnetic Full-Heusler Compounds for Thermoelectric Applications. Magnetic Materials and Magnetic Levitation, 65.

[44] J. Slater, “The Ferromagnetism of Nickel,” Phys. Rev., vol. 49, no. 7, pp. 537–545, Apr.1936.

[45] L. Pauling, “The Nature of the Interatomic Forces in Metals,” Phys. Rev., vol. 54, no. 11, pp. 899–904, Dec. 1938.

[46] Galanakis, I., Dederichs, P. H., & Papanikolaou, N. (2002). Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. Physical Review B, 66(17), 174429.

[47] J. Kübler, “First principle theory of metallic magnetism,” Phys. BC, vol. 127, no. 1–3, pp. 257–263, Dec. 1984.

[48] Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., von Molnár, V. S., Roukes, M. L., ... & Treger, D. M. (2001). Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. science, 294(5546), 1488-1495.

[49] Xu, G. Z., Liu, E. K., Du, Y., Li, G. J., Liu, G. D., Wang, W. H., & Wu, G. H. (2013). A new spin gapless semiconductors family: Quaternary Heusler compounds. EPL (Europhysics Letters), 102(1), 17007.

[50] Hu, X. (2012). Half-metallic antiferromagnet as a prospective material for spintronics.

[51] Tokura, Y., Yasuda, K., & Tsukazaki, A. (2019). Magnetic topological insulators. Nature Reviews Physics, 1(2), 126-143.

[52] Ning, S., Zhan, P., Xie, Q., Wang, W., & Zhang, Z. (2015). Defects-driven ferromagnetism in undoped dilute magnetic oxides: a review. Journal of Materials Science & Technology, 31(10), 969-978.

[53] Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., van Dau F.N., Petro F., Eitenne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J. Giant Magnetoresistance of (001) Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. Phys. Rev. Lett. 1988;61

[54] Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F., Zinn W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. Phys. Rev. B. 1989; 39:4828–4830

[55] Hartmann U. Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance—Fundamentals and Industrial Applications. Springer; Verlag/Berlin, Germany: 2000.

[56] Krishna V.D., Wu K., Perez A.M., Wang J.-P. Giant Magnetoresistance-based Biosensor for Detection of Influenza a Virus. Front. Microbiol. 2016;7

[57] Kalyani, V. L., & Agrawal, V. (2015). Spintronics—a vision for future in electronics and computers. J. Manag. Eng. Inf. Technol., 2, 30-36.

[58] Parkin S.S.P. Giant Magnetoresistance in Magnetic Nanostructures. Annu. Rev. Mater. Sci. 1995; 25:357–388.

[59] Baselt D.R., Lee G.U., Natesan M., Metzger S.W., Sheehan P.E., Coltona R.J. A biosensor based on magnetoresistance technology. Biosens. Bioelectr. 1998; 13:731–739

[60] Wu, K., Tonini, D., Liang, S., Saha, R., Chugh, V. K., & Wang, J. P. (2022). Giant Magnetoresistance Biosensors in Biomedical Applications. ACS Applied Materials & Interfaces, 14(8), 9945-9969.

[61] Julliere, M. (1975). Tunneling between ferromagnetic films. Physics letters A, 54(3), 225-226.

[62] Miyazaki T. and Tezuka N. J. Magn. Magn. Mater. 1995;139:L231.

[63] Moodera J S, Kinder L R, Wong T M. and Meservey R. Phys. Rev. Lett. 1995;74:3273.

[64] Cardoso, S., Leitao, D. C., Gameiro, L., Cardoso, F., Ferreira, R., Paz, E., & Freitas, P. P. (2014). Magnetic tunnel junction sensors with pTesla sensitivity. Microsystem technologies, 20(4), 793-802.

[65] Zuo, S., Heidari, H., Farina, D., & Nazarpour, K. (2020). Miniaturized magnetic sensors for implantable magnetomyography. Advanced Materials Technologies, 5(6), 2000185

[66] Huang, H., Su, S., Wu, N., Wan, H., Wan, S., Bi, H., & Sun, L. (2019). Graphene-based sensors for human health monitoring. Frontiers in chemistry, 399.

[67] Wang, Z., Gao, W., Zhang, Q., Zheng, K., Xu, J., Xu, W., et al. (2018a). 3D-printed raphene/polydimethylsiloxane composites for stretchable and strain-insensitive temperature sensors. ACS Appl. Mater. Interfaces 11, 1344–1352.

[68] Karim, N., Afroj, S., Malandraki, A., Butterworth, S., Beach, C., Rigout, M., et al. (2017). All inkjet-printed graphene-based conductive patterns for wearable e-textile applications. J. Mater. Chem. C 5, 11640–11648.

[69] Pang, Y., Zhang, K., Yang, Z., Jiang, S., Ju, Z., Li, Y., et al. (2018). Epidermis microstructure inspired graphene pressure sensor with random distributed spinosum for high sensitivity and large linearity. ACS Nano 12, 2346–2354.

[70] Xu, M., Qi, J., Li, F., and Zhang, Y. (2018c). Highly stretchable strain sensors with reduced graphene oxide sensing liquids for wearable electronics. Nanoscale 10, 5264–5271.

[71] Pang, Y., Tian, H., Tao, L., Li, Y., Wang, X., Deng, N., et al. (2016). Flexible, highly sensitive, and wearable pressure and strain sensors with graphene porous network structure. ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 26458–26462.

[72] Pu, Z., Tu, J., Han, R., Zhang, X., Wu, J., Fang, C., et al. (2018). A flexible enzyme-electrode sensor with cylindrical working electrode modified with a 3D nanostructure for implantable continuous glucose monitoring. Lab Chip 18, 3570–3577.

[73] Ameri, S. K., Singh, P. K., D'Angelo, R., Stoppel, W., Black, L., and Sonkusale, S. R. (2016). “Three dimensional graphene scaffold for cardiac tissue engineering and in-situ electrical recording,” in 2016 38th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC) (Orlando, FL), 4201–4203.

[74] Sun, B., McCay, R. N., Goswami, S., Xu, Y., Zhang, C., Ling, Y., et al. (2018). Gas-permeable, multifunctional on-skin electronics based on laser-induced porous graphene and sugar-templated elastomer sponges. Adv. Mater. 30, 1804327–1804328.

[75] Yun, Y. J., Ju, J., Lee, J. H., Moon, S.-H., Park, S.-J., Kim, Y. H., et al. (2017). Highly elastic graphene-based electronics toward electronic skin. Adv. Funct. Mater. 27, 1701510–1701513.

[76] Huang, H., Su, S., Wu, N., Wan, H., Wan, S., Bi, H., & Sun, L. (2019). Graphene-based sensors for human health monitoring. Frontiers in chemistry, 399

[77] Afzal, A. (2014). Implantable zirconia bioceramics for bone repair and replacement: A chronological review. Materials Express, 4(1), 1-12.

[78] Sagadevan, S., Podder, J., and Das, I. (2016). Hydrothermal Synthesis of Zirconium Oxide Nanoparticles and its Characterization. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 27, 5622–5627. doi:10.1007/s10854-016-4469-6

Chapitre 3 :

Formalisme Théorique sur les méthodes de calcul

3.1. Introduction

Les calculs de la mécanique quantique jouent un rôle très important dans la compréhension des propriétés des matériaux et de plus en plus dans la prédiction des propriétés de nouveaux matériaux, alors qu'au début l'accent était principalement mis sur la compréhension de l'énergie, des positions des atomes et de la structure des bandes, les codes modernes calculent désormais un grand nombre de propriétés différentes, avec l'avènement de méthodes de plus en plus sophistiquées et la vitesse toujours croissante des ordinateurs au cours des dernières décennies, dans certains cas la précision des calculs de la mécanique quantique rivalise ou même dépasse la précision des mesures expérimentales.

Il existe de nombreuses méthodes différentes pour modéliser théoriquement le comportement des électrons et des atomes dans les matériaux, alors que les approches antérieures se concentraient sur le traitement des électrons via des fonctions d'onde, de nombreuses méthodes actuelles utilisent la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), qui a des avantages significatifs de vitesse, en suivant la méthode décrite par Kohn et Sham (KS), le système d'électrons à plusieurs corps en interaction est cartographié sur un système de quasi-particules sans interaction, caractérisé par des orbitales KS avec une énergie KS spécifique, ils ont de nombreuses propriétés des vraies fonctions d'onde électronique, et il est particulièrement important que l'on puisse remplir ces orbitales KS en fonction de leur énergie KS donnant la vraie densité électronique, l'approche KS nécessite une fonctionnelle de corrélation d'échange (XC) et le potentiel XC correspondant, cependant la fonctionnelle exacte est inconnue et des approximations sont nécessaires.

Une deuxième division en termes de méthodes est la façon dont les positions atomiques sont considérées, et il existe deux méthodes principales : les calculs de cluster pour un nombre fini d'atomes, qui se concentrent sur les propriétés locales d'un arrangement atomique, et ceux qui sont conçus pour exploiter la nature périodique de la plupart des solides, le code WIEN2k est un exemple de ce dernier, nous représentons le solide par une cellule unitaire, qui se répète dans les trois directions, correspondant à des conditions aux limites périodiques, cela suppose que le solide est parfait, ordonné et infini, cependant un cristal réel diffère de cette situation idéale car il est fini peut contenir des défauts ou des impuretés et peut s'écarter de sa stœchiométrie idéale.

3.2. L'équation de Schrödinger

Au début du XXe siècle, des preuves expérimentales suggéraient que les particules atomiques étaient également de nature ondulatoire, par exemple on a constaté que les électrons donnaient des motifs de diffraction lorsqu'ils passaient à travers une double fente de la même manière que les ondes lumineuses, par conséquent il était raisonnable de supposer qu'une équation d'onde pouvait expliquer le comportement des particules atomiques.

Schrödinger [1] a été la première personne à écrire une telle équation d'onde, une grande discussion s'est ensuite centrée sur la signification de l'équation, les valeurs propres de l'équation d'onde se sont avérées égales aux niveaux d'énergie du système mécanique quantique, et le meilleur test de l'équation a été lorsqu'elle a été utilisée pour résoudre les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène, et les niveaux d'énergie ont été trouvés être en accord avec la loi de Rydberg [2]. Il était initialement beaucoup moins évident de savoir quelle était la fonction d'onde de l'équation, après de nombreux débats, la fonction d'onde est maintenant acceptée comme une distribution de probabilité, l'équation de Schrödinger est utilisée pour trouver les niveaux d'énergie autorisés des systèmes mécaniques quantiques (tels que les atomes ou les transistors), la fonction d'onde associée donne la probabilité de trouver la particule à une certaine position.

L'équation de Schrödinger parfois appelée équation d'onde de Schrödinger, est une équation aux dérivées partielles, elle utilise le concept de conservation de l'énergie (énergie cinétique + énergie potentielle = énergie totale) pour obtenir des informations sur le comportement d'un électron lié à un noyau, il permet de calculer la fonction d'onde d'un électron.

L'équation indépendante du temps considère que l'état quantique de l'électron est immuable et considère donc l'électron comme une onde stationnaire, l'équation indépendante du temps permet de trouver les densités électroniques (c'est-à-dire les tailles et les formes des orbitales atomiques et moléculaires) à l'aide du carré de la fonction d'onde.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps peut être exprimée en raccourci mathématique hautement compressé comme suit :

$$H\Psi = E\Psi \qquad (3.1)$$

Ou H est l'Hamiltolien, Ψ une fonction d'onde décrivant l'état du système, et E son énergie totale.

L'équation s'applique aux électrons voyageant à des vitesses non relativistes (Cela signifie qu'il nécessite des ajustements avant de pouvoir appliquer des éléments de masse élevée.) L'équation dit : La somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle de la fonction d'onde = l'énergie totale de la fonction d'onde

Généralement l'opérateur Hamiltolien s'écrit :

$$H = T_E + T_{NN} + V_{EE} + V_{EN} + V_{NN} \qquad (3.2)$$

Avec T_e et T_{NN} sont respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, V_{ee} l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons, V_{en} l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons-noyaux, V_{NN} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

L'opérateur Hamiltolien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

1) L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_E = -\frac{h^2}{2mi} \Sigma_i \nabla_i^2 \quad (3.3)$$

2) L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_{NN} = -\frac{h^2}{2m\alpha} \Sigma_\alpha \nabla_\alpha^2 \quad (3.4)$$

3) L'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$V_{EE} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|Ri-Rj|} \quad (3.5)$$

4) L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$V_{EN} = -\sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z\alpha}{|Ri-R\alpha|} \quad (3.6)$$

5) L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z\alpha Z\beta}{|R\alpha-R\beta|} \quad (3.7)$$

$Z\alpha$ et $Z\beta$ sont les charges respectives des noyaux α et β

Afin de présenter le plus clairement possible les caractéristiques essentielles, on supposera dans un premier temps que le problème consiste à résoudre une équation de Schrödinger « à une particule », autrement dit on supposera que soit le système ne contient qu'une seule particule, soit il y a plus d'une particule impliquée, alors elles n'interagissent pas ou leurs interactions inter-particules ont été traité dans une approximation Hartree-Fock ou similaire de telle manière que chaque particule ne subit que le champ moyen de toutes les autres, de plus on supposera que H ne contient aucun terme dépendant du spin, de sorte que la partie significative de chaque fonction d'onde est une fonction scalaire.

3.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] est l'un des concepts de base sous-jacents à la description des états quantiques des molécules, cette approximation permet de séparer le mouvement des noyaux et le mouvement des électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer néglige le mouvement des noyaux atomiques lors de la description des électrons dans une molécule, la base physique de l'approximation de Born-Oppenheimer est le fait que la masse d'un noyau atomique dans une molécule est beaucoup plus grande que la masse d'un électron (plus de 1000 fois), en raison de cette différence, les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons, de plus en raison de leurs charges opposées, il existe une force d'attraction mutuelle, agissant sur un noyau atomique et un électron, cette force provoque l'accélération des deux

particules, puisque l'amplitude de l'accélération est inversement proportionnelle à la masse, a = f/m, l'accélération des électrons est grande et l'accélération des noyaux atomiques est petite, la différence est d'un facteur supérieur à 1000. Par conséquent, les électrons se déplacent et réagissent très rapidement aux forces, contrairement aux noyaux, vous pouvez imaginer courir une course de 100 mètres contre quelqu'un dont l'accélération est 1000 fois supérieure à la vôtre, cette personne pourrait littéralement tourner en rond autour de vous, une bonne approximation consiste donc à décrire les états électroniques d'une molécule en pensant que les noyaux ne bougent pas, c'est-à-dire qu'ils sont immobiles.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger après avoir fait l'approximation de Born-Oppenheimer, l'opérateur Hamiltolien est regroupé en trois termes :

$$H = T_E + V_{EE} + V_{EN} \qquad (3.8)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{h^2}{2mi}\,\Sigma i\ \nabla i2 + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{e^2}{|Ri-Rj|} - \sum_{i,\alpha}\frac{e^2 Z\alpha}{|Ri-R\alpha|}\right]\Psi = E\Psi \qquad (3.9)$$

E représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique crée par les noyaux fixes.

Bon nombre des problèmes les plus importants que vous souhaitez résoudre en mécanique quantique concernent tous les atomes et/ou les molécules, ces problèmes impliquent un certain nombre d'électrons autour d'un certain nombre de noyaux atomiques malheureusement, une solution quantique complète d'un tel système de toute taille non triviale est très difficile, cependant des approximations peuvent être faites, la véritable compétence que vous devez maîtriser est de résoudre la fonction d'onde pour les électrons compte tenu des positions des noyaux, mais même compte tenu des positions des noyaux, une solution par force brute pour tout nombre non trivial d'électrons s'avère extrêmement laborieuse.

La méthode pour trouver les meilleures fonctions d'onde à un électron possible qui a été publiée par Douglas Hartree en 1928 [4], et améliorée deux ans plus tard par Vladimir Fock [5], pour que l'équation de Schrödinger soit résoluble analytiquement, les variables doivent être séparables, les variables qui sont les coordonnées des électrons, pour séparer les variables de manière à conserver les informations sur les interactions électron-électron, le terme électron-électron doit être approximée afin qu'il ne dépende que des coordonnées d'un électron, un tel hamiltonien approximatif peut rendre compte de l'interaction des électrons de manière moyenne, les fonctions propres exactes à un électron de cet hamiltonien approximatif peuvent alors être trouvées en résolvant l'équation de Schrödinger (3.9).

3.4. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

L'étude des propriétés microscopiques d'un système physique dans la branche de la matière condensée nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger, lorsque le système étudié est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction, la solution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible, cependant certaines méthodes de calcul numérique permettent d'accéder à une solution de cette équation fondamentale pour des systèmes de plus en plus grands. Les méthodes de calcul, dites ab-initio comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory : DFT) proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans paramètres ajustables. La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable de simuler les propriétés électroniques et structurelles de tous les éléments du tableau périodique allant des molécules aux cristaux.

La théorie de la fonctionnelle de la densité traite la densité électronique comme la variable centrale plutôt que la fonction d'onde à plusieurs corps, cette différence conceptuelle conduit à une réduction remarquable de la difficulté, la densité est fonction de trois variables, c'est à dire des trois directions cartésiennes, plutôt que de variables comme l'est la fonction d'onde à plusieurs corps complète. Une théorie fonctionnelle de densité précoce a été proposée par Thomas [6] et Fermi [7]. Cela considérait l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique, mais en commun avec les méthodes Hartree et Hartree-Fock, n'incorporait que les interactions électron-électron via un potentiel de champ moyen : en tant que telle, elle négligeait à la fois l'échange et la corrélation ; une proposition ultérieure de Dirac [8], la formulation d'une expression de l'énergie d'échange en termes de densité électronique n'a pas permis d'améliorer significativement la méthode, nous considérons la formulation Hohenberg-Kohn-Sham de DFT, cette technique est l'une des méthodes de pointe de choix couramment appliquées dans la théorie de la structure électronique et a connu du succès dans des domaines allant de la chimie quantique et de la physique de la matière condensée à la géophysique.

3.4.1. Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique comme fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. Le principe dans le cadre de la DFT est de remplacer la fonction de l'onde multiélectronique par la densité électronique comme grandeur de base pour les calculs, le formalisme de la DFT est basé sur les deux théorèmes de P. Hohenberg et W. Kohn [9].

Hohenberg-Kohn (HK) ont reformuler l'équation de Schrödinger non plus en termes de fonctions d'onde mais en utilisant la densité électronique, cette approche est basée sur deux théorèmes

démontrés par Hohenberg et Kohn, dans le premier théorème les auteurs ont montré que pour un potentiel externe donné Vext (r), l'énergie totale E du système à N électrons dans son état fondamental est une fonction unique, de la densité électronique ρ (r) de l'état du solide et peut être écrite sous la forme :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r)\, V_{ext}(r) d^3r \qquad (3.10)$$

F (ρ) est une fonction universelle de la densité électronique ρ.

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie E (ρ), et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité

$$E(\rho_o) = \min E(\rho) \qquad (3.11)$$

Puisque l'énergie fondamentale du système est uniquement déterminée par sa densité, alors l'énergie peut être écrite comme une fonctionnelle de densité, et le minimum de la fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental, ainsi on voit qu'en minimisant l'énergie du système par rapport à la densité on obtiendra l'énergie et la densité de l'état fondamental, malgré tous les efforts déployés pour évaluer cette fonctionnelle, il est important de noter qu'aucune fonctionnelle exacte n'est encore connue.

3.4.2. Les équations de Kohn et Sham

Alors que le théorème de Hohenberg-Kohn montre qu'il est possible d'utiliser la densité de l'état fondamental pour calculer les propriétés du système, il ne fournit pas un moyen de trouver la densité de l'état fondamental, une voie vers cela est fournie par les équations de Kohn-Sham [10], ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interactions dans un potentiel extérieur V(r), et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff}, par conséquent la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(r)] = T_o[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r) d^3r \qquad (3.12)$$

T_o [ρ(r)] est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction, E_H [ρ(r)] le terme de Hartree des électrons, E_{xc} [ρ(r)] est l'énergie d'échange et de corrélation.

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

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\, \varphi_i(r) \qquad (3.13)$$

Ou le potentiel effectif est défini par :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (3.14)$$

Avec $V_H[\rho(r)]$ est le potentiel de Hartree des électrons défini par :

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2}\int \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\rho(r')}{|r-r'|}\,dr' \quad (3.15)$$

$V_{xc}[\rho(r)]$ est le potentiel d'échange et de corrélation

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta Exc[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \quad (3.16)$$

La densité électronique ρ(r) est donnée par la somme des orbitales occupés comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{occupés} \varphi_i^*(r)\,\varphi_i(r) \quad (3.17)$$

La résolution des équations de Kohn-Sham reste impossible parce que tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation, ce terme n'est pas connu exactement donc on doit recourir à diverses approximations.

3.4.3. Potentiel d'échange et de corrélation

Les équations précédentes fournissent une méthode théoriquement exacte pour trouver l'énergie de l'état fondamental d'un système en interaction à condition que la forme de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ soit connue, malheureusement la forme de E_{xc} est en général inconnue et sa valeur exacte n'a été calculée que pour quelques systèmes très simples. Dans la structure électronique, le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation repose sur certain nombre d'approximations. Cette énergie d'échange et de corrélation E_{xc} est alors calculée à l'aide de fonctionnelles et généralement séparé en deux terme distincts, l'un d'échange Ex et l'autre corrélation Ec :

$$Exc = Ex + Ec \quad (3.18)$$

3.4.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

La fonctionnelle la plus ancienne, la plus simple et probablement la plus importante est l'approximation de la densité locale (LDA) [11], qui a été proposée par Hohenberg et Kohn dans leur article DFT original [9]. La LDA consiste à approximer localement l'énergie d'échange et de corrélation d'un système par l'énergie d'échange-corrélation associée à un gaz d'électrons homogène de même densité. Le gaz homogène est le seul système pour lequel la forme de l'énergie d'échange

et de corrélation est connue avec précision. La LDA ne dépend que de la densité locale et l'énergie totale s'écrit généralement comme suit :

$$E_{sc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\, \rho(r) d^3r \qquad (3.19)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de ε_{xc} est purement locale, cette énergie est divisée en :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \qquad (3.20)$$

Ou $\varepsilon_x(\rho)$ est l'énergie d'échange, et $\varepsilon_c(\rho)$ est l'énergie de corrélation.

Le principal avantage de la LDA par rapport à des méthodes telles que Hartree-Fock est que la LDA fonctionne bien (les effets de corrélation sont bien pris en compte), de nombreuses propriétés physiques expérimentalement pertinentes peuvent être déterminées avec un niveau de précision utile, des difficultés surgissent lorsqu'il n'est pas clair si la LDA est applicable. Par exemple, bien que le LDA fonctionne bien dans les semi-conducteurs en vrac, il n'est pas immédiatement clair dans quelle mesure il fonctionne sur les surfaces de ces matériaux.

3.4.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Comme la LDA se rapproche de l'énergie de la densité réelle par l'énergie d'une densité constante locale, elle échoue dans les situations où la densité subit des changements rapides, comme dans les molécules, une amélioration peut être apportée en considérant le gradient de la densité électronique, ce que l'on appelle l'approximation du gradient généralisée (GGA).
L'approximation du gradient généralisée 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, mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons, symboliquement cela peut s'écrire comme :

$$E_{sc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r\, \varepsilon[\rho(r)]\, |\nabla\rho(r)| \qquad (3.21)$$

Ils existent plusieurs fonctionnelles GGA, les plus utilisées sont celles de Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [12], ainsi que la version révisée de (PBE) proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE) [13] et la fonctionnelle PBEsol, une version révisée du Perdew-Burke-Ernzerhof GGA qui améliore les propriétés d'équilibre des solides fortement dense [14].

3.4.3.3. L'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (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 [15] (L'approximation LDA traitée en tant que spin-DFT) et d'un facteur F_X dépendant du gradient réduit s de la densité :

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int_r \rho(r)\, \varepsilon_x[\rho]\, F_x\,(s)dr \qquad (3.22)$$

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

$$S\,[p] = \frac{|\nabla r\, \rho(r)|}{2kf\,(r)\,\rho(r)} \qquad (3.23)$$

K_f est le vecteur d'onde de fermi :

$$K_f(r) = [3\,\pi^2\,\rho(r)]^{1/3} \qquad (3.24)$$

3.4.3.4. L'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof pour les solides (GGA-PBEsol)

L'importance de la séparation des énergies en molécules et de l'énergie cohérente en solides afin de réaliser un échange atomique précis des énergies a été observer par Perdew et al [16,17], toute GGA doit diminuer le gradient d'expansion des densités qui varie lentement, cela s'applique aux solides et à leurs surfaces, en conséquence une approche fonctionnelle modifiée des paramètres de la maille doit être appliquée en particulier pour les solides, cela couvre le gradient d'expansion pour l'échange sur divers gradients de densité, contrairement aux suggestions précédentes.

La restauration du gradient d'expansion d'échange nécessite une modification complémentaire pour la corrélation, en tant qu'alternative, la fonctionnel GGA-PBEsol maintient la forme de GGA-PBE, modifie le paramètre μ pour l'échange et le paramètre β en corrélation de manière à conserver de nombreuses conditions exactes satisfaits par la PBE, en plus de la récupération du gradient d'expansion d'échange pour une large gamme de gradients de densité. Le facteur μ est réduit à la valeur μ_{ge} = 0.123457 appropriée pour du gradient d'expansion [18] du second ordre pour l'échange dans le gaz d'électrons faiblement inhomogène.

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

$$E_c^{GGA}[\rho] = \int_r \rho^2(r)\{\varepsilon_c[\rho(r)] + \beta t^2(sr) + \cdots\}\, dr \qquad (3.25)$$

Ou β est un coefficient, et t le gradient réduit de la densité de corrélation approprié défini par :

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_{TF\rho}} \qquad (3.26)$$

$$\text{et} \quad k_{TF} = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}} \tag{3.27}$$

Une satisfaction exacte des études Perdew et al. [16] donnerait β = 0, 0375 mais une valeur de compromis satisfera d'autres contraintes, plus pertinentes pour les applications de l'état solide [19].

3.4.3.5. L'approximation de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson (TB mbj)

Une nouvelle version du potentiel d'échange proposée initialement par Becke et Johnson [20], modifié mbj ou aussi potentiel TB : Tran-Blaha, cette nouvelle a été récemment publiée par Tran et Blaha, il s'agit du potentiel mbj « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha). L'introduction du potentiel d'échange et de corrélation de semi-locale de de Becke-Johnson (mBJ) et sa nouvelle forme modifié pour Tran et Blaha (TB-mBJ) donne des bons résultats pour les valeurs du gap énergétiques des semi-conducteur et les isolants. Tran et Blaha présentent de manière succincte en 2009 une nouvelle mise au point de la densité fonctionnelle, cette fonctionnelle a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides), donnant ainsi des largeurs de bande avec une très grande précision.

Les auteurs proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson sous la forme :

$$\upsilon_{x,\sigma}^{MBJ}(r) = c\upsilon_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \tag{3.28}$$

Ou $\rho_\sigma(r)$ est la densité électronique :

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} \left|\psi_{i,\sigma}\right|^2 \tag{3.29}$$

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

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla\psi_{i,\sigma}^* \nabla\psi_{i,\sigma} \tag{3.30}$$

$\upsilon_{x,\sigma}^{BR}(r)$ Est le potentiel de Becke-Roussel [21] donné par l'expression :

$$\upsilon_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_\sigma(r)}\left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2}x_\sigma(r)e^{-x_\sigma(r)}\right) \tag{3.31}$$

$x_\sigma(r)$ dans l'équation (3.31) est déterminée à partir de l'équation impliquant les termes ρ_σ, $\nabla\rho_\sigma$, $\nabla^2_{\rho\sigma}$, t_σ, $et\ b_\sigma$ calculée à partir de :

$$b_\sigma = \left[\frac{x_\sigma^3 e^{-x\sigma}}{8\pi\rho_\sigma}\right]^{\frac{1}{3}} \tag{3.32}$$

3.5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

3.5.1 Introduction

Une approche qui utilise des ondes planes pourrait être très utile, comme on pourrait le voir pour la DFT au niveau atomique, malheureusement bien que cette approche présente des avantages évidents, et des problèmes subsiste. Par exemple, près du noyau le champ est très fort et la grande énergie cinétique des électrons se traduit par un grand nombre d'ondes planes nécessaires à la description précise de la fonction d'onde, ceci peut être résolu en utilisant un pseudo potentiel. L'approximation muffin tin prend en compte le champ fort proche des noyaux et le fait qu'il varie très lentement, pour l'approximer avec un champ à symétrie sphérique à l'intérieur des sphères centrées sur les noyaux atomiques et constant à l'extérieur.

Notez qu'en approfondissant la théorie d'APW vous constatez que de nombreuses hypothèses simplificatrices peuvent être améliorées, par exemple l'hypothèse de symétrie sphérique peut être assouplie, ou la forme du potentiel de muffin peut prendre une autre forme, non nécessairement des sphères, ou les sphères peuvent se chevaucher et ainsi de suite. Par défaut, ont supposent des sphères en contact, bien que par exemple vous puissiez essayer des sphères plus petites avec un pseudo potentiel pour Al qui pourrait fonctionner correctement, car pour l'aluminium, l'approximation des électrons presque libres est déjà relativement bonne.

En utilisant les hypothèses simplificatrices ci-dessus, nous pouvons essayer de construire de meilleures fonctions de base pour la solution, l'idée est d'utiliser les solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère et des ondes planes à l'extérieur des sphères, puisque nous avons supposé une symétrie sphérique, nous ne pouvons résoudre à l'intérieur de la sphère que l'équation radiale de Schrödinger comme dans le cas de la DFT Atome et avec les harmoniques sphériques nous avons les solutions complètes. Pour obtenir une fonction de base, il suffit de joindre une combinaison linéaire de solutions de l'équation de Schrödinger avec une onde plane. Pour cela, l'onde plane est dilatée en harmoniques sphériques et en exigeant l'égalité sur le bord de la sphère on fixe les coefficients de dilatation et on obtient ainsi l'onde plane augmentée. Dans le processus, nous limitons le nombre quantique à une valeur maximale ensuite, il suffit de résoudre l'équation générale aux valeurs propres pour obtenir les coefficients permettant d'exprimer la fonction d'onde réelle en termes d'ondes planes augmentées, cela semble assez simple, mais il y a un problème, les solutions de l'équation de Schrödinger dépendent de l'énergie, cela rend l'équation aux valeurs propres généralisée assez difficile à résoudre car elle n'est pas linéaire, le programme balaye simplement l'intervalle d'énergie entier en utilisant un petit pas, localisant les changements de signe du déterminant ou les valeurs qui sont proches de zéro (un changement de signe peut ne pas exister s'il y a une dégénérescence, par exemple, ou si les énergies sont très proches et le code enjambe un couple).

3.5.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) introduite par Slater [22] en 1937, étend les états propres d'une équation de Schrödinger à particules indépendantes en termes de fonctions de base, chacune étant représentée différemment dans deux régions caractéristiques. APW est une méthode d'approximation des états d'énergie des électrons dans un réseau cristallin, le potentiel est supposé être sphériquement symétrique dans les sphères centrées sur chaque noyau atomique et constant dans la région interstitielle, les fonctions d'onde (les ondes planes augmentées) sont construites en faisant correspondre les solutions de l'équation de Schrödinger dans chaque sphère avec des solutions d'onde plane dans la région interstitiel, et les combinaisons linéaires de ces fonctions d'onde sont ensuite déterminées par la méthode variationnelle.

La méthode APW est basée sur l'approximations Muffin-tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin, selon cette approximations la cellule unitaire est divisée en deux types de régions :

- Des sphères appelles « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R.
- Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères, dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :
- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin »
- Des ondes planes pour la région interstitielle.

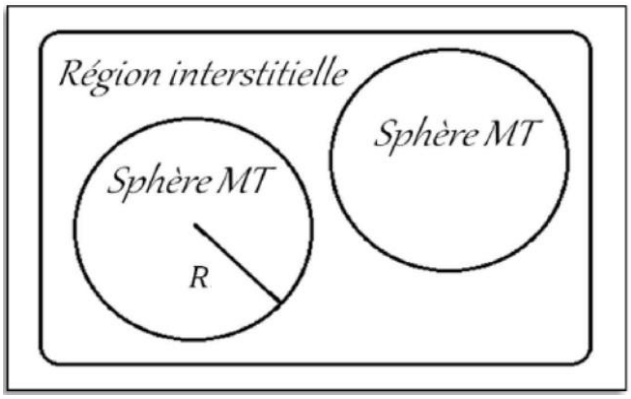


Figure 3.1 : Répartition de la maille unitaire en sphères Muffin-tin et régions interstitielles.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2} \sum_G C_{G e^{i(G+K)r}}} & r \in II \end{cases} \quad (3.33)$$

Ou A_{lm} et C_G sont les coefficients de développement, Ω est le volume d la maille unitaire, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, K est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible, G vecteur de l'espace réciproque, et $U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{\delta^2}{\delta r} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r U_l(r) = 0 \quad (3.34)$$

Ou E_l est l'énergie de linéarisation, et V(r) la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (3.34) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltolien qui disparait aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)\, r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (3.35)$$

Ou U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2. Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (3.35) et en l'intégrant par partie.

Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin, il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les A_{lm} ont été définies en termes des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles, Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\frac{1}{\Omega^2} U_l(r)} \sum_G C_G J_l(|K+g|R) Y^*_{lm}(K+G) \quad (3.36)$$

R est le rayon de la sphère, donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l, sachant que ces derniers sont vibrationnels dans la méthode APW. 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 présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait quelques coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(r)$ au dénominateur, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $U_l(r)$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées, c'est le problème de l'asymptote, le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenus par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportés à la méthode APW, notamment celles proposés par Koelling [23] et Andersen [24]. Ces modifications donnant naissance à la méthode LAPW.

3.5.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW est une approche d'expansion variationnelle qui résout les équations de la DFT en approchant les solutions sous la forme d'une combinaison linéaire finie de fonctions de base, ce qui distingue la méthode LAPW des autres est le choix de la base, la base LAPW est construite pour être particulièrement précise et efficace pour la solution du problème de structure électronique ab initio tout électronique, cette base est de type atomique et complètement générale (ondes planes) où la solution n'est pas de type atomique et peut varier considérablement d'une structure cristalline à l'autre.

La nature atomique de la base LAPW au voisinage des atomes conduit à une représentation efficace, tandis que la nature des ondes planes dans la région interstitielle permet des solutions très précises pour tout arrangement atomique : compact ou ouvert, haute symétrie ou basse, surfaces ou volume, l'un des avantages de la méthode LAPW par rapport aux méthodes basées sur le pseudo potentiel est que les électrons du cœur et du semi-cœur sont explicitement inclus dans les calculs, cela peut être particulièrement important à des pressions élevées, où les états du noyau externe peuvent changer considérablement, de plus tous les matériaux nécessitent à peu près le même effort de calcul, sans dépendre des profondeurs des pseudos potentiels.

Dans la méthode des ondes planes augmentés linéarisés les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-tin sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie, les fonctions sont définies comme dans la méthode APW mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm}[A_{lm}U_l(r) + B_{lm}U_l'(r)]Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}\sum_G C_{G}e^{i(G+K)r}} & r \in II \end{cases} \quad (3.37)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{dU_l}{dr}\right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r)\right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (3.38)$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) rU_l(r) = rU_l(r) \quad (3.39)$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l, ils sont de la même nature que A_{lm}.

Seulement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW, les fonctions LAPW sont des ondes planes, les fonctions LAPW sont plus appropriées dans les sphères que la fonction APW, en outre si E_l est légèrement différent de l'énergie de bande E, il est nécessaire d'utiliser une combinaison linéaire de U_l et U'_l pour produire une fonction radiale unique meilleure que la fonction APW. La méthode LAPW possède une grande flexibilité par rapport à la base de la méthode APW à l'intérieur de la sphère, la synthèse des fonctions de base LAPW consiste à : La détermination des fonctions radiales et leurs dérivées, la détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites, cette dernière permet la détermination des moments angulaires de coupure des ondes planes utilisées, la méthode LAPW fournit une base suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec énergies propres près de l'énergie de linéarisation, qui peut être gardé fixe.

3.5.4 Méthode APW+lo

Sjostedt et ces collaborateurs [25] ont présenté une manière différente de linéariser la méthode APW qui utilise un ensemble de base plutôt petit pour la convergence et ont affirmé que leur méthode « APW + lo » nouvellement développée donne des résultats numériquement identiques à la méthode LAPW conventionnelle. Il n'y a pas assez de flexibilité dans la liberté variationnelle pour trouver des solutions lorsqu'un ensemble de base APW indépendant de l'énergie est utilisé dans LAPW, c'est la raison pour laquelle la méthode LAPW nécessite un nombre accru de fonctions de base, cette difficulté a été ingénieusement contournée en utilisant un ensemble de base complémentaire constitué d'orbitales locales pour les nombres quantiques physiquement importants, les orbitales locales n'imposent aucune condition supplémentaire sur l'ensemble de base APW, et le nombre d'ondes planes dans l'interstitiel n'est donc pas affecté, ces nouvelles fonctions de base ont testé la flexibilité variationnelle d'un ensemble en exécutant les méthodes "APW + lo" et LAPW de manière auto cohérente.

L'introduction des orbitales locales dans la méthode APW présente plus d'avantage comparant à celle de LAPW+lo, en effet l'ensemble de base ne dépend plus de l'énergie, et la taille des fonctions reste identique à celles utilisées dans la méthode APW, Singh [26] 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 :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R \\ [A_{lm}U_l(r,E_l) + B_{lm}U_l'(r,E_l) + C_{lm}U_l(r,E_l)]\, Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \qquad (3.40)$$

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. Les états de valence d et f sont difficilement traités par la méthode LAPW, il est aussi difficile de traiter les états confinés dans des sphères muffin-tin de faibles rayons comparé aux autres sphères dans la cellule unitaire, dans tous ces cas la méthode LAPW nécessite l'utilisation d'un G_{max} supérieur à celui utilisé dans la méthode APW+lo, il serait donc judicieux de traiter ces états particuliers par la méthode APW+lo et les autres états par la méthode LAPW, d'où le mixage LAPW/APW+lo, ce choix permet d'obtenir des résultats avec une meilleure précision.

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 :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} u_l^{\alpha}(r,E_l) Y_{lm}(r) & r > R \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{(G+K)r} & r < R \end{cases} \qquad (3.41)$$

Et des orbitales locales différentes de celle de la méthode LAPW+lo définies précédemment dans l'équation (3.40)

3.5.5 Principe de la méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW assure 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 elle les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre $(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bandes de l'ordre $(E - E_l)^4$ malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul 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 en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En générale, si E_l est égale à zéro à la surface de la sphère sa dérivée sera différente de zéro, par conséquent le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves FP-LAPW) combine entre l'approche du potentiel complet (Full Potential FP) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie, les fonctions sont définies comme dans la méthode APW, mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm}[A_{lm}U_l(r) + B_{lm}U_l'(r)]Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}\sum_G C_{G e^{i(G+K)r}}} & r \in II \end{cases} \qquad (3.42)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

En général si U_l est nulle à la surface de la sphère, sa dérivée U_l' sera différente de zéro, par conséquent le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

3.6. Le Code Wien2k

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k, ce programme a été développé par Blaha et ses collaborateurs [27]. La méthode d'onde plane augmentée linéarisée (LAPW) s'est avérée être l'une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, un code LAPW à plein potentiel pour les solides cristallins a été développé sur une période de plus de vingt ans, une première version protégée par le droit d'auteur s'appelait WIEN a été publiée en 1990. Au cours des années suivantes, des versions considérablement améliorées et mises à jour du code WIEN original ont été développées, appelées WIEN93, WIEN95, et WIEN97, Maintenant, une nouvelle version WIEN2k est disponible basée sur un ensemble de base alternatif, cela permet une amélioration significative, notamment en termes de rapidité, d'universalité, de convivialité et de nouvelles fonctionnalités.

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le calcul se fait en trois étapes :

1.Initialisation : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case. Struct, ce dernier contient les paramètres du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie…etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF, ces éléments sont générés par une série de petits programmes :

NN : donne les distances entre les voisins les plus proches et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin-tin.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales …).

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

KGEN : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire la nouvelle densité.

3. Calcul des propriétés : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générés par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X

Dans le code WIEN2K le paramètre le plus important est le paramètre de coupure qui détermine le nombre des fonctions de base (la taille des matrices), la convergence des calculs est bien contrôlée par ce paramètre qui représente le produit entre le plus petit rayon des sphères atomiques R_{mt} dans la maille unitaire, et la grandeur du plus grand vecteur d'onde K noté K_{max}.

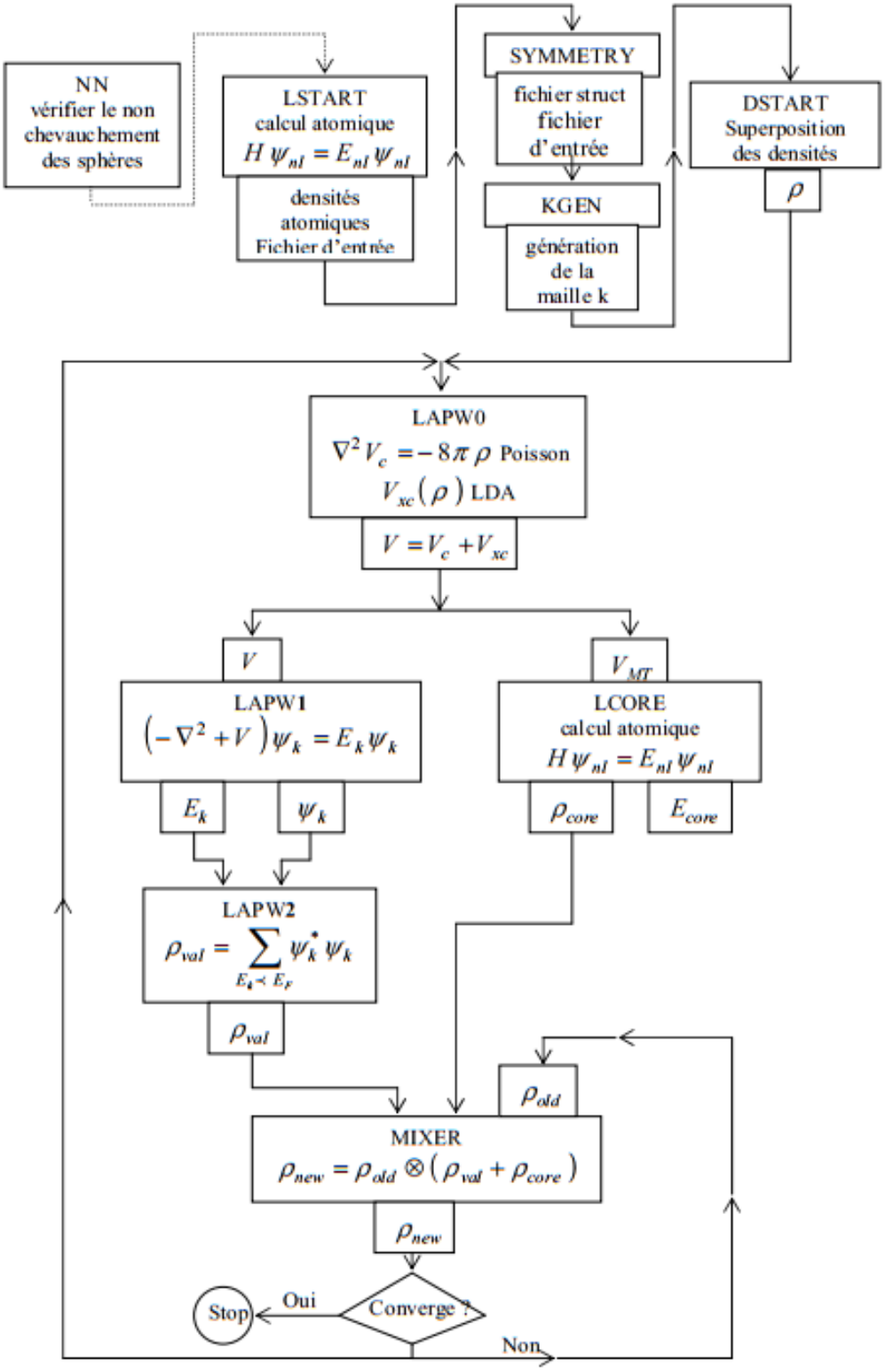


Figure 3.2 : Schéma du code WIEN2K [27].

WIEN2k possède les fonctionnalités suivantes qui sont nouvelles par rapport à WIEN97 :

- En raison du nouvel ensemble de base APW + lo, il est nettement plus rapide (jusqu'à un ordre de grandeur) des optimisations dans les parties les plus chronophages de LAPW1 et LAPW2 ont été réalisées.
- Diagonalisation itérative (pour les cas avec de grandes matrices et peu de valeurs propres)
- Outre-la parallélisassions des points k (y compris les clusters de postes de travail hétérogènes), une parallélisassions à grain fin basée sur MPI est également disponible.
- Une nouvelle interface utilisateur graphique basée sur le Web, w2web, a été développée il ne nécessite pas d'environnement X et donc WIEN2k peut être contrôlé depuis n'importe quel PC Windows.
- Prise en charge des calculs AFM et FSM
- Traçage de la fonction d'onde
- Détermination des représentations irréductibles
- Constantes élastiques (cas cubiques uniquement)
- Analyse topologique basée sur le concept "d'atomes dans des molécules" de Bader LDA+U, polarisation orbitale, champs magnétiques et électriques
- Fonctionnelles d'échange exact et hybrides à l'intérieur des sphères

3.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que la théorie de la fonctionnelle de la densité est l'une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière, malgré l'importance de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour trouver l'énergie d'échange et de corrélation, cette quantité reste imprécise, il faut donc aller au-delà de la DFT pour corriger cette quantité. La DFT s'est imposée au cours de la dernière décennie comme une méthode potentiellement capable d'obtenir des résultats très précis à faible coût, mais des approximations sont nécessaires pour mettre en œuvre la théorie, et une précision très variable en résulte, des études d'étalonnage sont donc nécessaires pour établir la précision probable dans une classe donnée de systèmes. Pour étudier les matériaux à l'échelle atomique, on part souvent d'un cristal idéal et on calcule sa structure électronique au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), cela permet un traitement quantique de la physique qui met en évidence des propriétés telles que la stabilité relative, la relaxation des atomes, les transitions de phase, le comportement électrique, mécanique, optique ou magnétique, etc. Pour la solution des équations de la DFT, plusieurs méthodes ont été développé, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées est l'une des méthodes les plus précises, elle est incorporée dans le code informatique WIEN2k qui est maintenant utilisé dans le monde entier pour résoudre les propriétés des cristaux à l'échelle atomique, et pour pouvoir explorer les différentes propriétés physiques de la matière.

Bibliographie

[1] E. Schrodinger, “Quantisierung als eigenwertproblem,” Annalen der physik, vol. 385, pp. 437–479, 1926

[2] J. Rydberg, “Note on the Spectral Lines of Hydrogen”, Phil. Mag. 29, 331 (1890).

[3] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” Annalen der Physik, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.

[4] D. R. Hartree, Proc. R. Soc. London A113, 621 (1928).

[5] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).

[6] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc.23, 542 (1927)

[7] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928)

[8] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 376 (1930).

[9] P. Honenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 867 (1964)

[10] W. Kohn et LJ Sham Phys. Rév. 140, A1133 (1965)

[11] L. Sham and W. Kohn, "One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas," Physical review, vol. 145, p. 561, 1966.

[12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” Phys. Rev. Lett., vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996

[13] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, “Improved adsorption energetics within density functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals,” Phys. Rev. B, vol. 59, pp. 7413–7421, Mar 1999.

[14] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces,” Phys. Rev. Lett., vol. 100, p. 136406, Apr 2008.

[15] A. D. Becke, “Density functional calculations of molecular bond energies,” The Journal of Chemical Physics, vol. 84, no. 8, pp. 4524–4529, 1986.

[16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," Physical Review B, vol. 46, p. 6671, 1992.

[17] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," Physical Review Letters, vol. 77, p. 3865, 1996

[18] E. H. Lieb and S. Oxford, "Improved lower bound on the indirect Coulomb energy," International journal of quantum chemistry, vol. 19, pp. 427-439, 1981.

[19] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces,” Phys. Rev. Lett., vol. 100, p. 136406, Apr 2008

[20] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," ed: American Institute of Physics, 2006.

[21] A. D. Becke and M. R. Roussel, “Exchange holes in inhomogeneous systems: Acoordinate-space model,” Phys. Rev. A, vol. 39, pp. 3761–3767, Apr 1989.

[22] J. C. Slater, “Wave functions in a periodic potential,” Phys. Rev., vol. 51, pp. 846–851, May 1937

[23] D. D. Koelling and G. O. Arbman, “Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper,” Journal of Physics F: Metal Physics, vol. 5, no. 11, p. 2041, 1975.

[24] O. K. Andersen, “Linear methods in band theory,” Phys. Rev. B, vol. 12, pp. 3060– 3083, Oct 1975.

[25] L. N. E. Sjosted and D. J. Singh, “An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method,” Solid State Communications, vol. 114, no. 1, pp. 15 – 20, 2000.

[26] D. J. Singh, “Adequacy of the local-spin-density approximation for gd,” Phys. Rev. B, vol. 44, pp. 7451–7454, Oct 1991.

[27] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen,D.Kvasnicand G. Luitz, Wien2k, an augmented Plane-wave+ local orbitals program for calculating crytal properties (Kalheinz Schwarz, Techn. UniversitatWienna, Austria) (2001).

Chapitre 4 :

Résultats et discussions

4.1. Introduction

En tant que type de matériau biomédical, le matériau semi-conducteur est largement utilisé en médecine clinique en raison de sa grande aptitude aux propriétés mécaniques et convient parfaitement à l'implantation dans le corps humain. Cependant, le développement des matériaux semi-conducteurs dans le domaine biomédical est limité par la corrosion des matériaux dans le corps humain, ces dernières années le tantale a attiré de plus en plus l'attention des spécialistes médicaux en raison de ses avantages uniques tels qu'une excellente résistance à la corrosion et une excellente biocompatibilité.

De nombreux types de matériaux, tels que l'acier inoxydable, le titane, et les alliage à base de cobalt, ont été largement utilisés en clinique et ont obtenu un certain effet thérapeutique, cependant l'environnement complexe du corps humain peut provoquer la corrosion des matériaux et entraîner la libération de substances toxiques, ce qui réduit considérablement la biocompatibilité des matériaux métalliques, de plus le module d'élasticité de certains matériaux métalliques est trop différent du tissu osseux humain, ce qui n'est pas propice à la croissance et au remodelage d'un nouvel os et conduit facilement à une fracture secondaire, ces conditions défavorables limitent l'application de matériaux métalliques en tant que matériaux biomédicaux. Le tantale, également un matériau métallique, attire de plus en plus de spécialistes médicaux et de chercheurs en matériaux avec ses avantages uniques.

C’est pour cette raison que nous avons déterminée et discuter les propriétés structurales, élastiques et électroniques des semi-conducteurs TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn, qui sont des alliages ternaires à base de tantale, ces matériaux ont été synthétisés par diffraction des rayons X sur poudre et par microscopie électronique à transmission (TEM). Les performances thermoélectriques de ces composés tels que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et thermique, le facteur de puissance thermoélectrique avec la concentration optimale du dopage sont également discutés en détail.

4.2. Détails de calcul

Nous avons utilisé les calculs du premier principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [1] avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [2] implémentée dans le code WIEN2K [3]. La méthode FP-LAPW est basée sur l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin, dans lequel le système est divisé en deux régions. La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques où la solution radiale de l'équation de Schrödinger est utilisée et la seconde décrit la région interstitielle restante basée sur l'expansion d'onde plane [4]. Le potentiel du gradient généralisé développé par Perdew-Burke-Ernzerhof pour les solides (GGA-PBEsol) [5] a été utilisé pour calculer les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn.

Afin d'améliorer les écarts des bandes d'énergie interdites des structures électroniques de nos composés, nous avons utilisé le potentiel de Becke-Johnson modifié (TB-mBJ) de Tran-Blaha car il est très précis pour déterminer les gaps d'énergie des semi-conducteurs [6]. D'autre part, nous avons déterminé les propriétés thermoélectriques par l'utilisation du code de BoltzTraP basé sur les expressions analytiques des bandes électroniques, qui sont montées dans le model semi-classique de Boltzmann [7].

Les rayons sphériques proposés sont 2,50 pour Ta et Sn, 2.00, 2.18 et 2,22 a.u pour le Co, Rh et Ir respectivement, qui sont choisis de telle sorte que les sphères muffin-tin ne chevauchent pas. Les fonctions d'onde de valence à l'intérieur des sphères sont étendues jusqu'à la limite lmax = 10. Les choix particuliers des rayons muffin-tin sont réalisés de telle sorte que la région interstitielle entre les différentes sphères soit aussi petite que possible pour assurer une convergence rapide. En effet, de petites valeurs de ces rayons impliquent une plus grande région interstitielle, et puisque cette région est traitée par des ondes planes donc le temps de calcul sera plus important. Nous avons effectué une multitude de tests de convergence sur une large gamme du système pour déterminer le paramètre $R_{MT} \times K_{max}$ qui s'avère être de 8. L'intégration de la zone de Brillouin a été réalisée en utilisant le maillage Monkhorst-Pack [8,9] de (15 × 15 × 15) k-points pour tous les composés. La convergence a été atteinte pour l'énergie totale dans 10^{-5} Ry. Enfin, pour obtenir des résultats plus précis pour les propriétés thermoélectriques de nos composés, le code BoltzTraP est utilisé avec une maille de (34 × 34 × 34) k points.

4.3. Partie Thermoélectrique

4.3.1. Propriétés structurales

Nous avons déterminé les propriétés structurales des composés TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn par l'optimisation de leurs énergies d'équilibres dans les structures cubiques de type LiAlSi avec un groupe d'espace F4$\bar{3}$m. Les paramètres structuraux de ces composés tels que les constantes de réseau d'équilibre (a), les modules de compressibilité (B) et ses dérivées de pression (B') ont été obtenus en ajustant les énergies totales en fonction des volumes d'équilibre avec l'équation d'état de Murnaghan [10], donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B\,V}{B'}\left[\frac{1}{B'-1}\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} + 1\right] \qquad (4.1)$$

E_0 : L'énergie d'équilibre.
V_0 : Le volume d'équilibre.
B : Le module de compression d'équilibre.
B' : La dérivée du module de compression par rapport à la pression à l'équilibre.

Les valeurs calculées des paramètres structurels avec d'autres données théoriques et expérimentales de R. Gautier et al [11] (qui ont prédit l'existence des 18 composés stables par la détermination de la distance d'énergie dans les systèmes ABX) sont énumérées dans le tableau 4.1

Tableau 4.1 : Paramètres de maille calculés (a) en (Å), B le module de compressibilité (en GPa) et ça dérivé B' de TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn.

Composé	***a* (Å)**	***B* (GPa)**	***B'***
Nos calculs avec GGA-PBEsol			
TaCoSn	5.901	185.00	4.64
TaIrSn	6.182	202.82	4.61
TaRhSn	6.137	182.69	4.76
Autres calculs			
TaCoSn	5.975[b]		
TaIrSn	6.175[a], 6.233 [b]		
TaRhSn	6.201[b]		

[a] Valeurs Expérimentales [11].
[b] **V**aleurs Théoriques HSE06 [11].

En raison de la performance du potentiel GGA-PBEsol pour l'optimisation des propriétés structurales, les constantes du réseau de TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn sont en bon accord avec les calculs expérimentaux et théoriques de Gautier et al. [11], et avec la fonction hybride de Heyd, Scuseria, et Ernzerhof (HSE06) [12, 13].

4.3.2. Propriétés élastiques

Les constants élastiques sont définis par le développement de Taylor de l'énergie totale d'un système soumis à une contrainte, exprimée par la relation suivante [14] :

$$U(V,\varepsilon) = U(V_0,0) + V_0\left[\sum_i \tau_i\varepsilon_i\xi_i + \frac{1}{2}\sum_{ij} C_{ij}\varepsilon_i\xi_i\varepsilon_j\xi_j\right] \quad (4.2)$$

$U(V_0,0)$: L'énergie du système sans contrainte.
V_0: Le volume d'équilibre.
τ_i : Elément du tenseur de contrainte.
ξ_i: Un facteur qui est pris en compte par l'indice de Voigt.

Nous avons adopté l'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH) couramment utilisée [15], dans laquelle le module de masse B et le module de cisaillement G sont définis comme suit :

$$B_{Voigt} = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (4.3)$$

$$B_{Reuss} = (3S_{11} + 6S_{12})^{-1} \quad (4.4)$$

$$B_{Hill} = \frac{1}{2}\left(B_{Voigt} + B_{Reuss}\right) \quad (4.5)$$

$$G_{Voigt} = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (4.6)$$

$$G_{Reuss} = 5(4S_{11} - 4S_{12} + 4S_{44})^{-1} \quad (4.7)$$

$$G_{Hill} = \frac{1}{2}\left(G_{Voigt} + G_{Reuss}\right) \quad (4.8)$$

Ou $S = C^{-1}$

Ces paramètres et les constants élastiques sont résumés dans le tableau 2. Dans un cristal cubique la stabilité mécanique est obtenue lorsque les conditions suivantes sur les constantes élastiques (C_{11}, C_{12} et C_{44}) sont remplies [16].

$$C_{11} - C_{12} > 0,$$

$$C_{11} > 0\ ,$$

$$C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{12} < B < C_{11} \quad (4.9)$$

Tableau 4.2 : Constantes (C_{11}, C_{12}, C_{44}) (en GPa), le module de cisaillement (G_V, G_R and G_H) (en GPa), (B/G) ratio, le module de Young (E) (en GPa), coefficient de Poisson (ν) et le pourcentage d'anisotropie (A_G) pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn avec la GGA-PBEsol.

Composés	**Constantes**										
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G_V	G_R	G_H	E	ν	B/G	A_G (%)
TaCoSn	336.77	109.11	106.87	185.00	109.65	109.55	109.60	274.58	0.25	1.68	0.04
TaIrSn	293.13	157.66	110.85	202.82	93.60	88.35	90.97	195.54	0.30	2.22	2.28
TaRhSn	270.57	138.75	80.76	182.69	74.82	74.08	74.45	196.64	0.32	2.45	0.50

Les trois constantes élastiques indépendantes (C_{11}, C_{12} et C_{44}) sont positifs, $C_{11} > C_{12}$, et le module de compressibilité obéit aux conditions de la stabilité mécanique. Par conséquent, les critères de stabilité de l'équation (4.9) sont complètement vérifiés, et les composés TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn sont stables dans la phase de type LiAlSi cubique. Nous pouvons également définir le rapport B/G proposé par Pugh [17], qui est un indice de ductilité et de fragilité d'un matériau, un matériau est fragile lorsque le rapport est plus petit ou égal à 1,75. Les rapports B/G calculés sont respectivement de 1,68 pour TaCoSn qui est à la limite de la fragilité et 2.22 et 2.45 pour le TaIrSn et TaRhSn ce qui indique que ces deux composés sont ductiles. Nous avons remarqué que la ductilité diminue de TaRhSn a TaIrSn a TaCoSn. Un autre facteur pris en considération est le module de Young E, donné par l'expression :

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (4.10)$$

Ce facteur est déterminé comme étant la relation linéaire entre la contrainte et la résistance du matériau, le matériau est d'autant plus rigide et sa nature covalente augmente si le module de Young est plus élevé.

Le coefficient de Poisson (ν), est un paramètre supplémentaire qui décrit l'isotropie du matériau est donnée par la relation

$$\nu = (3B - 2G)/2(3B + G) \qquad (4.11)$$

La valeur du coefficient de Poisson qui peut être obtenue dans le cas d'un matériau parfaitement isotrope est proche de la valeur de Cauchy de 0,25, représentant ainsi un matériau ayant un caractère ionique. Les valeurs prédites du coefficient de Poisson sont respectivement de 0,25, 0,30 et 0,32 pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn, qui sont proches de la valeur de 0,25, ce qui signifie que nos matériaux sont isotropes avec des liaisons ioniques.

Un facteur important est le pourcentage d'anisotropie [18], dont le module est A_G qui mesure l'anisotropie d'un matériau, défini comme :

$$A_G = (G_{Voigt} - G_{Reuss})/(G_{Voigt} + G_{Reuss}) \qquad (4.12)$$

Le matériau montre une isotropie élastique lorsque le A_G est proche de 0% ($G_{Voigt} \approx G_{Reuss}$), alors qu'une valeur de 100% correspond à la plus grande anisotropie. On voit clairement que les facteurs calculés d'anisotropie présentés dans le tableau 2 sont proches de 0%, ce qui confirme la nature isotrope de nos composés.

4.3.3. Propriétés électronique

Les configurations électroniques utilisées pour les composés TaXSn (X = Co, Ir, Rh) sont [Xe] $4f^{14}$ $5d^3$ $6s^2$ pour Ta, [Ar] $3d^7$ $4s^2$ pour le Co, [Xe] 4f14 $5d^7$ $6s^2$ pour Ir, [Kr] $4d^8$ $5s^1$ pour Rh et [Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^2$ pour le Sn.

4.3.3.1. Densité d'états électronique

Les densités d'états totales et partielles (DOS) des matériaux TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn sont représentées sur la figure 4.1. Ce graphique montre les écarts de la bande interdite et l'existence de plusieurs pics distincts pour chaque composé. Les pics tranchants situés au bas des bandes de valence (VB) dans la plage de -9,58 à -7,16 eV pour TaCoSn, de -9,71 à -7,51 eV pour TaIrSn et de -9,45 à -7,28 eV pour TaRhSn, proviennent principalement des états 4s Sn. D'autre part il ressort clairement de la figure que la contribution maximale à la bande de valence (VB) est liée aux états 3d, 5d et 4d des atomes Co, Ir et Rh respectivement, tandis que la zone des bandes de conduction est principalement dominée par les états 5d de l'atome Ta avec une faible contribution des états 5d, 4d et 3d pour Rh, Ir et Co respectivement.

Le comportement de la densité des états près du niveau de Fermi peut facilement déterminer les performances thermoélectriques des matériaux. Les valeurs très larges des densités d'état de ses composés TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn proches du niveau de Fermi jouent un rôle important dans sa haute conductivité électrique.

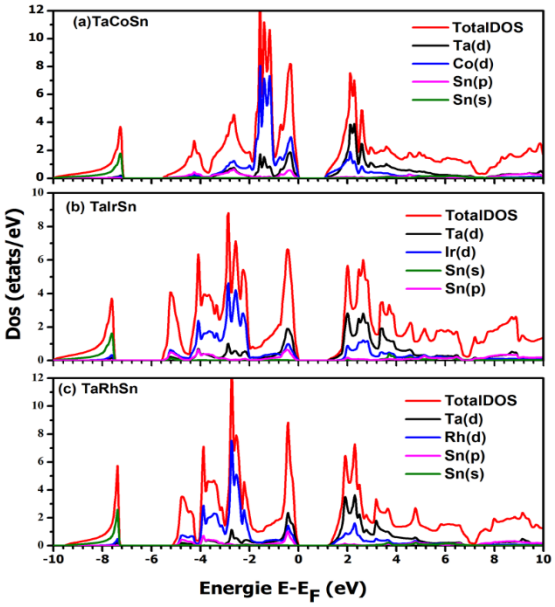


Figure 4.1 : Les densités d'état totales et partielles avec le potentiel TB-mBJ pour **(a)** TaCoSn, **(b)** TaIrSn et **(c)** TaRhSn.

4.3.3.2. Structure de bandes

Les structures de bande calculées de TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont illustrées dans la figure 4.2. Les gaps d'énergie calculés à des points de haute symétrie avec d'autres données théoriques [11] sont résumés dans le tableau 3. Nos résultats montrent que tous ces composés possèdent des gaps indirects et par conséquent, ils sont des semi-conducteurs avec des gaps indirects faibles de 1,08 eV, 1,146 eV aux points L-X pour TaCoSn et TaIrSn respectivement, et 1,145 eV aux points Γ-X pour TaRhSn. Ces résultats nous amènent à confirmer que l'utilisation du potentiel TB-mBJ par rapport à l'approche GGA-PBEsol améliore les valeurs calculées des écarts de la bande interdite des semi-conducteurs TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn. On peut également voir que les structures de bande ont forme plate près du niveau de Fermi entre les points Γ-L. Ces bandes plates dans la bande de Valence résulte de la variation rapide du DOS ce qui implique une masse effective d'électrons très dense et augmente ainsi de façon constitutive le facteur thermoélectrique et par conséquent les propriétés thermoélectriques.

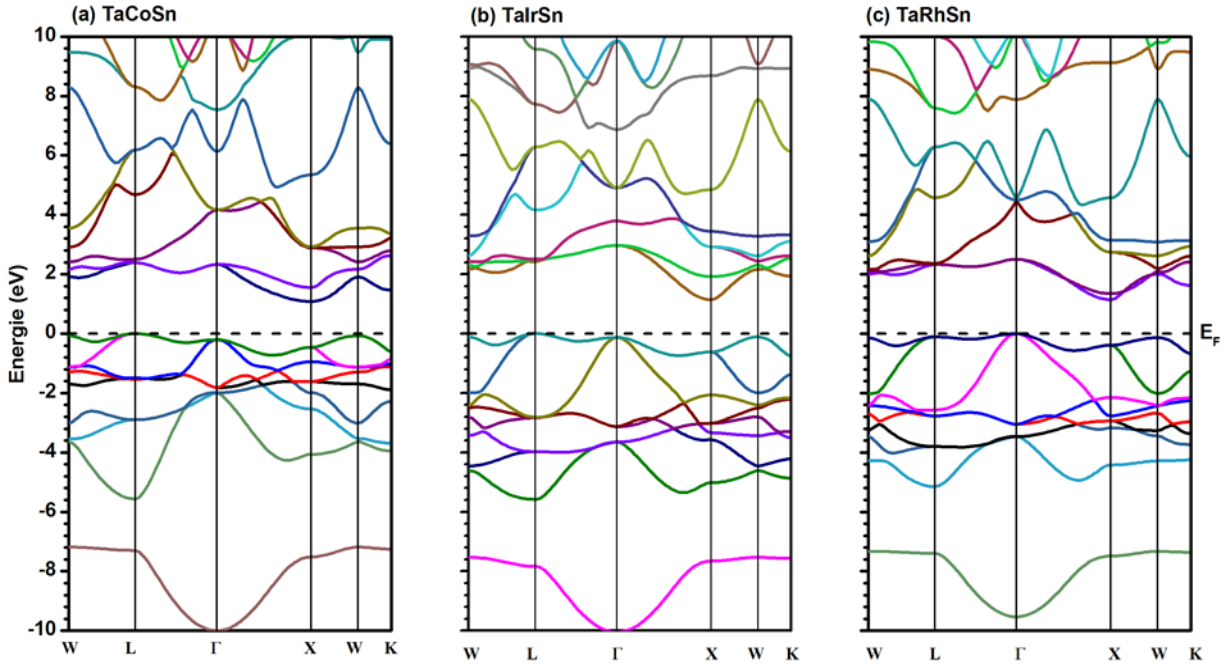


Figure 4.2 : Structures de bande avec le potentiel TB-mBJ pour **(a)** TaCoSn, **(b)** TaIrSn et **(c)** TaRhSn.

Tableau 4.3 : Gaps d'énergie en (eV) aux points de haute symétrie pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn.

Composés	**Type du gap**	**Points de Symétrie**	**Gap (eV)**		
			GGA-PBEsol	**TB-mBJ**	**Autres calculs**
TaCoSn		$L \rightarrow L$ $X \rightarrow X$ $W \rightarrow W$ $\Gamma \rightarrow \Gamma$ $K \rightarrow K$		2.398 1.540 1.985 2.5938 2.067	1.63[a]
	Gap indirect	$L \rightarrow X$	1.07	1.08	1.37[a]
TaIrSn		$L \rightarrow L$ $X \rightarrow X$ $W \rightarrow W$ $\Gamma \rightarrow \Gamma$ $K \rightarrow K$		2.427 1.762 2.267 3.095 2.688	2.26[a]
	Gap indirect	$L \rightarrow X$ $\Gamma \rightarrow X$	0.961	1.146 1.271	1.55[a]
TaRhSn		$L \rightarrow L$ $X \rightarrow X$ $W \rightarrow W$ $\Gamma \rightarrow \Gamma$ $K \rightarrow K$		2.439 1.534 2.138 2.503 2.309	1.76[a]
	Gap indirect	$\Gamma \rightarrow X$ $\Gamma \rightarrow L$	1.091	1.145 2.335	1.109[b],1.40[a]

[a] **V**aleurs Théoriques HSE06 [11]

[b] **V**aleurs Théoriques GGA-WC [19]

4.3.4. Propriétés thermoélectriques

Les structures de bande calculées des trois semi-conducteurs montrent l'existence de bandes plates, ce qui révèle de bonnes propriétés de transport électriques. Par conséquent, nous avons étendu nos calculs afin d'explorer les propriétés thermoélectriques de nos matériaux. La figures 4.3 illustrent les propriétés thermoélectriques calculées de TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn en fonction du potentiel chimique (μ) dans la plage de -2,5 eV à 2,5 eV à différentes températures de 300, 600 et 900 K. Le composé pur est considéré pour Zéro potentiel chimique (μ = 0 eV) fixé au milieu de l'intervalle de bande interdite. La valeur positive de μ représente le dopage de type n, tandis que la négative μ décrit le dopage de type p.

4.3.4.1. Coefficient de Seebeck

Entre deux conducteurs ou semi-conducteurs dissemblables en contact avec des températures différentes, un effet Seebeck se produit et une différence de potentiel est créée entre les deux matériaux, conduisant au déplacement d'électrons libres de la région à haute température vers la région à température inférieure. La force thermo électromotrice entre ces deux matériaux dépend de la nature chimique des composés ainsi que de la différence de température entre deux jonctions. Pour un meilleur dispositif thermoélectrique, un coefficient de Seebeck élevé est nécessaire.

Les coefficients de Seebeck à des températures de 300, 600 et 900 K en fonction des potentiels chimiques (μ) sont représentés sur les figures 3 a b et c pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn respectivement. Il est clair que pour μ = 0 pour les composés purs, les valeurs maximales des coefficients de Seebeck S sont respectivement 600, 1120 et 617 μVK^{-1} pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn. Les valeurs importantes et positives de S signifient que ces composés sont de type p. Les coefficients de Seebeck sont positifs en raison des bandes plates de valence le long de la direction Γ-L, comme le montrent les structures de bandes des composés. Les pics sont obtenus entre -0,8 et 0,6 de potentiels chimiques (μ), alors qu'en dehors de cette plage, les courbes tendent rapidement vers zéro. Nous pouvons voir que les valeurs maximales des coefficients de Seebeck se trouvent à 300 K pour tous les matériaux, qui ont approximativement le même comportement.

Les coefficients de Seebeck dans la région de type p ont les valeurs maximales de 1820, 1930 et 1940 $\mu V\ K^{-1}$ à température ambiante pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn, respectivement, ce qui signifie que ces matériaux ont de bonnes performances thermoélectriques. En outre, la valeur maximale de S diminue lorsque la température augmente pour tous les composés. Pour la région de type n, les valeurs maximales de S sont observées à -1720, -1800 et -1840 $\mu V\ K^{-1}$ pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn, respectivement, qui sont inférieures à celles du type p. Par conséquent, les matériaux TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn fournissent de meilleures performances thermoélectriques avec le dopage de type p.

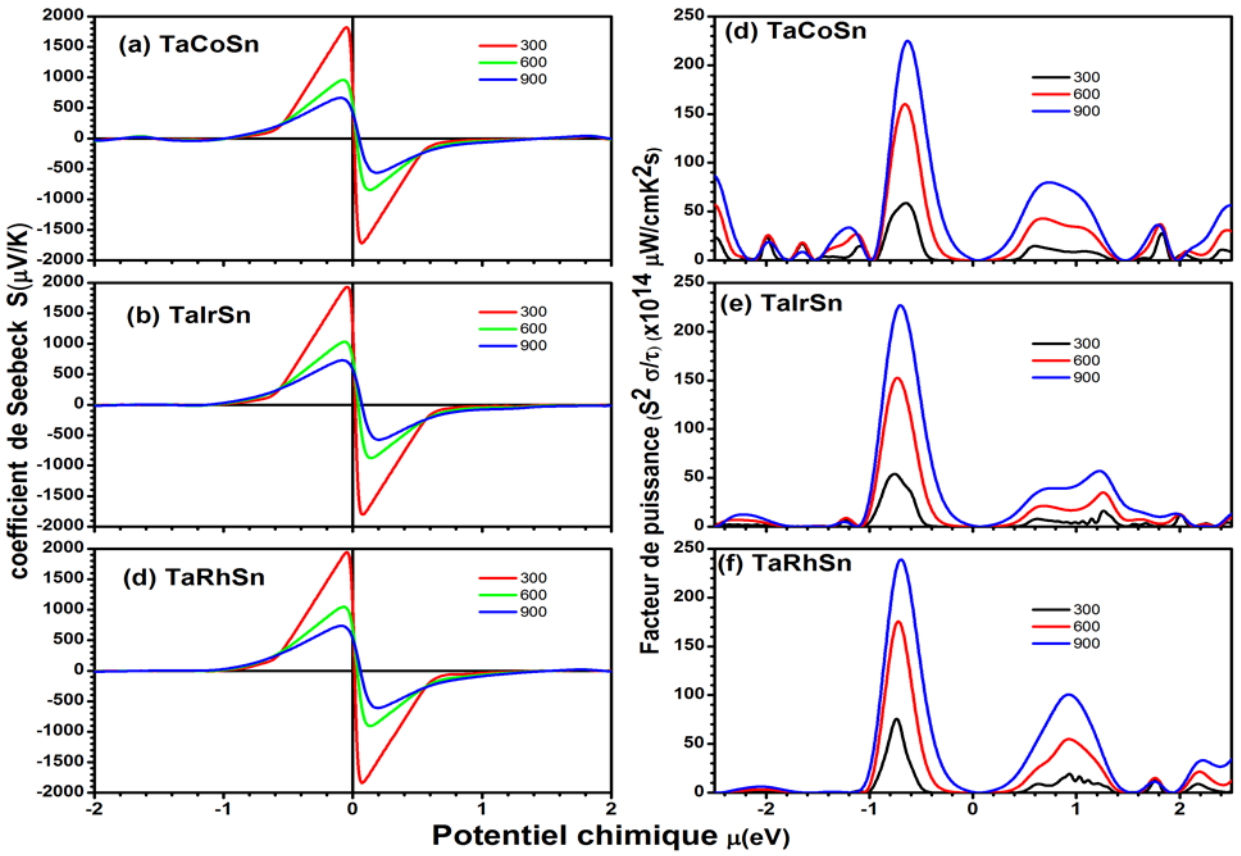


Figure 4.3: coefficient de Seebeck S (μV/K) et le facteur de puissance en fonction du potentiel chimique μ aux températures de 300, 600, et 900 K pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn.

4.3.4.2. Conductivité électrique

En raison de la force thermo électromotrice dans un composé thermoélectrique, la mobilité des porteurs de charge libres produit une conductivité électrique, et donc un meilleur matériau thermoélectrique doit avoir une conductivité électrique élevée qui réduit la chaleur par effet Joule [20]. Les figues 4.4 (a) (b) et (c) respectivement pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn, montrent les représentations graphiques de la conductivité électrique (σ/τ) $10^{20}\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$ (où τ est le temps de relaxation en seconde) en fonction du potentiel chimique (μ) à des températures différentes de 300, 600 et 900 K. Tous les matériaux présentent approximativement le même comportement aux températures données et σ/τ croît avec μ de la même manière pour toutes les valeurs de températures. L'augmentation de la concentration des porteurs induit l'augmentation de μ, conduisant à une conductivité élevée, la conductivité électrique a une valeur plus importante pour μ négatif que positive, ce qui signifie que les composés dopés de type p ont des conductivités plus élevées que les composés dopés de type n. Des figures 4.5 (a) (b) et (c) et entre -0,52 et 0,54 μ pour TaCoSn, -0,53 à 0,60 μ pour TaIrSn et -0,55 à 0,61 μ pour TaRhSn, les conductivités électriques sont nulles pour les matériaux dopés de types p et n, au-delà de ces points, la conductivité électrique augmente et les composés TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn fournissent les meilleures propriétés thermoélectriques. En outre, les valeurs maximales calculées des conductivités électriques à -0.95 μ

sont de 3.69 x $10^{20}\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$ à -1,07 μ est 3,96 x $10^{20}\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$ et à -1,02 μ de 3.71 x $10^{20}\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$ avec le dopage positif pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn, respectivement.

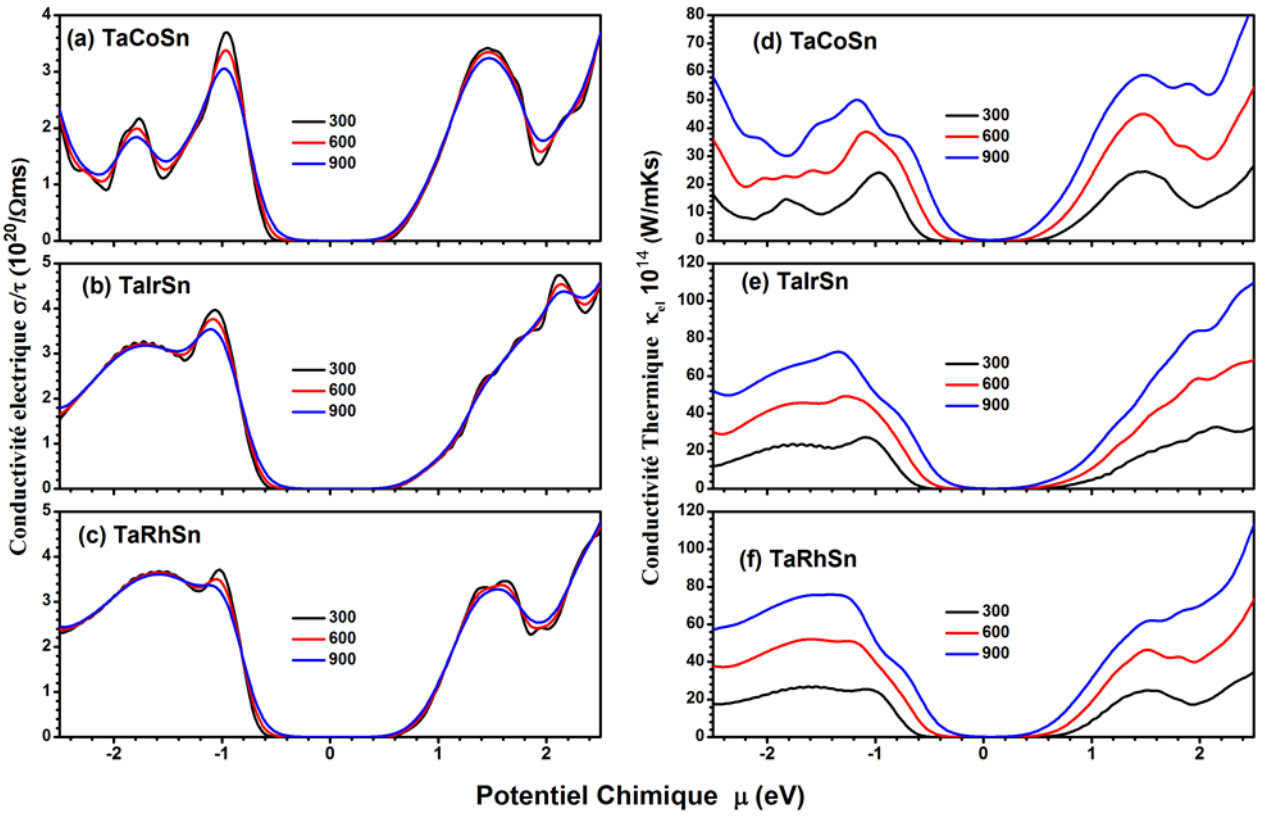


Figure 4.4 : Conductivité électrique σ/τ (10^{20} /Ω m s) pour **(a)** TaCoSn, **(b)** TaIrSn et **(c)** TaRhSn, et la conductivité thermique K_{el}/τ (10^{14} W/mK s) pour **(d)** TaCoSn, **(e)** TaIrSn and **(f)** TaRhSn aux températures de 300, 600 and 800 K.

4.3.4.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique signifie que le matériau thermoélectrique conduit la chaleur, une faible conductivité thermique est nécessaire pour obtenir un bon matériau pour une technologie thermoélectrique. Les figues 4.4 (d) (e) et (f) représentent les conductivités thermiques électroniques (K_{el}/τ) 10^{14} W $K^{-1}m^{-1}s^{-1}$ de TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn, respectivement, aux températures 300, 600 et 900 K en fonction des potentiels chimiques μ. Ces figures indiquent également que K_{el}/τ augmente avec μ pour toutes les températures. D'autre part, les conductivités thermiques sont nulles entre -0,55 et 0,60 eV pour TaCoSn, -0,60 à 0,75 eV pour TaIrSn et -0,60 à 0,75 eV pour TaRhSn pour toutes les températures. Dans ces régions, nos matériaux fournissent des dispositifs thermoélectriques avec de très bonnes performances. En dehors de ces gammes du potentiel chimique, une augmentation considérable est observée dans les conductivités thermiques électroniques de ces composés.

De plus, pour le dopage de type n, les valeurs des conductivités thermiques se révèlent plus importantes que celles du dopage de type p, cela signifie que les valeurs inférieures des conductivités thermiques sont liées aux composés dopés par les trous, à la température 300K, les

valeurs crêtes obtenus du type p sont $24.16x10^{14}$, $27.41x10^{14}$ et $25.51x10^{14}$ W $K^{-1}m^{-1}s^{-1}$ pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn, respectivement.

4.3.4.4. Figure de mérite

La figure de mérite (ZT) reflète les performances d'un matériau thermoélectrique, qui est liée au coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique par la relation suivante :

$$ZT = \sigma S^2 T/\kappa \qquad (4.13)$$

S : Le coefficient de Seebeck.
σ : La conductivité électrique,
T : La température.
κ : La conductivité thermique.

Les matériaux sont considérés comme de bons éléments pour les dispositifs thermoélectriques si leur *ZT* est supérieure ou égale à l'unité [21, 22]. Les *ZT* en fonction du potentiel chimique à différentes températures de 300, 600 et 900 K pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn sont illustrés dans les figures 5 (a) (b) et (c), respectivement. On peut noter que les *ZT* de tous ces matériaux ont le même comportement, car à température ambiante leurs valeurs sont très proches de l'unité, ce qui révèle que les matériaux TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn sont des candidats prometteurs pour des applications thermoélectriques.

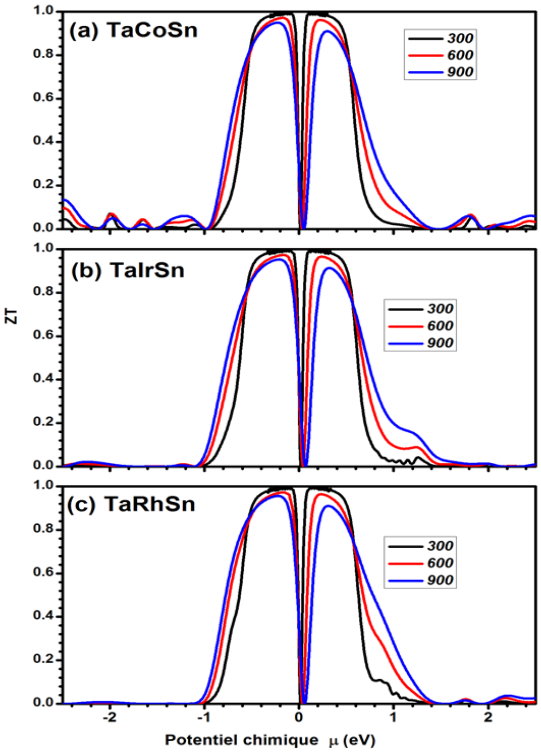


Figure 4.5 : Figure de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique (μ) aux températures de 300, 600 et 900 K pour (**a**) TaCoSn, (**b**) TaIrSn et (**c**) TaRhSn.

Le facteur de mérite augmente fortement lorsque le potentiel chimique tend à 0 μ et la valeur du pic est observée entre -0,30 et 0,16 eV pour TaCoSn, de -0,15 à 0,15 eV pour TaIrSn et de -0,17 à 0,15 eV pour TaRhSn. En effet, dans ces gammes la conductivité thermique est presque nulle et le coefficient de Seebeck atteint la valeur maximale. Enfin, *ZT* est nul lorsque le potentiel chimique dépasse 1,50 eV dans la région de type p pour tous les matériaux, car dans cette région la conductivité électrique est nulle au-delà de cette valeur.

4.3.4.5. Facteur de puissance thermique et dopage optimal

Les performances thermoélectriques d'un matériau sont évaluées par son facteur de puissance thermoélectrique défini par rapport au temps de relaxation comme $(S^2\sigma/\tau)$ *en* 10^{14}μW cm^{-1} K^{-2} s^{-1}. Ce facteur doit avoir des valeurs importantes pour améliorer les propriétés de transport électrique afin d'obtenir d'excellents matériaux thermoélectriques. Comme nous l'avons vu, le coefficient de Seebeck S est élevé pour les valeurs négatives de μ, ce qui implique que le dopage de type p fournira un meilleur comportement thermoélectrique comparé au dopage de type n pour ces composés. Ce résultat nous amène à étudier le dopage de ces matériaux afin de déterminer le niveau optimal avec lequel les facteurs de puissance thermoélectrique sont au maximum pour les matériaux TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn. Afin de déterminer le niveau de dopage optimal, nous avons calculé le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique en fonction de différentes concentrations de dopage dans la plage de 10^{19} à 2.41×10^{22} cm^{-3} pour les niveaux de dopage de type n et p avec un pas de dopage de 0.1×10^{19} cm^{-3}.

Tableau 4.4 : Facteur de puissance thermoélectrique $S^2\sigma/\tau$ (10^{14}μW/cm K^2 s) et niveau optimal de dopage correspondant (porteur/unit. Cell.) pour le type de dopage p et n aux températures de 300, 600 et 900 K pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn.

	Température	**Dopage de type P**		**Dopage de type N**	
		Niveau de dopage	**Facteur de puissance**	**Niveau de dopage**	**Facteur de puissance**
TaCoSn	300 600 900	0.149519 0.221453 0.252282	058.69 160.13 224.78	0.0210663 0.0621714 0.1186909	14.78 42.97 79.89
TaIrSn	300 600 900	0.2192254 0.2133164 0.2251345	053.95 152.57 226.78	0.278315 0.337406 0.325588	16.21 34.90 56.94
TaRhSn	300 600 900	0.2259361 0.2432713 0.2663850	075.76 175.60 238.92	0.13348144 0.14503827 0.16815194	19.31 55.01 100.57

Le niveau optimal du dopage est déterminé au point où le facteur de puissance thermoélectrique a une valeur crête maximale. Ce facteur ($S^2\sigma/\tau$) est calculé et tracé pour le dopage de type n et p. Les variations des facteurs de puissance thermoélectrique en fonction des concentrations des porteurs aux températures 300, 600 et 900 K sont données dans la figure 4.6 pour le dopage de type p et de type n. Le tableau 4 résume les facteurs maximums calculés avec les niveaux de dopage optimaux correspondants pour les matériaux TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn. De la figure 4.6 et le tableau 4.4, il est clair que les valeurs de pic de ces facteurs sont plus importantes pour le dopage de type p comparé au dopage de type n. Ceci est probablement dû à la grande densité d'états au maximum de la bande de valence où la conductivité électrique a une valeur élevée, contrairement à la bande de conduction ou la densité d'états est inférieure.

De plus, on peut voir que la puissance thermoélectrique augmente avec l'augmentation de la température et parmi les trois composés, le TaRhSn a un facteur de puissance le plus élevé. En outre, on peut dire que le dopage perforé (dopage p) donne des valeurs les plus élevées de 53.95x 10^{14}µW cm^{-1} K^{-2} s^{-1} à 300 K pour le TaIrSn, jusqu'à 238.92x 10^{14}µW cm^{-1} K^{-2} s^{-1} à 900 K pour le TaRhSn.

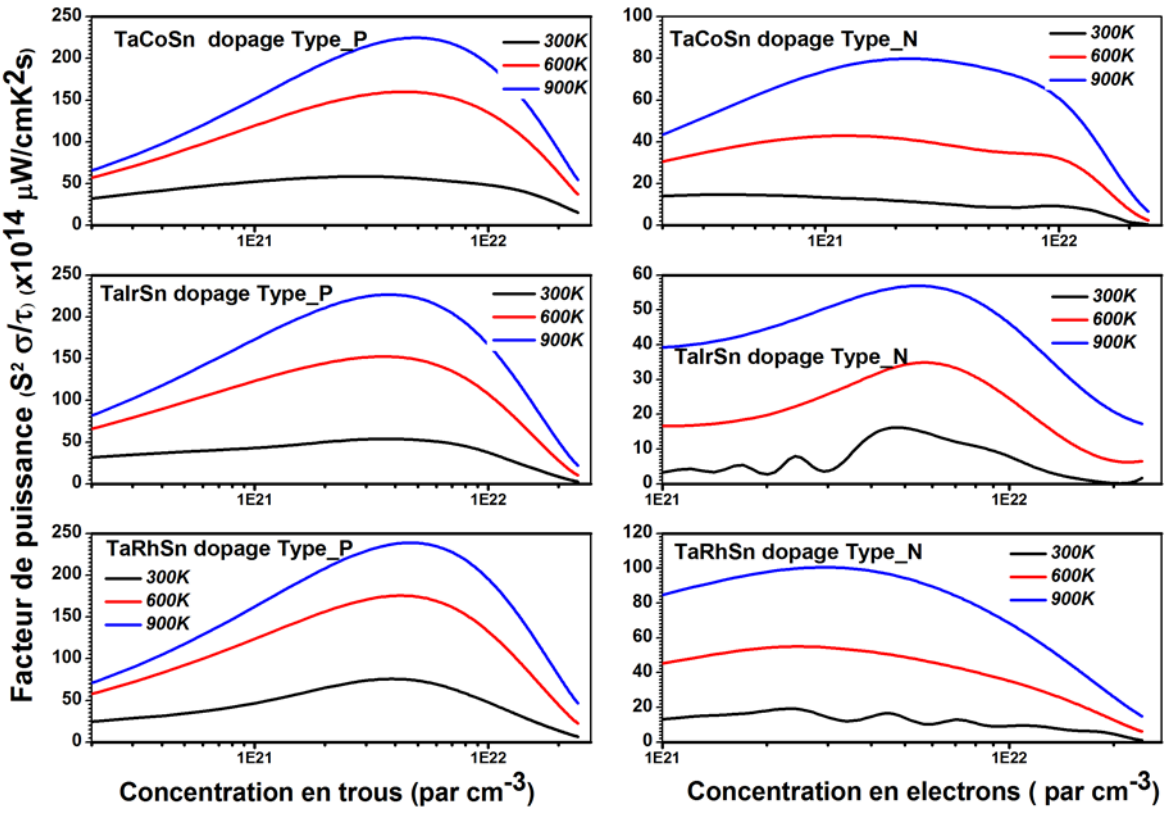


Figure 4.6 : Variations du facteur de puissance thermoélectrique $S^2\sigma/\tau$ (10^{14}µW/cm K^2 s) en fonction de la concentration porteurs (carrier/unit. Cell.) aux températures de 300, 600 et 900 K pour TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn pour le dopage de type p et de type n.

4.3.5. Comsol – Simulation d'un générateur thermoélectrique

Dans divers domaines de l'ingénierie, de la fabrication, et de la recherche scientifique, les ingénieurs et les scientifiques modélisent des conceptions, des dispositifs, et des processus à l'aide du programme COMSOL Multiphysics®. Une plateforme de simulation appelée COMSOL Multiphysics® offre des capacités de modélisation multi physiques. C'est un logiciel d'ingénierie d'aide informatique universel basé sur l'analyse par éléments finis, qui dispose d'un large éventail de fonctions d'analyse et de solution. Ce logiciel comprend un module de transfert de chaleur, un module électromagnétique, un module acoustique, un module de sciences de la terre, un module de génie chimique et un module de mécaniques structurelles. Il dispose également de nombreuses fonctions de pré et post-traitement, qui offrent un environnement de travail convivial pour résoudre à la fois des problèmes scientifiques complexes et des problèmes d'ingénierie à grande échelle. En raison de ces avantages, il est considéré comme un logiciel de première classe pour n'importe quel domaine multi physiques. Dans cette partie, le logiciel COMSOL Multiphysics® est utilisé pour effectuer des simulations et des analyses 3D du dispositif thermoélectrique, le module thermoélectrique est utilisé pour modéliser l'effet Seebeck et de calculer le courant électrique et la tension. L'organigramme de la méthode de simulation pour notre module thermoélectrique est représenté sur la figure suivante :

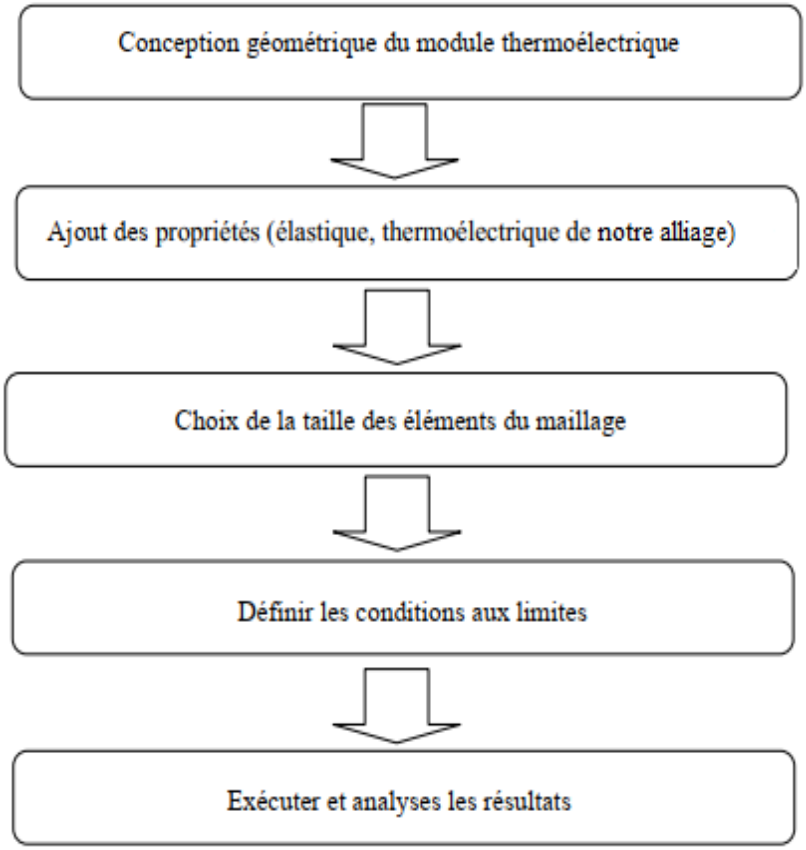


Figure 4.7 : Organigramme de la méthode de simulation du module thermoélectrique.

4.3.5.1. Analyses par la méthode des éléments finis

L'analyse par éléments finis est l'utilisation de calculs, de modèles et de simulations pour prédire et comprendre comment un objet pourrait se comporter dans diverses conditions physiques. Les ingénieurs utilisent la méthode des éléments finis pour trouver des vulnérabilités dans leurs prototypes de conception.

La méthode des éléments finis est une technique numérique qui découpe la structure d'un objet en plusieurs morceaux, ou éléments, puis reconnecte les éléments en des points appelés nœuds. Elle crée un ensemble d'équations algébriques que les ingénieurs, développeurs, et autres concepteurs peuvent utiliser pour effectuer une analyse par éléments finis.

Fréquemment, les expériences physiques d'un produit telles que son comportement structurel ou fluide et son transport thermique sont décrites à l'aide d'équations aux dérivées partielles, l'analyse par éléments finis est apparue comme un moyen pour les ordinateurs de résoudre ces équations aux dérivées partielles linéaires et non linéaires. Cependant, il est important de noter que la méthode des éléments finis ne fournit qu'une solution approximative, c'est une approche numérique pour trouver les résultats réels des équations aux dérivées partielles.

L'analyse par éléments finis est basée sur des principes qui incluent les conditions aux limites, telles que les forces et les pressions, ainsi que trois équations gouvernantes :

- Équations d'équilibre, qui déterminent quand les forces ou influences opposées sont équilibrées.
- Relations déformation-déplacement, qui mesurent la déformation subie par la conception sous des impacts externes donnés.
- Les équations constitutives, qui sont des relations entre deux grandeurs physiques, spécifiques au métal ou à la substance donnée, qui prédisent la réponse du matériau aux stimuli externes.

L'analyse par éléments finis permet de simuler en toute sécurité des conditions de charge et des modes de défaillance potentiellement dangereux ou destructeurs, permettant aux ingénieurs de découvrir la réponse physique d'un système à n'importe quel endroit. Les autres avantages incluent :

- Précision accrue grâce à l'analyse de toute contrainte physique susceptible d'affecter la conception.
- Conception améliorée car les développeurs peuvent observer comment les contraintes au sein d'un élément affecteront les matériaux d'un autre élément connecté.
- Tests antérieurs dans le processus de développement. Le prototypage virtuel permet au concepteur de modéliser diverses conceptions et matériaux en quelques heures, plutôt qu'en quelques jours ou semaines pour produire des prototypes concrets.

- Augmentation de la productivité et des revenus car le logiciel FEA permet aux développeurs de produire des produits de meilleure qualité dans un cycle de conception plus court tout en utilisant moins de matériel.
- Meilleure compréhension des paramètres de conception critiques grâce à la possibilité de modéliser à la fois l'intérieur et l'extérieur de la conception. Cela permet aux concepteurs de déterminer comment les facteurs critiques affectent la structure dans son ensemble, ainsi que pourquoi et où les défaillances peuvent se produire.
- Utilisation optimisée des modèles car un modèle commun peut être utilisé pour tester plusieurs modes de défaillance ou événements physiques
- Temps de calcul rapides et coûts d'investissement relativement faibles.
- Accès aux résultats expérimentaux existants, qui peuvent être extraits des analyses paramétriques de modèles déjà validés et appliqués au nouveau modèle.

Les générateurs thermoélectriques (TEG) sont l'un des convertisseurs d'énergie thermique à l'état solide les plus prometteurs. Ces modules, tout en fonctionnant entre deux réservoirs thermiques, convertissent directement l'énergie thermique en énergie électrique en utilisant l'effet Seebeck largement connu. Ces appareils n'ont pas de pièces mobiles, sont très légers, silencieux et très adaptés à la conversion de l'énergie thermique. En conséquence, diverses recherches sont menées pour améliorer l'efficacité de fonctionnement des générateurs, allant de la modification des propriétés du matériau, à l'amélioration de la figure de mérite, optimiser la structure mécanique et la température de fonctionnement, modifiant la configuration de la géométrie des jambes.

Erturun et al. [39] ont modélisé et étudié de manière approfondie la contrainte thermomécanique et l'effet de performance électrique de diverses géométries de jambes thermoélectriques telles que le prisme rectangulaire, le prisme trapézoïdal, le prisme cylindrique et octogonal. L'étude a montré que les distributions de température, les sorties de puissance et les rendements de conversion étaient considérablement modifiés en raison des diverses configurations de jambe et a en outre souligné de manière concluante que la variation de la géométrie thermoélectrique des jambes pourrait éventuellement améliorer le module, et c'est ce qu'on va essayer de faire avec notre alliage.

4.3.5.2. Modélisation de la géométrie

L'une des premières étapes de la construction d'un modèle consiste à créer la géométrie, pour construire des géométries 3D le logiciel COMSOL contient un certain nombre d'outils de géométrie, d'opérations et d'autres fonctionnalités. Cela inclut un certain nombre d'objets intégrés pour les formes couramment utilisées ainsi que des paramètres qui permettent de définir et de positionner des objets, nous allons utiliser ces outils pour créer nos propres géométries 3D.

Afin de produire une tension plus élevée et un courant électrique plus puissant, le dispositif thermoélectrique est composé de deux paires d'éléments du composé TaRhSn de type P et de type

N en forme de pattes qui sont connectés électriquement en série, et thermiquement en parallèle pour maintenir le gradient thermique constant à chaque jonction formée par notre alliage. Ces deux pattes du composé sont généralement prises en sandwich entre deux substrats de tungstène pour assurer une bonne connexion, et aussi une couche de cuivre comme électrode est introduite entre eux. La figure ci-dessous représente les différentes géométries du module thermoélectrique :

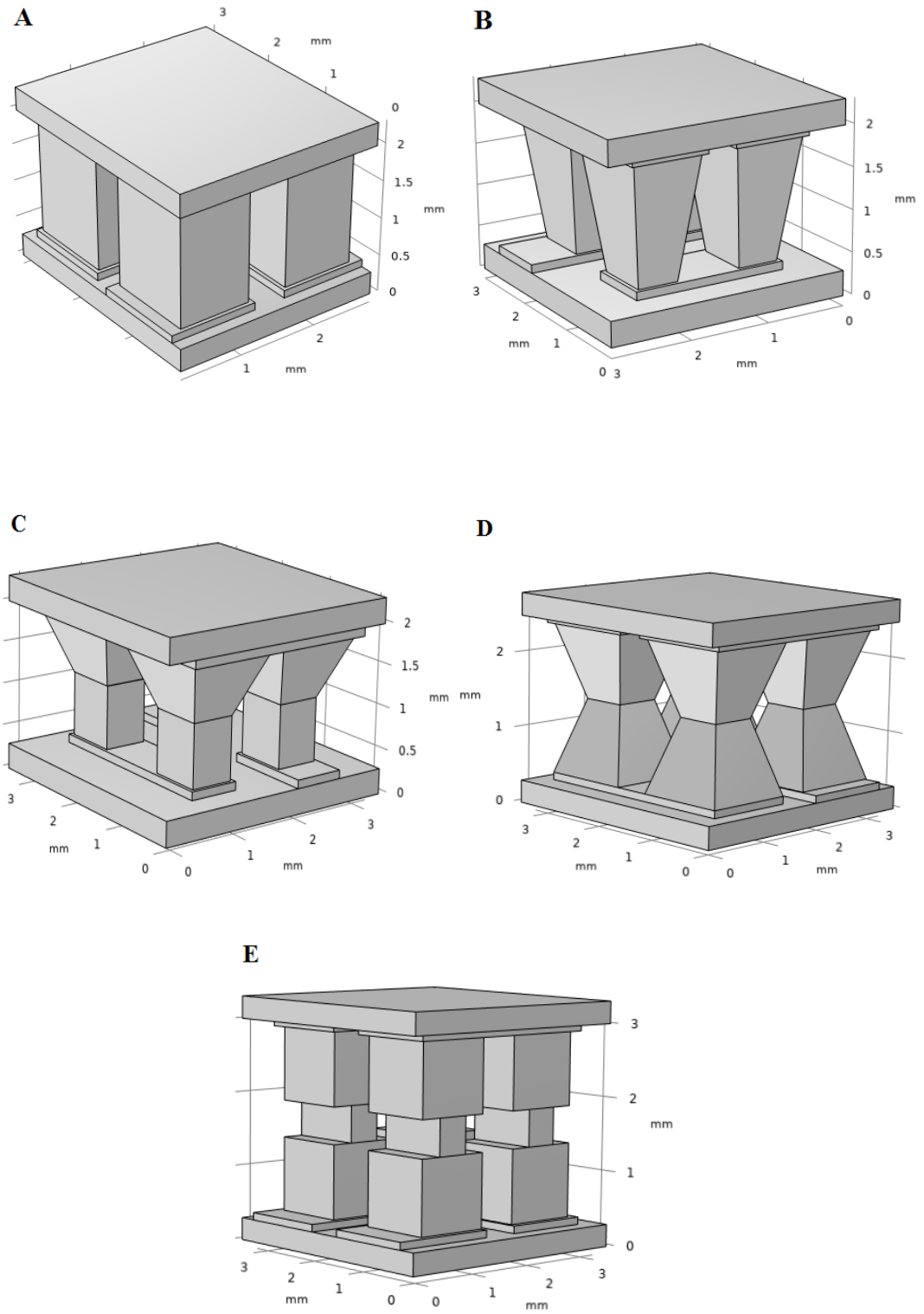


Figure 4.8 : Représentations schématiques des modèles conceptuels. **A** Jambe rectangulaire. **B** Jambe trapézoïdale. **C** Jambe Y. **D** Jambe X. **E** Jambe I.

4.3.5.3. Maillage par la méthode des éléments finis

Pour garantir des performances d'analyse stables et une approximation fiable des résultats, le maillage est important. Le maillage est le processus de création d'éléments finis et de connexion de ces éléments pour formuler un ensemble de fonctions. Les éléments finis sont créés en séparant la géométrie connue avec des lignes imaginaires, et les éléments sont ensuite connectés les uns aux autres en spécifiant la connectivité nodale aux limites des éléments. Chaque élément peut être représenté par un ensemble de matrices, et la connexion des éléments compile essentiellement les matrices individuelles en une matrice structurelle.

La figure 4.9 illustre le maillage des différents modèles thermoélectriques basé sur la méthode des éléments finis

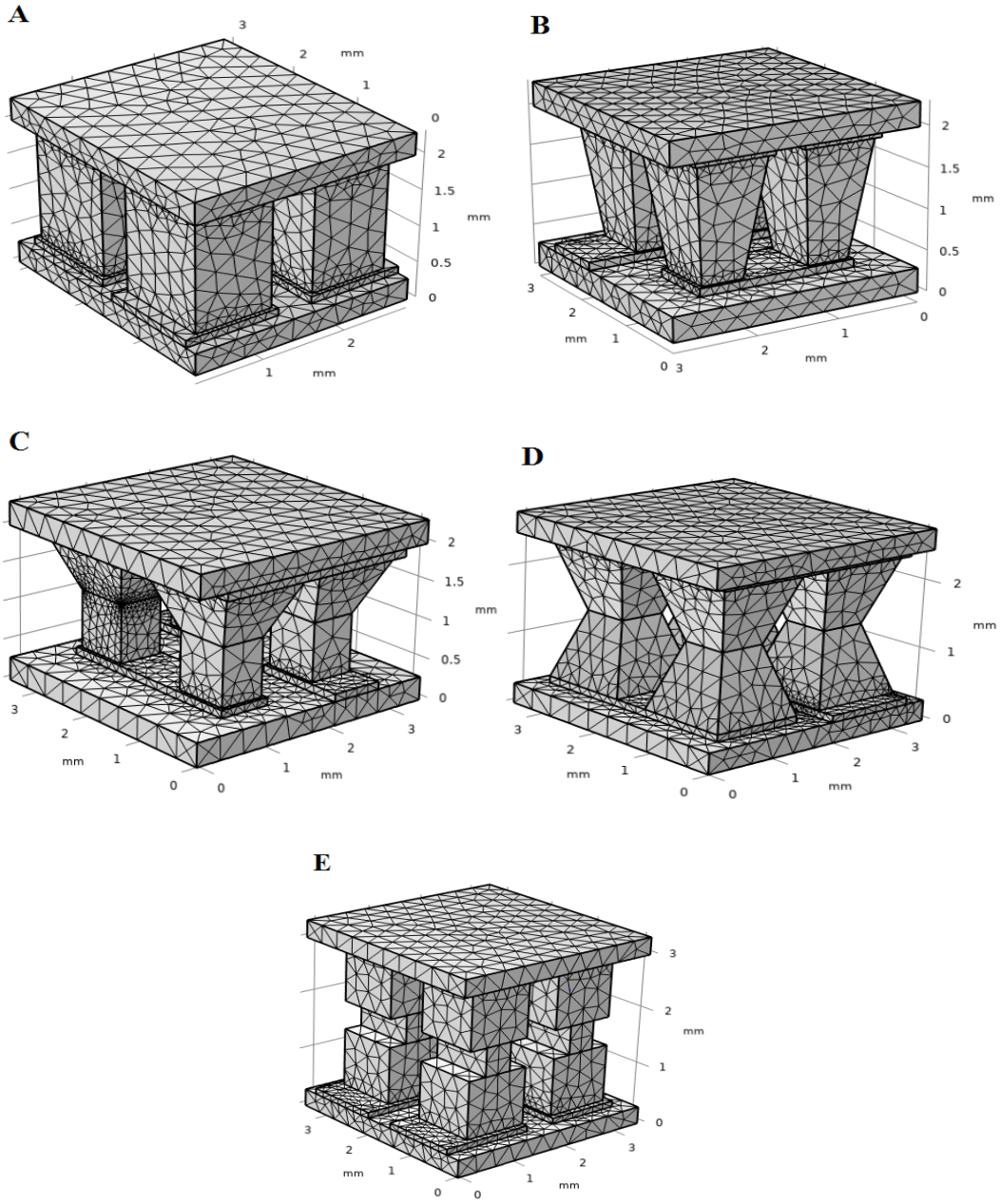


Figure 4.9 : Maillage des modèles conceptuels. **A** Jambe rectangulaire. **B** Jambe trapézoïdale. **C** Jambe Y. **D** Jambe X. **E** Jambe I.

4.3.5.4. Distribution de la Température dans les différents modèles

Les distributions de température peuvent être utilisées comme conditions aux limites lors du calcul des performances de sortie électrique des modules thermoélectriques. La conception convergente des échangeurs de chaleur améliorera la température du côté chaud ainsi que l'uniformité de la température.

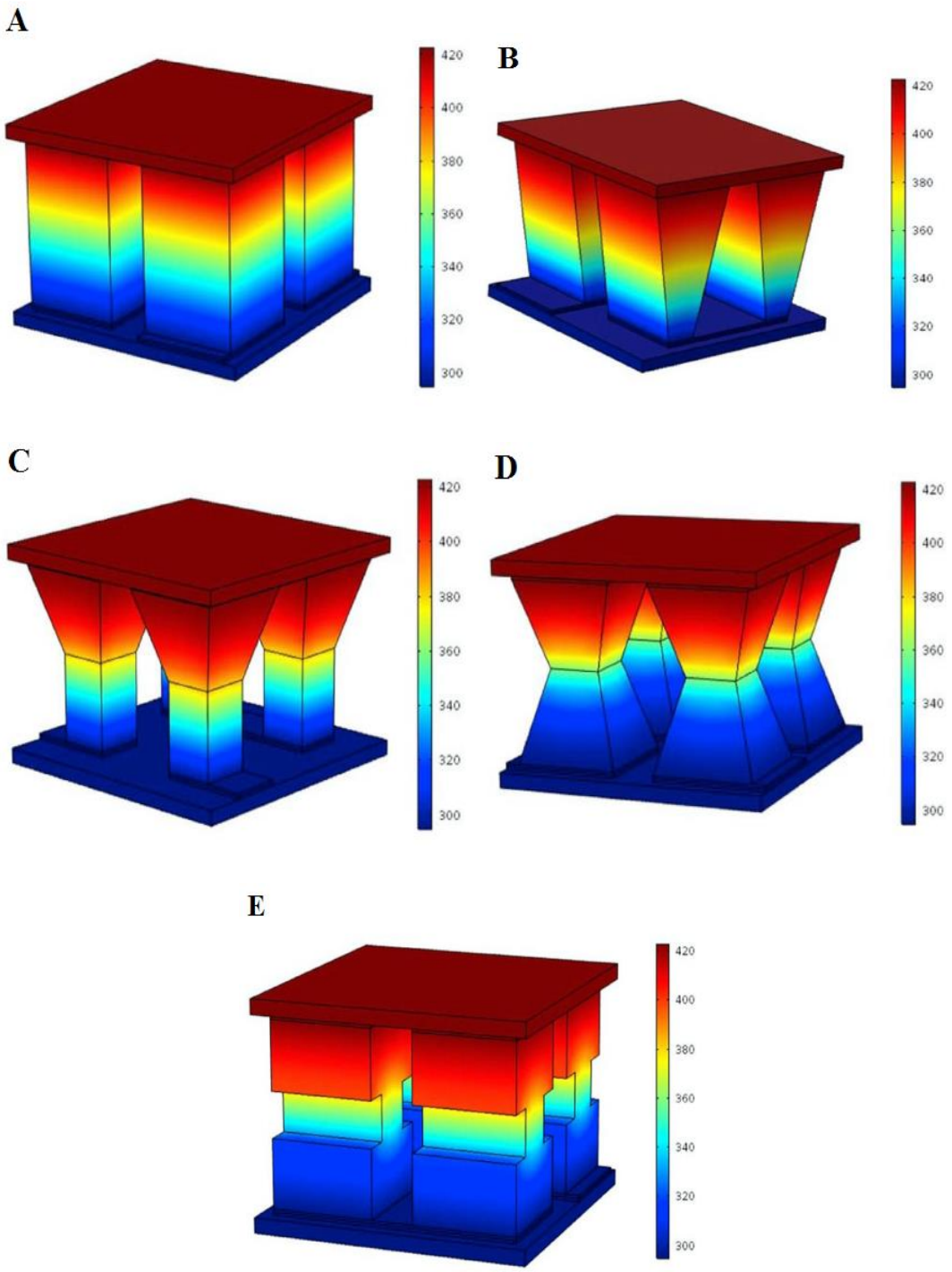


Figure 4.10 : Distribution de la température selon le modèle. **A** Jambe rectangulaire. **B** Jambe trapézoïdale. **C** Jambe Y. **D** Jambe X. **E** Jambe I.

Tableau 4.5 : Durée du calcul (S), Potentiel électrique (V), et norme du champ électrique (V/m) pour les différents types de jambes géométriques.

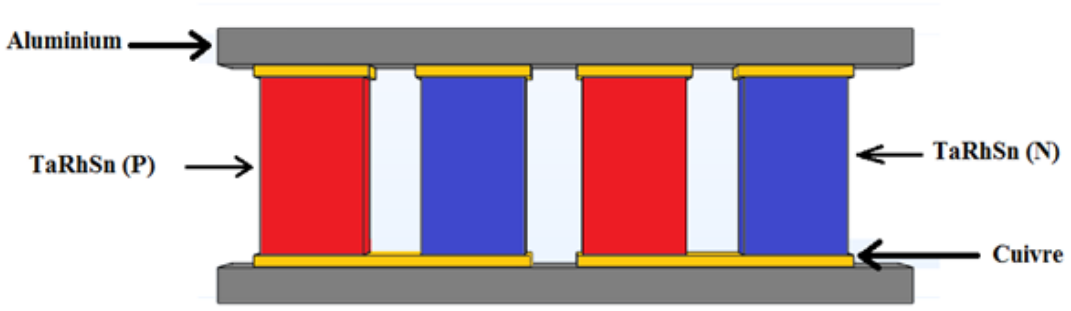
Type de Pieds	Durée du calcul (S)	Potentiel électrique (V)	Norme du champ électrique (V/m)
01- RECT	46	$2.1*10^{-3}$	0.635
02- TRAP	33	$6.2*10^{-15}$	$1.47*10^{-10}$
03- Y LEG	68	$5.8*10^{-3}$	1.46
04- X LEG	48	$7.6*10^{-16}$	$1.14*10^{-11}$
05- I LEG	41	$3.7*10^{-3}$	1.08

En comparaison, la jambe Y a tendance à avoir le potentiel électrique maximal, et aussi la norme du champ électrique la plus élevée dans tous les modèles de conception, tandis que la jambe X et la jambe TRAP auraient pu échouer structurellement avant d'autres modèles.

4.3.5.5. Modélisation d'un générateur thermoélectrique

Les générateurs thermoélectriques (TEG) sont l'un des convertisseurs d'énergie thermique à l'état solide les plus prometteurs. Ces modules, tout en fonctionnant entre deux réservoirs thermiques, convertissent directement l'énergie thermique en énergie électrique en utilisant l'effet Seebeck largement connu.

La figure 4.11 montre un schéma de la structure du modèle thermoélectrique qui se compose de deux paires d'éléments du composé TaRhSn de type p et de type n en forme de patte qui sont connectés électriquement en série, afin de générer une tension plus élevée et une puissance électrique plus importante, et thermiquement en parallèle pour maintenir chaque jonction formée par les pattes du composé TaRhSn.



A

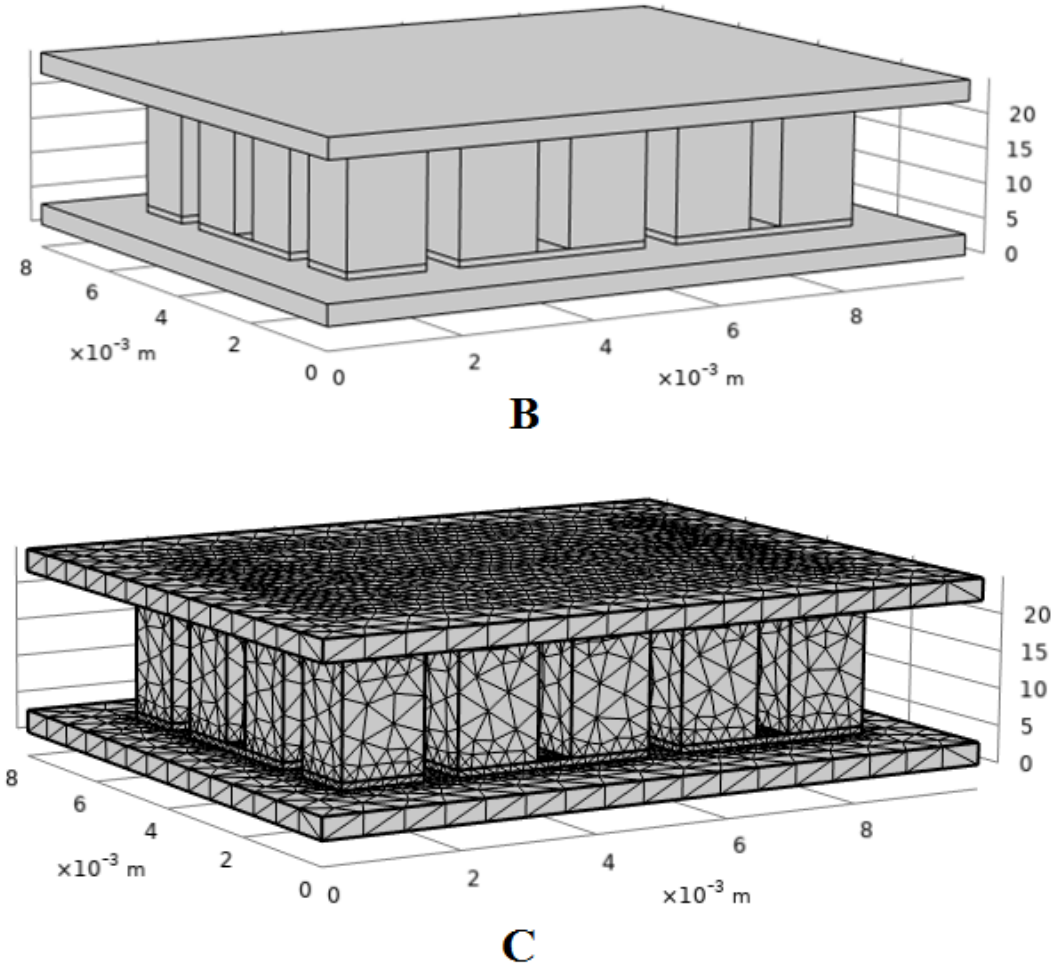


Figure 4.11 : A. Modèle type du générateur thermoélectrique avec notre composé. **B.** Géométrie du générateur thermoélectrique. **C.** Maillage de la géométrie du générateur thermoélectrique.

La figure 4.12 (A) montre la courbe qui représente la valeur du coefficient Seebeck S en fonction de la température T, le coefficient Seebeck est positif indiquant que les porteurs majoritaires dans le système sont des trous, et augmente avec l'augmentation de la température, nous constatons aussi que la première valeur qu'affiche le coefficient Seebeck dans la courbe ascendante est de $1.67*10^{-4}$ (V/K) à 200 K, puis il commence à augmenter jusqu'à atteindre la valeur maximale de $2.37*10^{-4}$ (V/K) à 400 K. le coefficient Seebeck est proportionnel à la température, il est raisonnable de s'attendre à un coefficient Seebeck prometteur à haute température.

D'après la loi de Wiedemann-Franz [41] plus la température est élevée, plus la conduction thermique est grande par rapport à la conduction électrique, cette relation linéaire peut être exprimée par :

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \qquad (4.25)$$

Ou ; κ est la conductivité thermique, σ est la conductivité électrique, L est la constante de Lorentz, et T la température. Dans notre cas à T = 400 K, κ = 1.75 W/mK et σ = 0,6 S/m, ça veut dire que notre composé est un bon matériau thermoélectrique.

La quatrième figure 4.12 (D) montre la variation du courant électrique de sortie en fonction de la différence de température, depuis cette figure on constate que la puissance électrique augmente rapidement avec l'augmentation de la différence de température dans la plage comprise entre 10 et 80 K et que la valeur la plus élevée est de 3.3 A pour ΔT = 75 K.

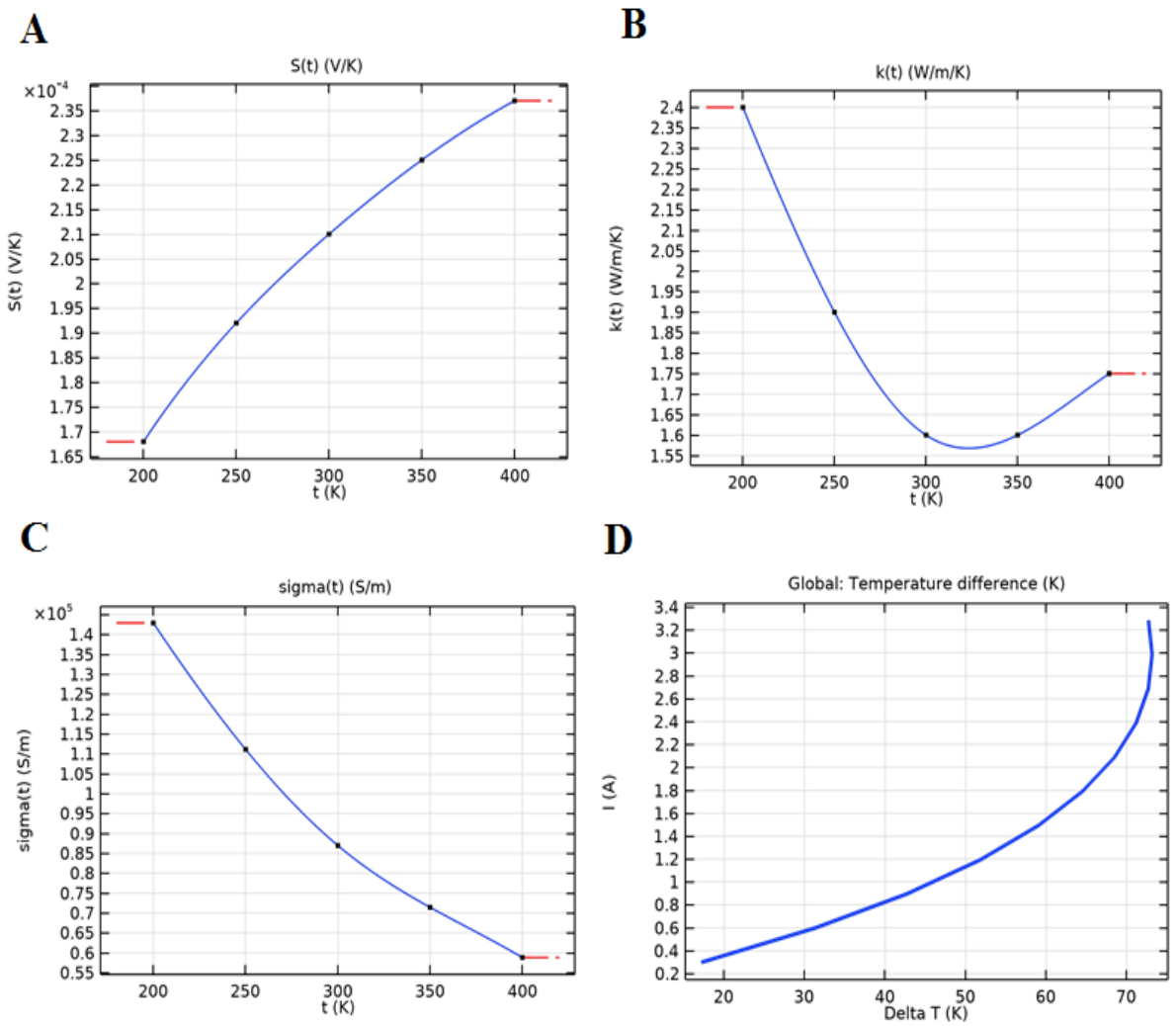


Figure 4.12 : A. Coefficient Seebeck **B**. Conductivité thermique **C**. Conductivité électrique **D.** Variation du courant électrique de sortie en fonction de la différence de température.

4.4. Partie Magnétique

4.4.1. Propriétés structurales

La formule typique des composés Heusler est X_2YZ, dans laquelle X et Y sont des éléments de métal de transition et Z est un membre du groupe principal. Les composés Heusler complet cristallisent dans le réseau cubique à faces centrées (FCC) en deux types de structure : le type Hg_2CuTi et le type Cu_2MnAl. Dans la structure de type Hg_2CuTi avec le groupe d'espace F-43m(no.216), les positions des atomes X sont A (0,0,0) et B (1/4,1/4,1/4), tandis que les atomes Y

et Z sont en positions C (1/2,1/2,1/2) et D (3/4,3/4,3/4), respectivement [23]. Dans la structure de type Cu_2MnAl avec le groupe d'espace Fm-3m (n° 225), les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et C (1/2,1/2,1/2), les atomes Y sont situés aux sites B (1/4, 1/4, 1/4) et les atomes Z sont situés à la position D (3/4, 3/4, 3/4) dans les coordonnées de Wyckoff. Il est bien connu que la structure de type Hg_2CuTi est fréquemment observée lorsque la charge nucléaire de l'élément Y est supérieure à celle de l'élément X de même période [24-25]. Dans notre cas, Z(Zr) > Z(Mn). Par conséquent, les alliages Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi ont été étudiés dans la structure de type Hg_2CuTi.

L'énergie totale non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) en fonction du volume des alliages ternaires demi-Heusler Mn_2ZrX (X = As, Bi) est calculée pour déterminer la configuration d'énergie la plus faible. Leurs courbes représentatives correspondantes pour les phases magnétiques FM et NM sont tracées sur la figure 4.13. Il ne fait aucun doute que la phase FM des deux composés a des énergies inférieures à la phase NM. En conséquence, la phase FM est la plus stable pour les composés Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi.

Les valeurs calculées des paramètres structurels de Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi ainsi que d'autres valeurs théoriques sont répertoriées dans le tableau 4.6. Il est évident que la constante de réseau de Mn_2ZrBi est légèrement supérieure à celle de Mn_2ZrAs. Cela est dû à la taille du rayon atomique de l'atome Bi, qui est plus grand que celui de l'atome As, même si le module de masse diminue avec le numéro atomique.

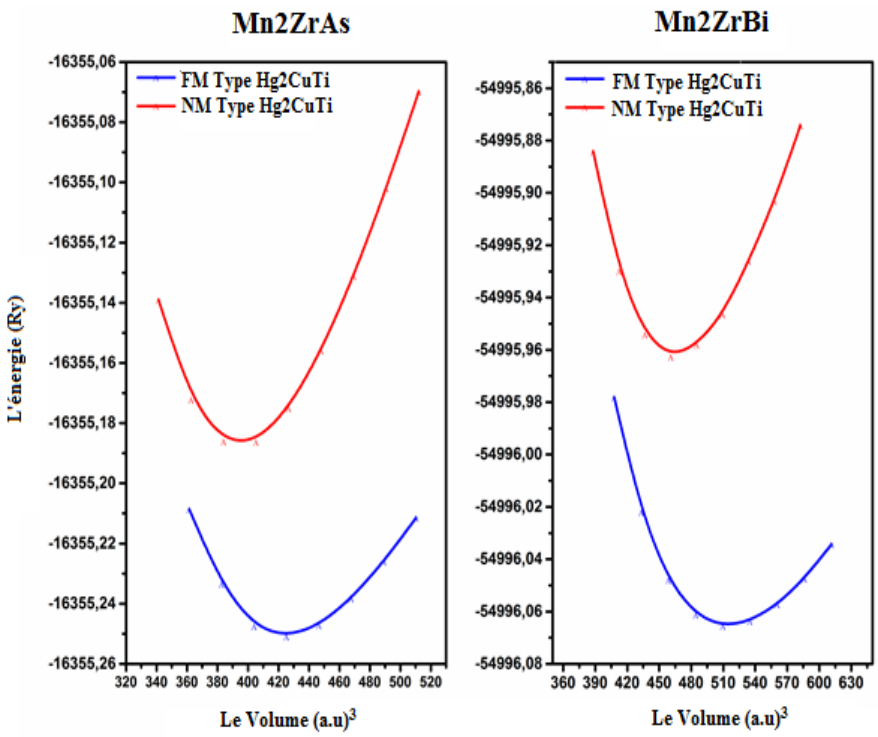


Figure 4.13 : L'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire pour les composés Mn_2ZrX (X=As, Bi) dans la structure de type Hg_2CuTi.

Tableau 4.6 : La constante de réseau calculée (a), le module de masse (B), la dérivée de pression (B'), le gap (en eV), et l'énergie de formation (E_f) des composés Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi dans la structure optimisée de type Hg_2CuTi pour l'état ferromagnétique (FM).

Composés	**a (Å)**	**B (GPa)**	**B'**	**Gap (eV)**	**E_f (Ry)**
Mn_2ZrAs_FM Type Hg_2CuTi	6.1574	157.7206	4.4434	0.714	- 1.165
Mn_2ZrBi_FM Type Hg_2CuTi	6.5050	131.7123	4.5664	0.667	- 0.849
Autres calculs [26]					
Mn_2ZrSi_FM	6.004	187.015	4.259	0.505	- 1.672 eV

Comme le Mn_2ZrAs et le Mn_2ZrBi ne sont pas encore synthétisés, il est nécessaire de vérifier leur stabilité thermodynamique et la possibilité de les synthétiser expérimentalement. Nous avons donc calculé l'énergie de formation E_f, qui est la différence d'énergie entre les phases solides constitutives d'un cristal et le cristal lui-même au zéro absolu, suivant la relation :

$$E_f = E\left(Mn_2ZrX\right) - 2E\left(Mn\right) - E\left(Zr\right) - E\left(X\right) \qquad (X = As, Bi) \qquad (4.14)$$

Où $E(Mn_2ZrZ)$ est l'énergie totale des composés Mn_2ZrZ à l'équilibre, et E(Mn), E(Zr) et E(X) sont les énergies d'état fondamentales par atome de chaque masse élémentaire des éléments Mn, Zr et X, respectivement. Pour la structure de type Hg_2CuTi, les énergies de formation des composés Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi sont respectivement de -1,165 Ry et -0,849 Ry. Les valeurs négatives de l'énergie de formation indiquent la stabilité thermodynamique des composés étudiés et par conséquent ils peuvent être synthétiser dans la pratique.

4.4.2. Propriétés élastiques

La réponse des solides cristallins aux contraintes externes dépend entièrement de la constante et du module élastique, ces grandeurs sont des paramètres fondamentaux et sont étroitement liées à la force de liaison et à la stabilité du réseau [27]. Étant donné qu'aucune donnée théorique ou expérimentale n'est disponible sur les constants élastiques de nos composés, ces paramètres sont évalués à des principes numériques de base, où la courbure de la courbe d'énergie est fonction de la contrainte est analysée pour la déformation sélectionnée de la cellule unitaire. La structure cubique n'a que trois constantes élastiques indépendantes, à savoir C11, C12 et C44 ont été estimées en utilisant la minimisation de l'énergie pour les structures cubiques.

Le tableau 4.7 comprend les valeurs calculées pour la constante d'anisotropie A, le pourcentage d'anisotropie AG, la pression de Cauchy C_P, le module de Young E, le module de ductilité G, le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G. Le tableau 2 montre que C11, qui correspond à la

compression unidirectionnelle dans la direction cristallographique principale, est bien supérieur à C44, révélant que les composés étudiés ici sont moins résistants à la déformation par cisaillement par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle, on peut également noter que ces composés possèdent un module d'élasticité d'Young élevé, ce qui indique leur rigidité. Les constants élastiques calculés vérifient les critères de stabilité mécanique proposés par Born et Huang [28] qui sont :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{12} < B < C_{11} \qquad (4.15)$$

D'autre part, et en appliquant les approximations de Voigt-Reuss-Hill [29-31] aux constantes élastiques monocristallines de l'approche Cij, les modules élastiques poly cristallins des composés étudiés, y compris le module de masse B, le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν, ont été déterminés, les résultats correspondants sont répertoriés dans le tableau 4.6

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \qquad (4.16)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \qquad (4.17)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \qquad (4.18)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \qquad (4.19)$$

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \qquad (4.20)$$

$$V = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \qquad (4.21)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \qquad (4.22)$$

Tableau 4.7 : Paramètres élastiques Cij (en GPa), le module d'Young E (en GPa), les modules de cisaillement G, GV et GR (tous en GPa), le coefficient de Poisson (ν), l'anisotropie élastique A et le ratio B/G (où B est le module de masse en GPa) calculé pour Mn_2ZrX (X=As, Bi)

Composés	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G_V	G_R	G	E	ν	A	B/G
Mn_2ZrAs	257.786	133.513	84.429	41.741	73.833	57.787	156.166	0.35	1.35	3.02
Mn_2ZrBi	276.302	133.798	96.934	86.661	84.719	85.69	222.083	0.29	1.36	2.11

Pour estimer la nature ductile des matériaux poly cristallins, Pugh [32] a proposé une formule empirique qui donne le rapport du module de compressibilité au module de cisaillement (B/G). Autrement dit, si le rapport B/G est supérieur à 1,75, le matériau est classé comme ductile ; alternativement, il est d'un caractère cassant [33], les rapports B/G pour nos composés dépassent 1,75 conduisant au comportement ductile des matériaux Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi. Selon Pettifor [34], la pression de Cauchy, définie comme C12 − C44 pour un système cubique, peut être exploitée pour étudier la nature de la liaison dans un matériau. Le matériau est ductile si le résultat de la pression est beaucoup plus positif et a plus de liaisons métalliques, alors qu'une valeur négative de la pression de Cauchy indique que le matériau est cassant avec des liaisons covalentes. D'après le tableau 3, les valeurs estimées de la pression de Cauchy de Mn2ZrAs et Mn2ZrBi sont respectivement de 49,08 et 36,86 GPa, montrant la nature métallique de la liaison dans les deux composés, conduisant au caractère ductile.

Un autre facteur important due à Frantsevich et al. [35] est appelé coefficient de Poisson (ν) qui permet de caractériser les propriétés corrélées à la ductilité/fragilité des matériaux solides. La valeur du coefficient de Poisson pour les matériaux covalents est généralement faible (~ 0,1), tandis que pour les composés ioniques, sa valeur typique est de 0,26. En général, une valeur ν inférieure à 0,26 indique que le matériau à une liaison métallique avec un comportement fragile.

Les valeurs de Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi sont respectivement de 0,35 et 0,29, ce qui signifie que nos matériaux présentent une contribution covalente plus élevée dans la liaison intra-atomique. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs B/G et Cp correspondantes. De plus, l'anisotropie élastique (A), qui est étroitement liée à la possibilité de provoquer des microfissures dans le matériau, est calculée. Pour un système complètement isotrope, le facteur d'anisotropie prend la valeur de l'unité, et la déviation de l'unité mesure le degré d'anisotropie élastique. Les valeurs calculées des facteurs d'anisotropie pour Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi sont respectivement de 1,35 et 1,36, ce qui implique que les deux matériaux présentent une anisotropie considérable.

4.4.3. Propriétés électronique

La figure 4.14 illustre les structures de bandes électroniques calculées des composés Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Les structures de bande des deux composés présentent une similitude remarquable où le canal à spin minoritaire présente un caractère métallique, tandis que les bandes à spin majoritaire ont une bande interdite G-X indirecte de 0,714 eV et 0,667 eV pour Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi, respectivement, ce qui indiquent le comportement semi-conducteur autour du niveau de Fermi. Ce comportement de la densité d'états est spécifique au caractère demi-métallique des constantes de réseau des matériaux à l'équilibre, ces lacunes donnent une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi, ce qui donne lieu à la nature demi-métallique à l'équilibre.

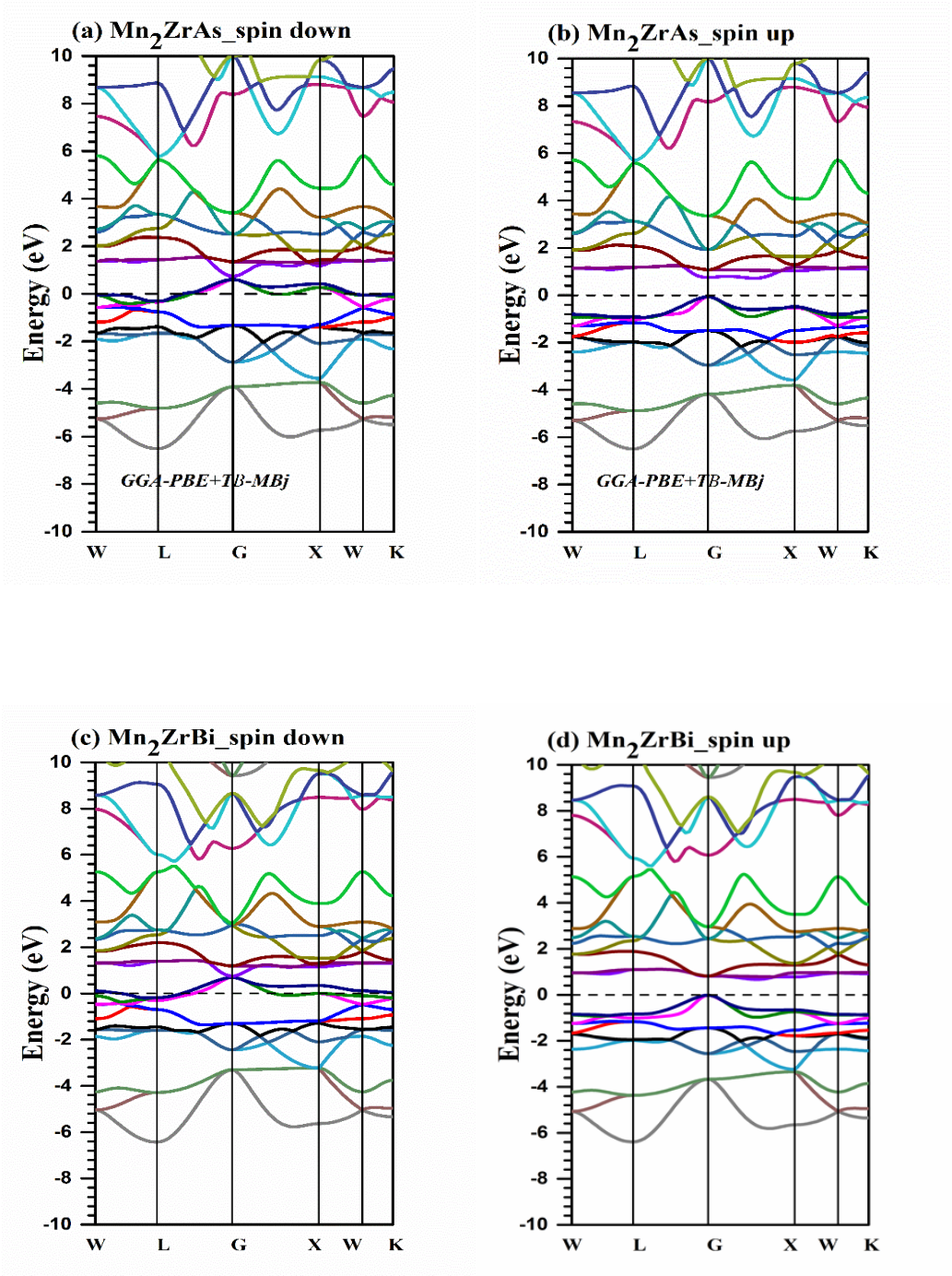


Figure 4.14 : Structures de bande des alliages Mn_2ZrX (X = As, Bi) à l'équilibre pour les polarisations spin-down et spin-up

Un autre facteur crucial pour les composés demi-métalliques est l'écart de spin-flip, qui est défini comme l'énergie minimale nécessaire pour faire basculer un électron de la bande de valence maximale au niveau de Fermi de spin-up. Ces écarts pour les alliages Mn_2ZrX (X = As, Bi) sont respectivement de 0,0647 eV et 0,0169 eV. Les valeurs non nulles des écarts spin flip confirment que les alliages étudiés sont de véritables matériaux demi-métalliques [36].

Pour élucider les caractéristiques des structures de bande électronique, les densités partielles d'états polarisées en spin pour les alliages Mn_2ZrX (X = As, Bi) sont étudiées et tracées dans la figure 4.15.

Évidemment et comme prévu, les DOS partielle pour les composés Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi sont similaires en raison de la ressemblance de leurs structures cristallines et de leurs environnements chimiques. D'après les figures des DOS, on peut voir que les états de spin up n'ont pas de DOS au niveau de Fermi, tandis qu'une intersection est clairement visible pour les états de spin down, donc les composés Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi sont des matériaux demi-métalliques. Pour les deux matériaux étudiés, le DOS dans la gamme d'énergie inférieure allant de 6 eV à -3 eV est presque le même dans les directions spin-down et spin-up, et correspond aux états (As, Bi) p. La bande s est très faible en énergie et bien séparée des autres bandes, la gamme d'énergie de -3 à 0 eV est dominée par les orbitales Mn 3d avec une contribution des états Zr 4d dans les deux matériaux, le DOS autour et en dessous de EF est principalement corrélé avec les états 3d de Mn, cela démontre que l'atome Mn du métal de transition de valence plus élevée est responsable de l'existence des états de liaison. Alors que les orbitales Zr 4d sont principalement situées au-dessus du niveau de Fermi, ce qui signifie que les états anti-liants inoccupés sont principalement dus à l'atome Zr du métal de transition de valence inférieure. De plus, nous pouvons remarquer que les formes globales des densités atomiques partielles de Mn_2ZrAs sont similaires à celle de Mn_2ZrBi. Loin du niveau de Fermi dans les bandes anti liantes inoccupées, la contribution aux densités d'états de Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi est principalement due aux orbitales Zr 4d pour les deux directions de spin.

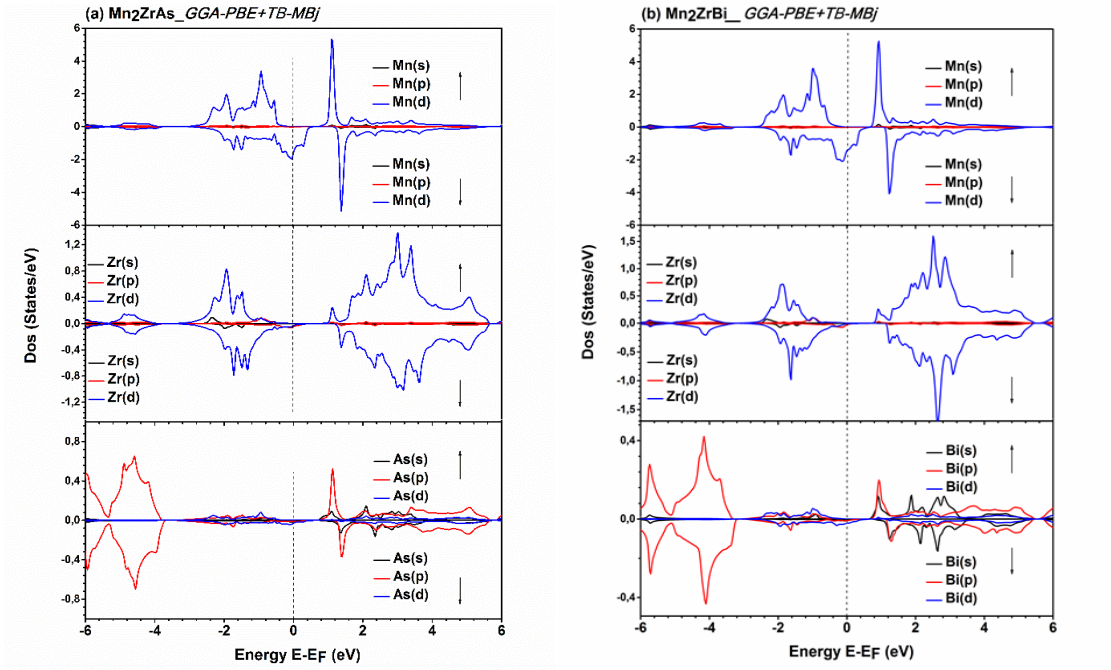


Figure 4.15 : DOS partiels calculés avec GGA-PBESOL + TB-MBJ pour les alliages Mn_2ZrX (X = As, Bi) à leurs constantes de réseau d'équilibre.

4.4.4. Propriétés Magnétique

Les moments magnétiques prédits par cellule unitaire aux constantes de réseau d'équilibre des alliages Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi sont égaux à 1.000 μB, qui est une valeur entière spécifique aux composés demi-métalliques [37].

Les moments magnétiques totaux résolus par les atomes et les moments interstitiels dans la cellule unitaire pour Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi sont illustrés dans le tableau 4.7. Le moment magnétique total est principalement attribué aux atomes de Mn, cela résulte de la séparation des échanges entre les états de spin up et spin down de l'atome de Mn, d'autre part, pour les deux composés, les directions des moments magnétiques partiels des atomes Zr et sp (As et Bi) sont antiparallèles à celle de l'atome Mn. Par conséquent, cet arrangement des moments atomiques induit un état ferrimagnétique, comme on peut le voir dans le tableau 4.8 les atomes sp présentent une contribution insignifiante au moment magnétique total, de plus, le moment magnétique interstitiel est faible et négatif.

Il est bien connu que, généralement, les alliages full-heusler suivent la règle empirique de Slater-Pauling [38] $M_{tot} = Z_{tot} - 24$, où M_{tot} représente le moment total, et Z_{tot} représente le nombre total d'électrons de valence dans l'unité de la formule. Il convient de noter que la règle ci-dessus ne peut pas être appliquée aux heusler's demi-métalliques ayant moins de 24 électrons par cellule unitaire, comme dans notre cas, par conséquent, une autre relation doit être appliquée. Le moment magnétique total M_{tot} résulte des spins non compensés, de sorte que :

$$M_{tot} = (N_{maj} - N_{\min})\mu_B = (2N_{maj} - Z_{tot})\mu_B \qquad (4.23)$$

Dans cette formule, N_{min} et N_{maj} représentent respectivement le nombre total d'états de spin minoritaire et majoritaire de la bande occupée. Pour les alliages étudiés ici, un total de 12 électrons par cellule unitaire occupe les bandes de spin majoritaire, ainsi la relation appropriée pour ces composés est :

$$M_{tot} = (24 - Z_{tot})\mu_B \qquad (4.24)$$

Pour Mn_2ZrAs (Bi), Z_{tot} = 23 répartis comme suit : 14 des deux atomes de Mn, 4 de l'atome de Zr et 5 de l'atome As (Bi). Le moment magnétique résultant est de 01 μB par cellule unitaire, ce qui est égal au moment magnétique total prédit avec des calculs ab initio. De plus, le moment magnétique partiel des atomes de Mn est aligné antiparallèlement à ceux des atomes de Zr, et As (Bi). En conséquence, Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi sont des composés ferrimagnétiques demi-métalliques.

Table 4.8: Moments magnétiques totaux et partiels calculés pour Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi.

Composés	Total (μ_B)	Mn (μ_B)	Zr (μ_B)	As, Bi (μ_B)	Interstitiel (μ_B)
Mn_2ZrAs Hg_2CuTi_type	1	0.67488	-0.17061	-0.01717	-0.16221
Mn_2ZrBi Hg_2CuTi_type	1	0.62228	-0.13404	-0.03138	- 0.07913
autres calculs [26]					
Mn_2ZrSi	2	1.106	-0.159	-0.046	- 0.007

Étant donné que la constante de réseau peut varier considérablement et s'écarter de sa valeur d'équilibre sous contrainte, l'objectif de l'étape suivante est d'analyser l'influence de la variation du paramètre de réseau sur le moment magnétique total et la demi-métallicité des composés étudiés. Comme on l'a vu [26], la bande interdite d'énergie dans les alliages heusler dépend du paramètre de réseau et augmente avec la contraction du réseau, induisant une augmentation de sa polarisation de spin, ce qui est souhaitable pour les applications de spintronique.

A cette fin, le comportement des moments magnétiques totaux et partiels des atomes Mn, Zr, As (Bi) en fonction de la constante de réseau est réalisé et illustré sur la figure 4.16. Il est clair que le moment magnétique total reste un entier de 1 μB et maintient une polarisation de spin de 100 % en faisant varier la constante de réseau de 5,72 à 6,26 Å pour Mn_2ZrAs et de 6,33 à 6,52 Å pour Mn_2ZrBi, ce qui entraîne une polarisation de spin totale.

En conséquence, Mn_2ZrAs présente une plus grande région de demi-métallicité par rapport à Mn_2ZrBi. En examinant le comportement de différents moments atomiques lors de l'augmentation des paramètres de réseau, nous pouvons observer que les moments magnétiques prédits des atomes de Mn subissent une augmentation nette lors de l'expansion de la constante de réseau, cette augmentation est compensée par une diminution du moment magnétique de l'atome de Zr, en maintenant le moment magnétique total constant et entier. Notez que le changement du moment magnétique partiel d'As et Bi est insignifiant, l'amélioration des moments de spin des atomes Mn et Zr (en valeur absolue) peut s'expliquer par la diminution de l'effet d'hybridation entre atomes adjacents lors de l'expansion du réseau.

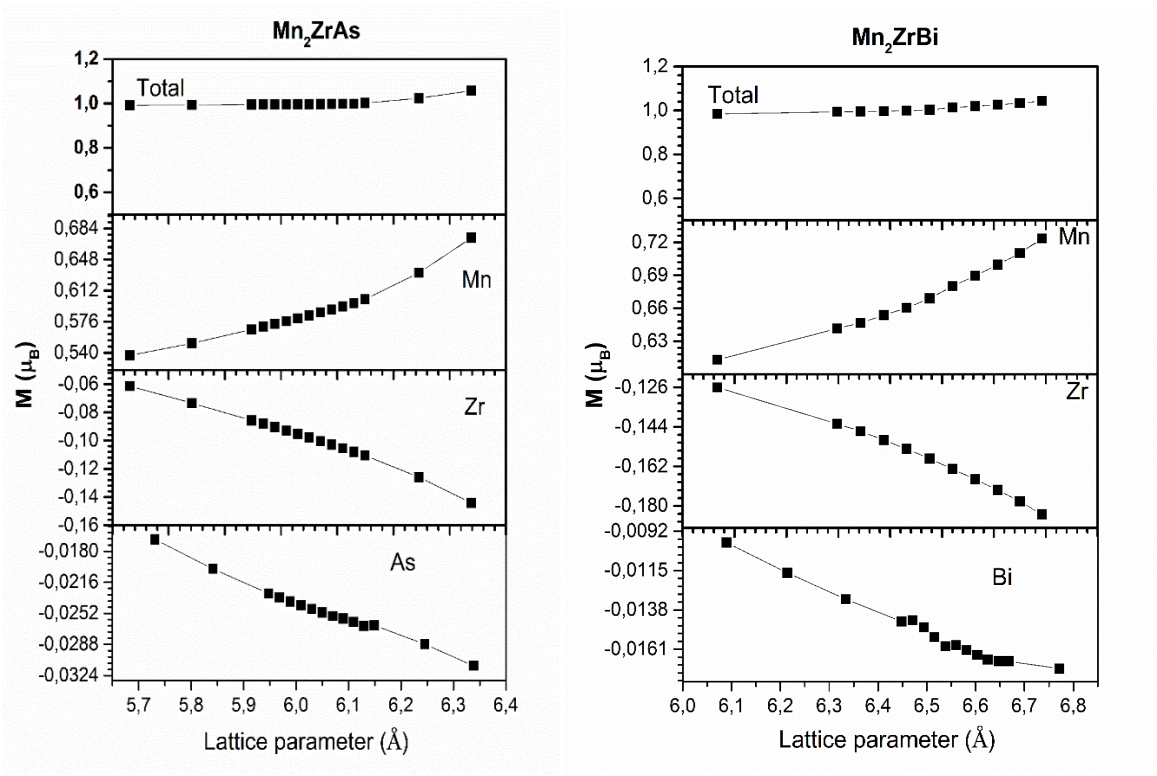


Figure 4.16 : Moments magnétiques totaux et atomiques en fonction de la constante de réseau pour les alliages Mn_2ZrAs et Mn_2ZrBi.

4.4.5. Comsol - Simulation Du Chauffage Par Micro-Ondes D'une Tumeur Cancéreuse

L'ablation par micro-ondes est un type de traitement qui utilise des températures élevées pour détruire les cellules cancéreuses et les tumeurs, l'ablation fait référence à l'élimination ou à la destruction de tissus, tandis que les micro-ondes font référence à la manière dont l'énergie est générée pour chauffer les tissus. L'ablation par micro-ondes est réalisée à l'aide d'une sonde ou d'une antenne, les impulsions micro-ondes dynamisent les cellules cancéreuses, les chauffant à une température très élevée, cette technique utilise les effets des ondes électromagnétiques pour tuer les cellules cancéreuses.

L'ablation par micro-ondes est le plus souvent utilisée pour traiter de petites tumeurs ou des tumeurs difficiles d'accès, parfois si vous avez d'autres complications de santé et que vous ne tolérez pas le stress de la chirurgie, l'ablation est utilisée comme alternative car elle est moins invasive. Il peut être utilisé pour traiter une gamme de types de cancer, y compris : cancer du poumon, cancer du foie, et cancer du rein. Il s'agit d'une option de traitement bien tolérée qui est moins invasive que la chirurgie, ce qui permet un processus de récupération plus rapide et plus facile.

4.4.5.1. Géométrie du foie et de la sonde insérée

Le traitement d'ablation thermique par micro-ondes consiste à utiliser la chaleur pour tuer les cellules tumorales d'une tumeur, elle implique l'utilisation d'une antenne micro-onde immergée dans un tissu biologique (le foie), cette antenne rayonne de l'énergie dans tout le tissu biologique, cette énergie est convertie en chaleur, qui envahit les tissus. Les antennes micro-ondes sont largement utilisées pour leurs avantages, à savoir un faible coût de fabrication, des dimensions réduites, une conception simple et une utilité pour le traitement [40]. L'antenne est formée d'un semi-conducteur (Mn_2ZrAs), d'un diélectrique, et d'un cathéter en plastique qui l'entoure. L'antenne fonctionne avec une fréquence de 2,45 GHz. Le domaine de simulation utilisé contient deux zones, à savoir le tissu normal et la tumeur. Le tissu normal est le foie et il est supposé avoir une géométrie cylindrique, et l'antenne qui est implantée dans le tissu hépatique comme le montre la figure 4.17.

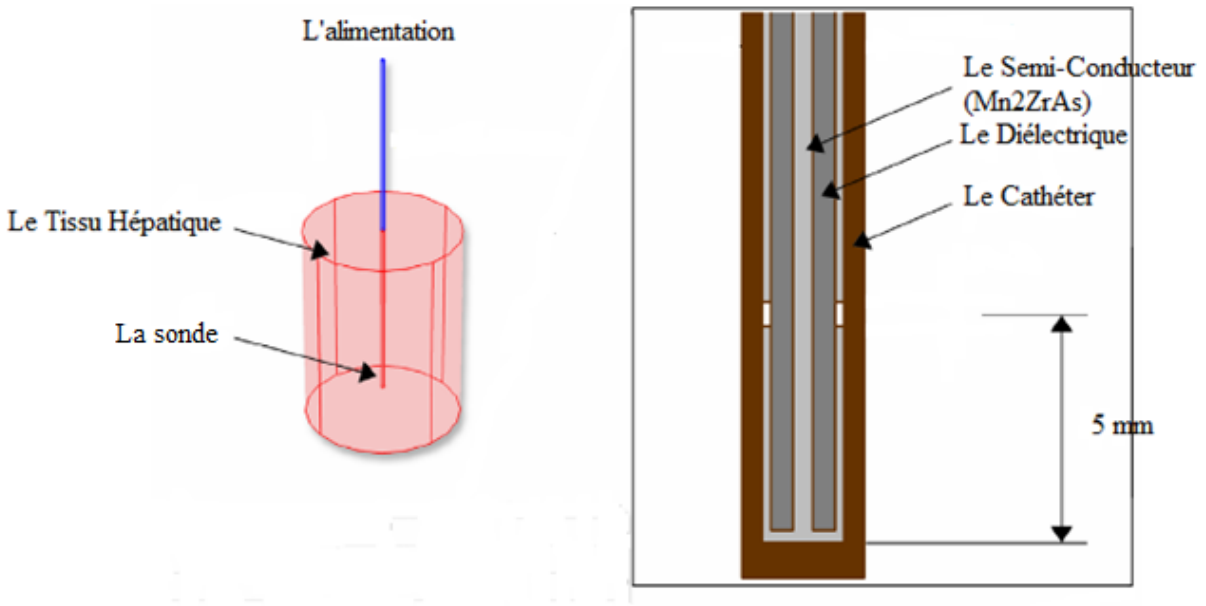


Figure 4.17 : Schéma montrant l'antenne insérée dans le tissu biologique.

4.4.5.2. Paramètres Des Matériaux

Ces dernières années ont vu une augmentation rapide de l'utilisation de composés contenant du zirconium (Zr) dans des applications biomédicales, des études expérimentales et cliniques soutiennent le consensus général selon lequel les composés de Zr sont biocompatibles et présentent une faible toxicité [42].

L'utilisation du zirconium en médecine et en dentisterie s'est rapidement développée au cours de la dernière décennie, grâce à ses propriétés physiques, biologiques, esthétiques et anticorrosion avantageuses, le zirconium et ses alliages présentent une excellente biocompatibilité, un bon comportement à la corrosion et des propriétés mécaniques favorables [43]

4.5.1.1. Le foie

Nom	Valeur	Unité
Masse volumique	1079	kg/m³
Conductivité thermique	0.52	W/(m.K)
Facteur de fréquence	$7.39*10^{39}$	1/s
Capacité thermique à pression constante	3540	J/(kg.K)
Energie d'activation	$2.577*10^{5}$	J/mol

4.5.1.2. Le Manganèse (Mn)

Nom	Valeur	Unité
Conductivité thermique	7,82	W/(m.K)
Masse volumique	7,21	g/cm³
Chaleur massique	480	$J.Kg^{-1}.K^{-1}$
Conductivité électrique	$0,695\times10^{6}$	S/m
Résistivité	1.84×10^{-6}	Ω.m
Coefficient de dilatation thermique	18×10^{-6}	1/K

4.5.1.3. Le Zirconium (Zr)

Nom	Valeur	Unité
Conductivité thermique	22,7	W/(m.K)
Masse volumique	6,52	g/cm³
Chaleur massique	25,36	$J.Kg^{-1}.K^{-1}$
Conductivité électrique	$2,36\times10^{6}$	S/m
Résistivité	4.2×10^{-7}	Ω.m
Coefficient de dilatation thermique	9.7×10^{-6}	1/K

4.5.1.4. L'Arsenic (As)

Nom	Valeur	Unité
Conductivité thermique	50	W/(m.K)
Masse volumique	5,72	g/cm³
Chaleur massique	330	$J.Kg^{-1}.K^{-1}$
Conductivité électrique	$3,45\times10^{6}$	S/m
Résistivité	3×10^{-7}	Ω.m
Coefficient de dilatation thermique	$3{\cdot}1 \times 10^{-5}$	1/K

4.4.5.3. Résultat de la Simulation

La figure 4.18 montre la distribution de température qui en résulte dans le tissu hépatique pour une puissance micro-onde d'entrée de 10 W, la température est la plus élevée près de l'antenne, ensuite elle diminue avec la distance, cette extension a lieu principalement au voisinage de la tumeur et à une forme oblongue et étirée.

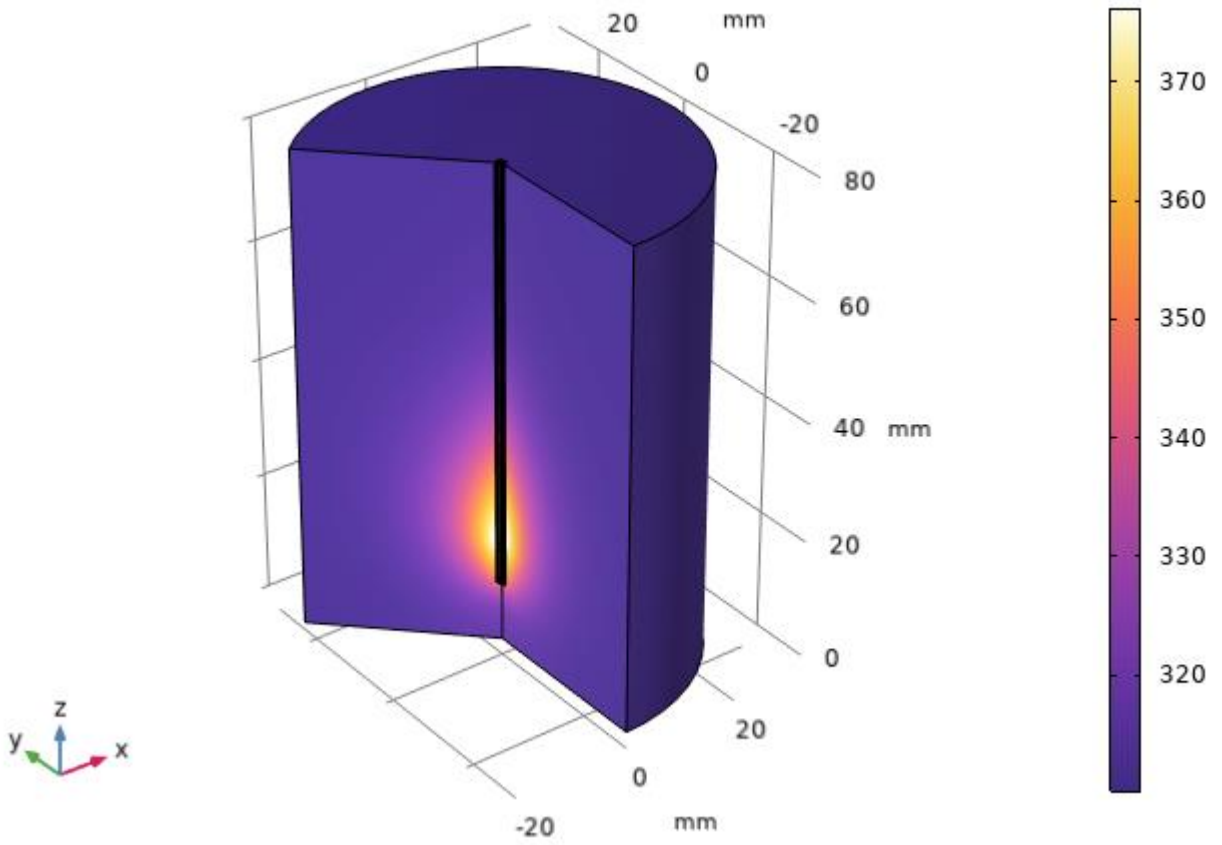


Figure 4.18 : La distribution de la température dans le tissu hépatique.

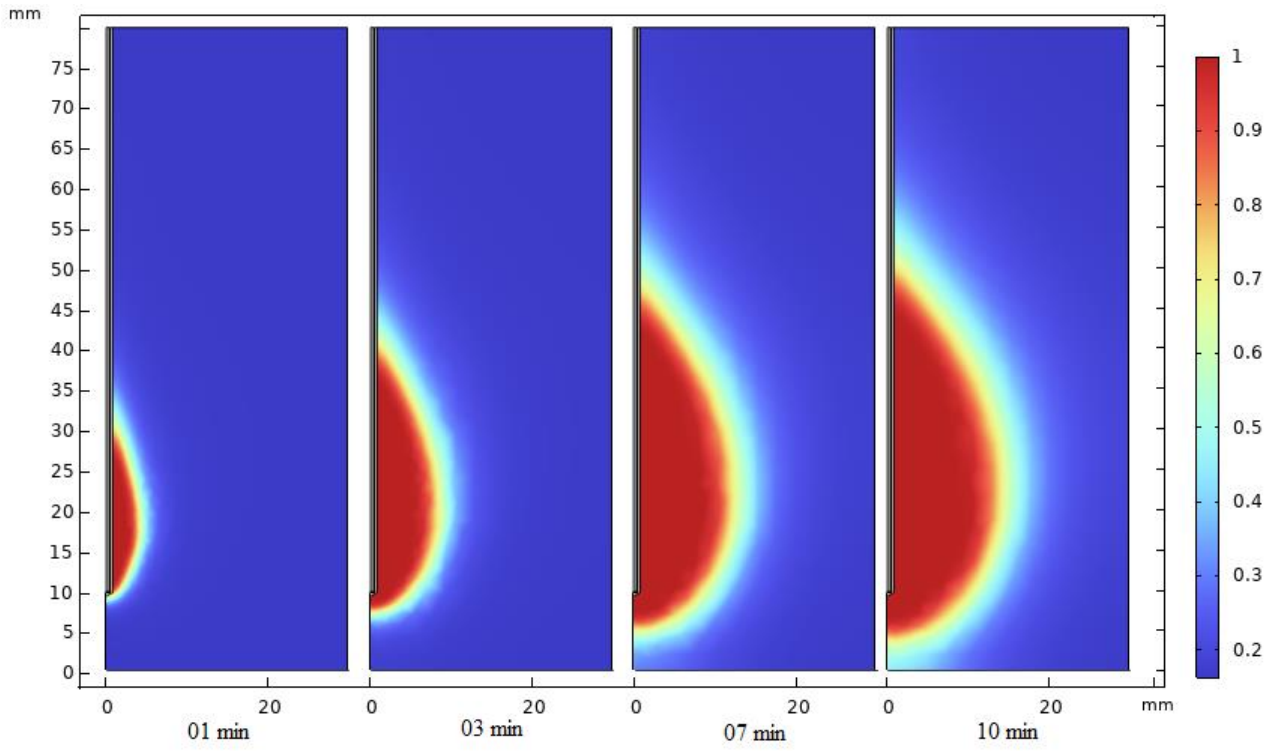


Figure 4.19 : Figure montrant les cellules endommagées pour plusieurs intervalles de temps.

La figure 4.19 montre la distribution de la source de chaleur des micro-ondes pour 01, 03, 07, et 10 minute, il est clair que le champ de température suit assez bien la distribution de la source de chaleur, c'est-à-dire que près de l'antenne, la source de chaleur est forte, ce qui entraîne des températures élevées, tandis que loin de l'antenne, la source de chaleur est plus faible et le sang parvient à maintenir les tissus à une température corporelle normale.

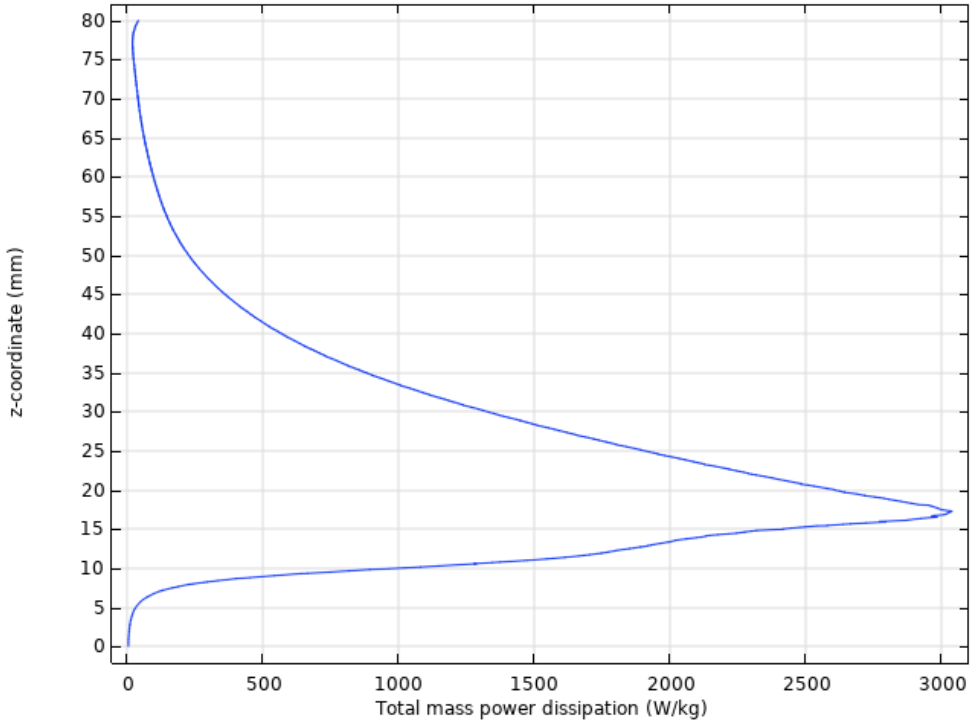


Figure 4.20 : Le taux d'absorption spécifique (SAR) le long de la ligne parallèle à la sonde.

La figure 4.20 trace le taux d'absorption spécifique (SAR) le long d'une ligne parallèle à la sonde, on remarque que le SAR augmente lentement le long de l'axe parallèle à l'antenne, atteint un pic de puis diminue, comme prévu la valeur du taux d'absorption spécifique SAR maximale est obtenue dans la région tumorale, Par conséquent il existe un très faible risque d'endommager les tissus sains.

De nos jours, l'hyperthermie est utilisée en complément de la radiothérapie et de la chimiothérapie, ce traitement du cancer par hyperthermie nécessite la génération d'une quantité de chaleur adéquatement contrôlée à l'intérieur de la tumeur cancéreuse, s'il est exposé à une température d'environ 52 °C pendant une heure, le tissu cancéreux peut être endommagé, la quantité de chaleur dissipée doit être utilisée avec prudence. Cependant, un système d'hyperthermie clinique polyvalent est adapté aux micro-ondes pour le traitement du cancer à l'intérieur du corps. En effet, le tissu étant un matériau électriquement conducteur, une partie de cette énergie rayonnée est dissipée à l'intérieur du tissu et conduit à l'augmentation de sa température, de plus des micro-ondes peuvent être fournies au tissu par des antennes spécifiques situées à proximité ou insérées dans le tissu à traiter, selon la taille de la tumeur et sa localisation dans le corps, une ou plusieurs antennes micro-ondes peuvent être utilisées pour traiter la tumeur.

4.5. Conclusion

Ce chapitre a présenté en première étape une étude de premiers principe des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectriques des composés TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn, En utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-PBEsol et en appliquant le potentiel TB-mBJ, ces matériaux sont des semi-conducteurs dans la nature, stable avec le type de structure cubique LiAlSi, ductile et isotrope avec des liaisons ioniques. Les trois composés TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn présente un gap indirect de 1.08eV, 1.146eV, et 1.145eV respectivement. Nous avons découvert que le composé TaRhSn avec dopage de type p, fournit un facteur de puissance maximum. De plus, les résultats du niveau de dopage optimal montrent que le dopage de type p de TaXSn (X = Co, Ir, et Rh) donne des puissances thermoélectriques élevées. Par conséquent, nous avons prédit que les semi-conducteurs TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn sont des candidats appropriés pour des applications thermoélectriques.

La deuxième étape de ce travail consiste à étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages full-heusler Mn_2ZrX (X = As, Bi) dans la structure de type Hg_2CuTi en utilisant les calculs de premiers principes basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), les résultats ont montré que ces alliages sont des ferrimagnétiques demi-métalliques avec des bandes interdites indirectes de 0,714 eV et 0,667 eV, respectivement. Le moment magnétique total calculé de Mn_2ZrX (X = As, Bi) est un nombre entier de 01μB, qui suit la règle de Slater–Pauling comme M_{tot} = (24 Z_{tot}) μB. Le Mn_2ZrAs a une plus grande région de demi-métallicité par rapport à Mn_2ZrBi, indiquant sa résistance aux changements de constante de réseau. Par conséquent, les composés Mn_2ZrX (X = As, Bi) sont de bons matériaux candidats pour les applications de spintronique.

En utilisant le logiciel de simulation COMSOL Multiphysics qui est un logiciel d'analyse par éléments finis, nous avons effectué des simulations et des analyses 3D du générateur thermoélectrique qui représente la partie thermoélectrique de notre travail, et ensuite le chauffage électromagnétique qui représente la partie magnétique de notre travail, et qui apparaît dans un large éventail de problèmes d'ingénierie et convient parfaitement à la modélisation dans COMSOL Multiphysics en raison de ses capacités multi physiques, cet exemple provient du domaine de l'oncologie hyperthermique et modélise le champ électromagnétique, ce modèle calcule le champ de température et le taux d'absorption spécifique (SAR) défini comme le rapport de la puissance thermique absorbée et de la densité tissulaire dans le tissu hépatique lors de l'utilisation d'une antenne de coagulation par micro-ondes.

Bibliographie

[1] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev. 140, A1133–1138 (1965).

[2] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, an alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. Solid State Commun. 114, 15-20 (2000).

[3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN 2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. In: K. (ed.) Schwarz, Techn. Universität, Wien, Austria (2001).

[4] J.C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential. Phys. Rev. 51, 846-851 (1937).

[5] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008).

[6] F. Tran, P. Blaha, M. Betzinger, S. Blügel, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semi local Exchange-Correlation Potential. Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).

[7] G.K.H. Madesan, D.J. Sing, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. Comput. Phys. Commun. 175, 67-71 (2006).

[8] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. Phys. Rev. B 13, 5188–5192 (1976).

[9] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, " Special points for Brillouin-zone integrations "–a reply. Phys. Rev. B 16, 1748–1749 (1977).

[10] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30, 244–247 (1944).

[11] R. Gautier, X. Zhang, L. Hu, L. Yu, Y. Lin, T.O.L. Sunde, D. Chon, K.R. Poeppelmeier, A. Zunger, Prediction and accelerated laboratory discovery of previously unknown 18-electron ABX compounds. Nat. Chem.7, 308-316 (2015).

[12] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. J. Chem. Phys. 118, 8207–8215 (2003).

[13] J. Heyd, G.E. Scuseria, Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. J. Chem. Phys. 121, 1187–1192 (2004).

[14] H.S. Chen, Anisotropy of Elasticity about Metal. Metallurgy Industry Press, Beijing (1996).

[15] R. Hill, The Elastic Behavior of a Crystalline Aggregate. Proc. Phys. Soc. A 65, 349-354 (1952).

[16] J.H. Wang, S. Yip, S.R. Philpot, D. Wolf, Crystal Instabilities at Finite Strain. Phys. Rev. Lett. 71, 4182-4185 (1993).

[17] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. Philos. Magn. 45, 823-843 (1954).

[18] D.H. Chung, W.R. Buessem, In Anisotropy in Single-Crystal Refractory Compounds. vol. 2, p 217, F.W. Vahldiek, S.A. Mersol, (Eds.) New York, Plenum Press (1968).

[19] D.H. Hoat, Electronic structure and thermoelectric properties of Ta-based half-Heusler Comp. Mat. Sci. 159 470–477 (2019).

[20] H.A.R. Aliabad, M. Ghazanfari, I. Ahmad, M.A. Saeed, Ab initio calculations of structural, optical and thermoelectric properties for CoSb3 and ACo4Sb12 (A = La, Tl and Y) compounds, Comput. Mater. Sci. 65, 509–519 (2012).

[21] O. Rabin, Yu. Ming, L. Mildred. Anomalously high thermoelectric figure of merit in Bi1−xSbx nanowires by carrier pocket alignment. Appl. Phys. Lett. 79, 81–83 (2001).

[22] T. Takeuchi, Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials. Mater. Trans. 50, 2359–2365 (2009).

[23] A. Birsan, V. Kuncser, J. Magn. Magn. Mater 388 (2015).

[24] N. Xing, Y. Gong, W. Zhang, J. Dong, H. Li, Comput. Mater. Sci 45(2), 489-493 (2009).

[25] K. Özdog, I. Galanakis, J. Magn. Magn. Mater 321(15), L34-L36 (2009).

[26] A. Abada, K Amara, S. Hiadsi, B. Amrani. J. Magn. Magn. Mater 388, 59-67 (2015).

[27] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, A. H. Reshak, Comput. Mater. Sci 38(2), 263-270 (2006).

[28] M. Born, K. Huang, Dynamical theory of crystal lattices. (Oxford University Press, 1954).

[29] W. Voigt, Handbook of Crystal Physics, Advances in Earth Science (Leipzig: Teubner, 1928).

[30] Reuss, Ajzamm. Z. Angew. Math. Mech 9, 49-58 (1929).

[31] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65, 349 (1952).

[32] S. F. Pugh, Xcii. The London, Edinburgh, And Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 45 (367), 823-843 (1954).

[33] M. Labidi, S. Labidi, F. E. H. Hassan, M. Boudjendlia, R. Bensalem, Mater. Sci. Semicond 16(6), 1853-1858 (2013).

[34] D. G. Pettifor, Mater. Sci. Technol 8(4), 345-349 (1992).

[35] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A. Bakuta, Handbook on Elastic Constants and Moduli of Elasticity for Metals and Nonmetals (Naukova Dumka, Kiev, 1982).

[36] W, H. Xie, Y. Q. Xu, B. G. Liu, D. G. Pettifor, Phys. Rev. Lett 91, 037204 (2003).

[37] W. E. Pickett, J. S. Moodera, Phys. Today 54(5), 39-45 (2001).

[38] I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66(17), 174429 (2002).

[39] Erturun U, Erermis K, Mossi K. Effect of various leg geometries on thermomechanical and power generation performance of thermoelectric devices. Appl Therm Eng 2014 ;73(1) :126e39.

[40] Hadizafar, L.; Azarmanesh, M.N.; Ojaroudi, M. Enhanced bandwidth double-fed microstrip slot antenna with a pair of l-shaped slots. Prog. Electromagn. Res. 2011, 18, 47–57

[41] Franz, R., & Wiedemann, G. Ueber die wärme-leitungsfähigkeit der metalle. Annalen der Physik, 165(8), 497-531. (1853)

[42] Lee, D. B., Roberts, M., Bluchel, C. G., & Odell, R. A. (2010). Zirconium: biomedical and nephrological applications. Asaio Journal, 56(6), 550-556.

[43] Yin, L., Nakanishi, Y., Alao, A. R., Song, X. F., Abduo, J., & Zhang, Y. (2017). A review of engineered zirconia surfaces in biomedical applications. Procedia Cirp, 65, 284-290.

Conclusion Générale et Perspectives

Les objectifs que nous avons établis dans ce travail sont divisés en deux parties : La première est relative à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectriques des composés TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn. Puis on s'est intéressé aux propriétés magnétiques des alliages full-heusler Mn_2ZrX (X = As, Bi) dans la structure de type Hg_2CuTi.

Nous avons utilisé les calculs du premier principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K, pour étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés TaCoSn, TaIrSn et TaRhSn, nous avons calculé les constantes structurales et élastiques en utilisant le potentiel du gradient généralisé développé par Perdew-Burke-Ernzerhof pour les solides (GGA-PBEsol), et les structures électroniques sont calculées avec le potentiel GGA-PBEsol et améliorées par le potentiel Becke-Johnson modifié par Tran– Blaha (TB-mBJ), nos résultats montrent que nos composés sont des semi-conducteurs. Ensuite nous avons étudié les propriétés thermoélectriques à différentes températures par rapport aux niveaux de dopage de type p et de type n en faisant varier le potentiel chimique. Les performances thermoélectriques tels que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et thermique, le facteur de puissance thermoélectrique avec la concentration optimale du dopage sont également discutés en détail en utilisant le code de BoltzTraP et les résultats montrent que les facteurs de puissance thermique sont plus importants pour le dopage de type p et la valeur maximale de ces facteurs indique le niveau optimal de ce type de dopage qui donne lieu à des performances thermoélectriques très élevées de ces matériaux.

La deuxième partie consiste à étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et demi-métalliques des alliages Full-Heusler Mn_2ZrX (X = As, Bi) dans la structure de type Hg_2CuTi, nous avons effectué les calculs d'énergie totale pour trouver les constantes de réseau optimisées, ainsi que l'énergie de formation. Les paramètres élastiques prédits montrent que ces matériaux sont mécaniquement stables, les résultats ont montré que les alliages Mn_2ZrX (X = As, Bi) sont des ferrimagnétiques demi-métalliques avec des bandes interdites indirectes de 0,714 eV et 0,667 eV, respectivement et le moment magnétique total calculé de Mn_2ZrX (X = As, Bi) est un nombre entier de 01 μB, qui suit la règle de Slater-Pauling.

A l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics nous avons ensuite effectué une simulation de deux applications différentes une dans la thermoélectricité et l'autre dans le magnétisme. La première application consiste à simuler un générateur thermoélectrique où nous avons proposé notre propre

géométrie et modélisé différentes géométries de jambes thermoélectriques pour évaluer celle qui donne de meilleures résultats ainsi que la simulation de l'effet de distribution de la température dans les différentes jambes thermoélectriques. La deuxième application est la simulation du chauffage par micro-ondes d'une tumeur cancéreuse, qui est une méthode invasive conçu pour cibler et détruire les tumeurs cancéreuses. Dans cette application nous avons utilisé le matériau Mn_2ZrAs et exposé la distribution de température qui en résulte dans le tissu hépatique pour une puissance micro-onde d'entrée de 10 W et on a ensuite calculé le taux d'absorption spécifique pour la sonde insérée dans le tissu hépatique.

Le principal moyen d'augmenter la durabilité est d'améliorer l'efficacité des appareils thermoélectriques du point de vue des matériaux est d'améliorer le facteur de mérite ZT des matériaux thermoélectriques déployés. Il existe maintenant des matériaux avec $ZT > 1$ à la température ambiante et même $ZT \geq 3$ a été enregistré dans quelques matériaux, les matériaux avec une moyenne de $ZT \approx 1$ nécessiteraient une différence de température à travers l'appareil de $\Delta T > 250$ K pour atteindre une efficacité de conversion de 10 %, alors que le déploiement de matériaux avec une moyenne de $ZT \approx 2$ ne nécessiterait que $\Delta T > 150$ K pour obtenir la même conversion de 10 %. Cependant, pour rivaliser d'efficacité avec d'autres technologies, un ZT d'au moins quatre est requis. Une deuxième approche pour améliorer la durabilité des dispositifs biomédicales consiste à se concentrer sur la biocompatibilité et la toxicité des matériaux utilisée.

Finalement, il convient de présenter un aperçu des perspectives qu'ouvre cette thèse et cela pose un énorme défi qui est le développement de matériaux innovants en matière de performance de biocompatibilité, de non toxicité et non coûteuse, ainsi la continuité de ce travail est d'étudier les propriétés thermoélectriques des matériaux qui répondent à certains besoins des dispositifs médicaux avancées traduits par un ZT supérieur ou égal à 4. Dans le domaine magnétique le développement des aimants a toujours été motivé par la nécessité de fournir une plus grande énergie magnétique dans des volumes de plus en plus petits et les aimants qui ont des composants à base de métaux de transition fournissant une magnétisation très élevée, aux différentes échelles en particulier l'échelle nanométrique et microscopique.

Publications

SPIN Vol. 13, No. 3 (2023) 2350012 (10 pages)
© World Scientific Publishing Company
DOI: 10.1142/S2010324723500121

First-Principles Study of Structural, Electronic, Magnetic and Half-Metallic Properties of Mn_2ZrX (X = As, Bi) Full Heusler Alloys

Ahmed Khaldi*,‡, Mostefa Zemouli†, Yassine Benallou*,§, Mehdi Damou*, Kadda Amara† and Mohamed El Keurti†

*Department of Electronics, Technology Laboratory of Communication
University of Saida — Dr. Moulay Tahar, 20000 Saïda, Algeria

†Department of Physics, Laboratory of Physico-chemical Studies
University of Saida — Dr. Moulay Tahar, 20000 Saïda, Algeria
‡khaldi_ahmed76@yahoo.com; ahmed.khaldi@univ-saida.dz
§benallou06@yahoo.fr

Received 2 November 2022
Accepted 6 February 2023
Published 7 April 2023

In this paper, the structural, electronic, magnetic, and half-metallic properties of full-Heusler alloys Mn_2ZrX (X = As, Bi) in the Hg_2CuTi-type structure have been studied by using the first-principles-based density functional theory (DFT) with the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method. Mn_2ZrX (X = As, Bi) compounds are found to be half-metallic ferrimagnets. The calculated total magnetic moments of the Mn_2ZrX (X = As, Bi) alloys are estimated at 01 μ_B according to the Slater–Pauling rule of $M_{\text{tot}} = (Z_{\text{tot}}–24)\ \mu_B$. It was discovered that Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi maintained their half-metallicity for a lattice constant interval of 5.72 to 6.26 Å and 6.33 to 6.62 Å, respectively, and present a maximum degree of spin polarization at the Fermi level. In addition, the predicted formation energy and elastic parameters show that these materials are mechanically stable. All of these results indicate that these new Mn_2-based heusler alloys are able to be the candidates for spintronic applications.

Keywords: Half-metallic; Heusler alloys; Hg_2CuTi; type structure; DFT.

1. Introduction

Materials having half-metallicity character have generated a great deal of interest because of its practical application devices. They are able to improve the efficiency of spintronic apparatus.[1] Half-metallicity is absolutely required and can be applied to giant magnetoresistance (GMR) and tunnel magnetoresistance (TMR).[2,3] This half-metallic character reflects the fact one spin channel has a semiconductor energy gap, whereas the other has a metallic energy gap and a 100% spin polarization at the Fermi level. In order to elucidate the half metallicity nature for different materials, several studies have been carried out on different materials, such as dilute magnetic semiconductors,[4,5] zinc blend transition-metal pnictides, chalcogenides,[6–12] ferromagnetic metallic oxides,[13–15] and finally ferromagnets heusler, which have undergone a special intention.[16]

Since Fritz Heusler's[17] discovery of Heusler materials in 1903, full heusler compounds have been one of the

most desired classes of materials. Due to their new features and potential uses in spintronics devices, in spite of the fact that the heusler alloys were discovered in 1903, their crystal structures were not fully comprehended. Due to the limited amount of structure testing devices available at that time, research on crystal structure determination did not begin until 30 or 40 years ago. In 1934, Bradley and Rodgers[18] ordered that the Cu_2MnAl alloy must have an L_{21} structure. In 1969, Webster summarized the research results of heusler alloys and discussed the structure and magnetic properties of heusler alloys throughout an article entitled "Heusler alloys".[19] Later, there was a lengthy period of inactivity in the field of heusler alloy research. In 1983, Groot *et al.*[16] revealed the half-metallic ferromagnetism of NiMnSb, followed by the discovery of other Heusler alloys with half-metallic ferromagnetism character. Vasilev *et al.*[20] developed the Ni_2MnGa alloy ferromagnetic shape memory effect in 1993. The discovery of heusler alloys dates back over a hundred years and has returned as a research focus in the last two decades, where heusler alloys' crystal structure has steadily become clearer in recent years.

Initially, research on heusler alloys was based on compounds containing Cu and Mn atoms, and by substituting atoms, more novel heusler alloys were developed and investigated later. At present, heusler alloys come in a wide variety of compositions.

Due to their various applications, Mn_2-based heusler alloys Mn_2YZ have recently attracted much attention and interest. Although their low magnetic moment makes them less susceptible to outside forces, they do not produce a very strong magnetic field. In addition, because of the martensitic transition, these alloys have potential uses in ferromagnetic-shape-memory alloys (FSMAs) and spin transfer torque (STT) memories.[21–24] Among Mn_2YZ full-heusler compounds, Mn_2VAl was first studied by first-principles calculations and predicted to be a half-metallic ferrimagnet.[25] Since then, the electronic structures of several Mn_2-based compounds have been demonstrated to be half-metallic ferromagnetic such as Mn_2YGa (Y = V, Nb, Ta),[26] $Mn_2Ge_xAs_{1-x}$ ($x = 0.25$, 0.50, 0.75, 1),[27] Mn_2LiAs, Mn_2LiSb,[28] Mn_2VIn (001) films,[29] and Mn_2RuZ (Z = Si and Ge).[30] However, little theoretical research has been done on the Mn_2ZrX half-metallic heusler alloys. Abada *et al.*[31] studied Mn_2ZrSi and Mn_2ZrGe compounds and found that these heusler's alloys are 100% spin polarized half-metallic ferromagnets with magnetic moments of $2.00\,\mu_B$. More recently, the work of Amirabadizadeh *et al.*[32] confirmed the half-metallicity of another Cu_2MnAl-type Mn_2-based Heusler alloy, namely Mn_2ZrAs, which was found to be ferrimagnetic with $1.00\ \mu_B$ magnetic moment and 97% spin polarization at Fermi level. It is noteworthy that the most investigated compounds are Mn_2YZ heusler alloys having 3d transition metal components in the Y position, and only a few investigations are published in the literature for Mn_2-based heusler compounds with 4d or 5d transition metal elements. In this paper, we propose a first-principles theoretical investigation of the structural, electronic, and magnetic properties of Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi Hg_2CuTi_type Heusler alloys. Note that as far as we are aware, there is no comparable experimental data available for these compounds.

This paper is organized as follows. In Sec. 2, a brief presentation of the computational techniques is used in this study. The findings for the magnetic, elastic, electrical, and structural properties are presented in Sec. 3. Finally, a conclusion is given in Sec. 4.

2. Computational Details

The elastic, structural, electronic, and magnetic properties of Mn_2ZrX (X = As, Bi) heusler compounds in the Hg_2CuTi_type structure are investigated by mean of the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) approach as incorporated in the WIEN2k code.[33] The exchange and correlation potential are treated using the generalized gradient approximation of Perdew–Burke and Ernzerhof (GGA-PBE).[34] Additionally, the TB-mBJ approximation has been applied in order to give better band gap predictions. The sphere radii in the calculations are taken to be 2.26 Å for Mn atom and 2.20 Å for both the As and Bi atoms. The maximum value for the valence wave functions inside the atomic sphere corresponds to $l_{max} = 10$. The Kohn–Sham wave functions were expanded up to $R_{mt}.K_{max} = 8$, where K_{max} is the greatest reciprocal lattice vector utilized in the plane wave expansion and R_{mt} is the shortest of the muffin-tin sphere radii. The core and valence states are split apart with a selected cut-off energy equal to -6.5 Ry. The Brillouin zone integrations for self-consistent cycles were treated with a fixed number of k-points of 4000. The energy convergence threshold is set to 10^{-5} Ry.

3. Results and Discussion

3.1. *Structural properties*

The typical formula for heusler compounds is X_2YZ, where X and Y are transition metal elements, and Z is a member of the main group. The full-heusler compounds crystallize in the face-centered-cubic (FCC) lattice in two structure types, namely the Hg_2CuTi-type and the Cu_2MnAl-type. In the Hg_2CuTi-type structure with the space group F-43m(no.216), the positions of the X atoms are A (0, 0, 0) and B (1/4, 1/4, 1/4), while the Y and Z atoms are in positions C (1/2, 1/2, 1/2) and D (3/4, 3/4, 3/4), respectively.[35] In the Cu_2MnAl-type structure with the space group Fm-3m (no. 225), X atoms occupy the A (0, 0, 0) and C (1/2, 1/2, 1/2) sites, Y atoms are located at B (1/4, 1/4, 1/4) sites, and Z atoms are located at D (3/4, 3/4, 3/4) position in Wyckoff coordinates. It is well known that the Hg_2CuTi-type structure is frequently observed when the nuclear charge of the Y element is greater than that of the X element with the same period.[36,37] In our case, Z(Zr) > Z(Mn). Consequently, Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi alloys were investigated in the Hg_2CuTi-type structure.

The non-magnetic (NM) and ferromagnetic (FM) total energy as a function of the volume of the Mn_2ZrX (X = As, Bi) ternary half-heusler alloys is calculated to determine the lowest energy configuration. Their corresponding representative curves for the FM and NM magnetic phases are plotted in Fig. 1. There is no doubt that the FM phase for both compounds has lower energies than the NM phase.

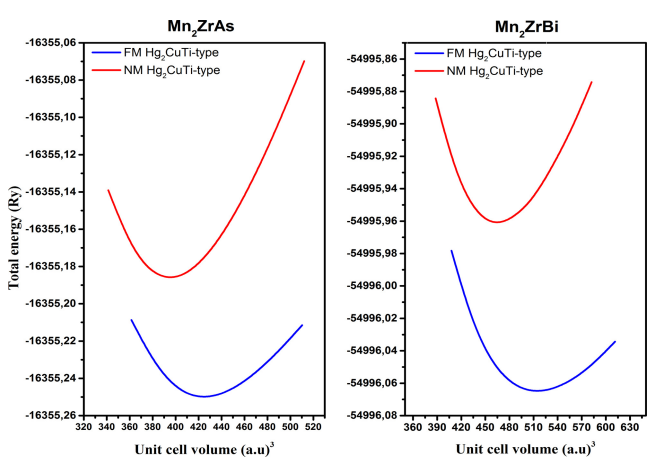


Fig. 1. Total energy as a function of unit cell volume for the Mn_2ZrX (X = As, Bi) compounds in the Hg_2CuTi-type structure.

As a consequence, the FM phase is the most stable for both Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi compounds.

The equilibrium structural parameters, including the equilibrium lattice parameter (a), bulk modules (B), and pressure derivatives of these modules (B′), are deduced by fitting the total energies as a function of equilibrium volume with the Murnaghan equation of state,[38] which is represented by

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

where B is the bulk modulus, and B′ is its first pressure derivative and E_0 is the equilibrium energy. V_0 is the unit-cell volume at zero pressure. The calculated values of the structural parameters of Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi together with other theoretical values are listed in Table 1. It is evident that the lattice constant of Mn_2ZrBi is slightly greater than that of Mn_2ZrAs. This is due to the size of the atomic radius of the Bi atom, which is larger than that of the As atom, even though the bulk modulus decreases with atomic number.

As the Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi are not synthesized yet, it is necessary to verify their thermodynamic stability and the possibility of their experimental synthesizing. We have calculated the formation energy E_f, which is the difference in energy between a crystal's component solid phases and the crystal itself at absolute zero, following the relation:

$$E_f = E(\mathrm{Mn_2ZrX}) - 2E(\mathrm{Mn}) - E(\mathrm{Zr}) - E(X) \quad (X = \mathrm{As, Bi}), \qquad (2)$$

where E(Mn_2ZrZ) is the equilibrium total energy of Mn_2ZrZ compounds, and E(Mn), E(Zr), and E(X) are the fundamental state energies per atom of each elemental bulk of Mn, Zr, and X elements, respectively. For the Hg_2CuTi-type structure, the formation energies of the Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi compounds are −1.165 and −0.849 Ry, respectively. The negative values of formation energy indicate the thermodynamic stability of the studied compounds and, hence, they may be manufactured in practice.

3.2. *Elastic properties*

The response of crystalline solids to external stresses is entirely dependent on the elastic constant and modulus. These quantities are fundamental parameters and are closely connected to the bond strength and the compound lattice stability.[39] Since

Table 1. Calculated lattice constant (a), bulk modulus (B), pressure derivative (B′), the majority-spin band gap, and formation energy (E_f) of Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi in the optimized Hg_2CuTi_type structure for the FM state.

Compounds	a (Å)	B (GPa)	B′	Gap (eV)	E_f (Ry)
Mn_2ZrAs_FM Hg_2CuTi_type	6.1574	157.7206	4.4434	0.714	−1.165
Mn_2ZrBi_FM Hg_2CuTi_type	6.5050	131.7123	4.5664	0.667	−0.849
Other calculations[31]					
Mn_2ZrSi_FM	6.004	187.015	4.259	0.505	−1.672 eV

neither theoretical or experimental data are available on the elastic constants of these compounds, these parameters are evaluated using the basic numerical principles technique, where the energy curve's curvature is a function of stress is analyzed for the selected deformation of the unit cell. The cubic structure has only three independent elastic constants, namely C_{11}, C_{12}, and C_{44} were estimated using energy minimization for the cubic structures. Table 2 includes the computed values for the anisotropy constant A, anisotropy percent A_G, Cauchy pressure C_P, Young's modulus E, ductility modulus G, Poisson's ratio ν, and B/G ratio. In view of Table 2, it is observed that C_{11}, which correspond to unidirectional compression in the main crystallographic direction, is much higher than C_{44}, revealing that the herein studied compounds are less resistant to shear deformation in comparison to unidirectional compression resistance. It can also be noted that these compounds possess a high Young's modulus of elasticity, which indicates their rigidity. The calculated elastic constants verify the mechanical stability criteria proposed by Born and Huang[40] which are

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \\ C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{12} < B < C_{11}. \tag{3}$$

On the other hand, and by applying the Voigt–Reuss–Hill approximations[41–43] to the single-crystal elastic constants from the C_{ij} approach, the polycrystalline elastic moduli of the compounds under investigation, including the bulk modulus B, shear modulus G, Young's modulus E, and Poisson's ratio ν, were determined, the corresponding results are listed in Table 2.

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \tag{4}$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \tag{5}$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}, \tag{6}$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2}, \tag{7}$$

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)}, \tag{8}$$

$$V = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}, \tag{9}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})}. \tag{10}$$

To estimate the ductile and brittle nature of polycrystalline materials, Pugh[44] suggested an empirical formula which gives the ratio of the bulk modulus to shear modulus (B/G). That is, if the B/G ratio is greater than 1.75, the material is classified as ductile; alternatively, it is of a brittle character.[45] The B/G ratios for the considered compounds exceed 1.75, leading to the ductile

Table 2. Elastic parameters C_{ij} (in GPa), Young's modulus E (in GPa), the shear moduli G, G_V, and G_R (all in GPa), Poisson's ratio (ν), the anisotropy elastic A, and the B/G ratio (where B is the bulk modulus in GPa) calculated for Mn_2ZrX (X = As, Bi).

Compounds	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G_V	G_R	G	E	ν	A	B/G
Mn_2ZrAs	257.786	133.513	84.429	41.741	73.833	57.787	156.166	0.35	1.35	3.02
Mn_2ZrBi	276.302	133.798	96.934	86.661	84.719	85.69	222.083	0.29	1.36	2.11

Table 3. Computed total and partial magnetic moments for Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi.

Compounds	Total (μ_B)	Mn (μ_B)	Zr (μ_B)	As, Bi (μ_B)	Interstitial (μ_B)
Mn_2ZrAs Hg_2CuTi_type	0.9997	0.67488	−0.17061	−0.01717	−0.16221
Mn_2ZrBi Hg_2CuTi_type	1	0.62228	−0.13404	−0.03138	−0.07913
Other calculations[31]					
Mn_2ZrSi	2.000	1.106	−0.159	−0.046	−0.007

behavior of Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi materials. According to Pettifor,[46] Cauchy pressure, defined as $C_{12}-C_{44}$ for a cubic system, can be exploited to investigate the nature of the bonding in a material. The material is ductile if the pressure result is much more positive and has more metallic bonds, whereas a negative value of the Cauchy pressure indicates that the material is brittle with covalent bonding. From Table 3, the estimated values of Cauchy pressure of Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi are 49.08 and 36.86 GPa, respectively, showing the metallic nature of the bonding in both compounds, leading to the ductility character. Another important quantity due to Frantsevich *et al.*[47] is called Poisson's ratio (ν) which is used to characterize the bonding properties correlated with the ductility/brittleness of solid materials. The value of Poisson's ratio for covalent materials is usually small ($\sim$0.1), while for ionic compounds its typical value is 0.26. In general, a lower ν value than 0.26 indicates that the material is of metallic bonding with brittle behavior. The values of Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi are 0.35 and 0.29, respectively, which means that our materials present a higher covalent contribution in intra-atomic bonding. These outcomes are consistent with the corresponding B/G and C_p values. In addition, elastic anisotropy (A), which is closely related to the possibility of causing micro cracks in the material, is calculated. For a completely isotropic system, the anisotropy factor assumes the value of the unit, and the deviation of the unit measures the degree of elastic anisotropy. The calculated values of the anisotropy factors for Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi are found to be 1.35 and 1.36, respectively, implying that both of the materials exhibit considerable anisotropy.

3.3. *Electronic properties*

Figure 2 illustrates the calculated electronic band structures in the spin-polarized formalism of Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi compounds along the high symmetry directions in the Brillouin zone. The band structures of the two compounds exhibit a remarkable similarity where the minority-spin channel presents metallic character, while the majority-spin bands have an indirect Γ–X band gap of 0.714 eV and 0.667 eV for Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi, respectively, which indicate the semiconducting behavior around the Fermi level. This behavior of the density of states is specific to the half-metallic character of the materials lattice constants at equilibrium. These gaps give spin polarization of 100% at E_F, which gives rise to the half-metallic (HM) nature at equilibrium.

Another crucial factor for half-metallic compounds is the spin-flip gap (HM gap), which is defined as the minimal energy needed to flip an electron from the maximum valence band to the spin-up Fermi level. The HM gaps for Mn_2ZrX (X = As, Bi) alloys are 0.0647 eV and 0.0169 eV, respectively. The non-zero values of HM gaps confirm that the alloys under study are true HM materials.[48]

To elucidate the electronic band structures characteristics, the spin-polarized partial densities of states for Mn_2ZrX (X = As, Bi) alloys are investigated and plotted in Fig. 3. Obviously and as expected, the total and partial DOS for both Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi compounds are similar due to the likeness of their crystal structures and chemical environments. From the DOSs figures, one can see that the spin-up states have no DOS at the Fermi level, while an intersection at the E_F level is clearly seen for the spin-down states, therefore Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi compounds are half-metallic materials. For the two investigated materials, the DOS in the lower energy range extending from −6 eV to −3 eV is almost same in spin-down and spin-up directions, and corresponds to (As, Bi) p states. The s band is very low in energy and well

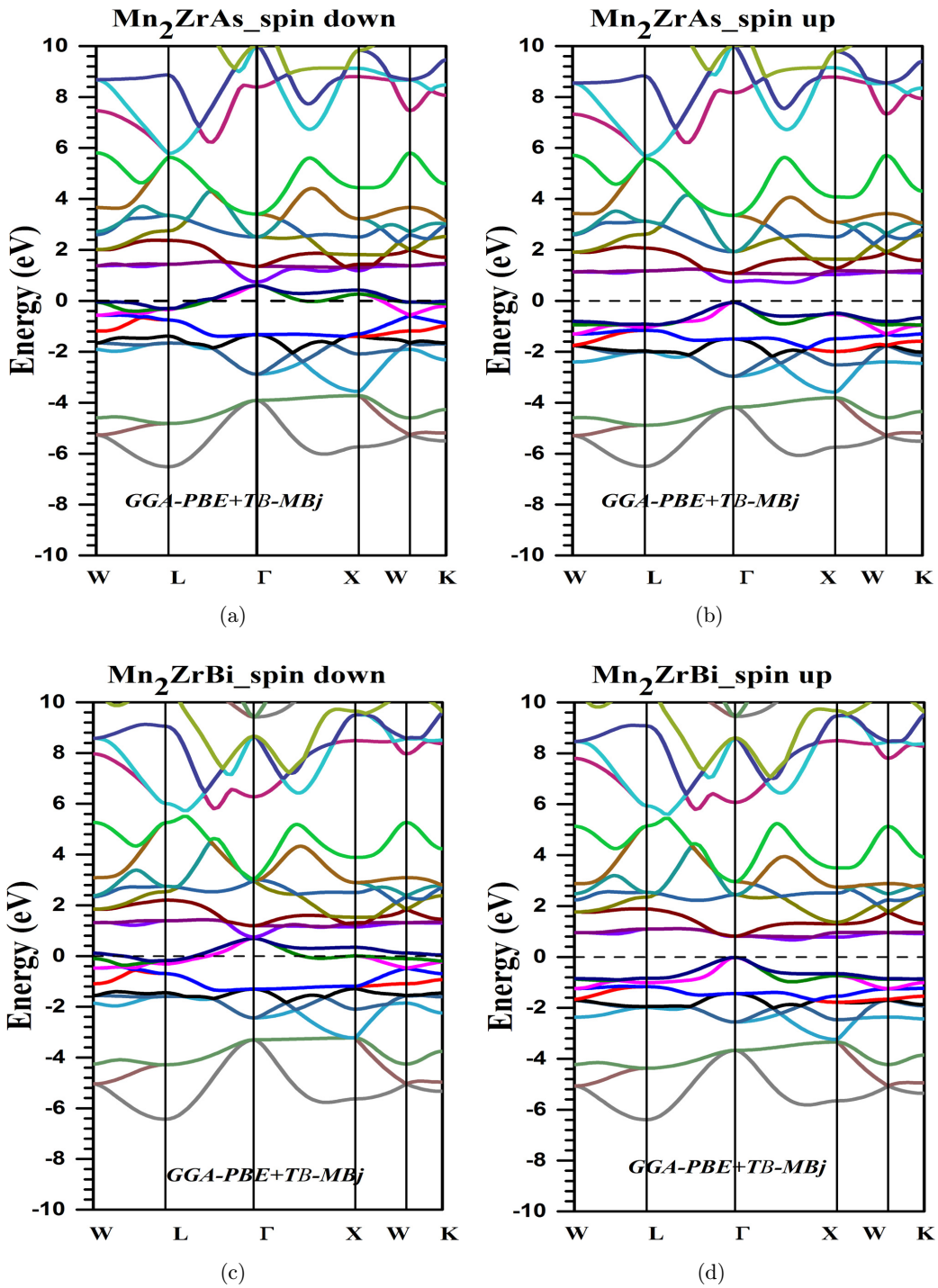
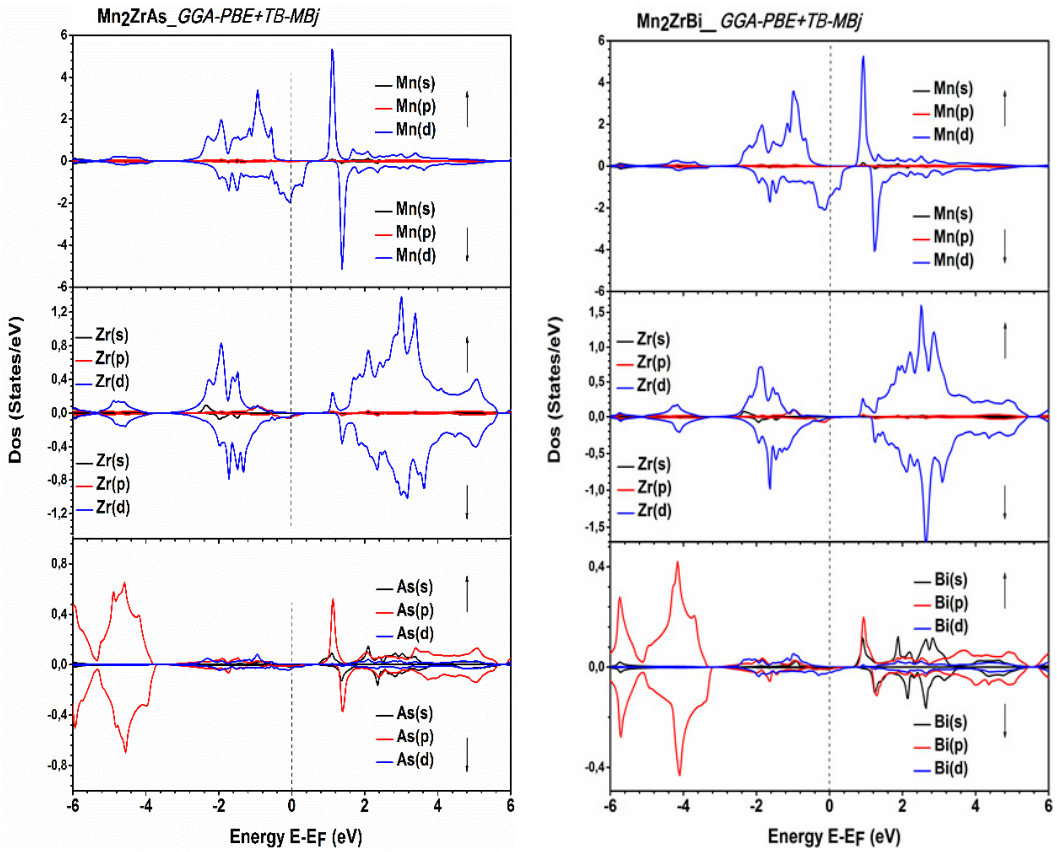


Fig. 2. Band structures of Mn_2ZrX (X = As, Bi) alloys at equilibrium for the spin-down and spin-up polarizations.

separated from other bands. The energy range from −3 to 0 eV is dominated by Mn 3d orbitals with a contribution from Zr 4d states in the two materials. The DOS around and below E_F is mainly correlated with Mn 3d states. This demonstrates that the higher-valence transition metal Mn atom is responsible for the existence of the bonding states. While, the Zr 4d orbitals are mainly located above the Fermi level, which means that the unoccupied antibonding states mostly are due to the lower valence transition metal Zr atom. Additionally, we can notice that the overall shapes of the partial atomic densities of



(a) (b)

Fig. 3. Calculated partial DOSs with GGA-PBESOL + TB-MBJ for Mn_2ZrX (X = As, Bi) alloys at their equilibrium lattice constants.

Mn_2ZrAs are similar to that of Mn_2ZrBi. Far from the Fermi level in the unoccupied antibonding bands, the contribution to the densities of states of Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi is principally due to the Zr 4d orbitals for the two spin-directions.

3.4. *Magnetic properties*

The predicted total magnetic moments per unit cell at the equilibrium lattice constants of Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi alloys are equal to 1.000 μ_B, which is an integer value specific to the half metallic compounds.[49] The total, atom-resolved magnetic moments and the interstitial moments in the unit cell for Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi are illustrated in Table 3. The total magnetic moment is mostly attributed to Mn atoms. This results from the exchange splitting between the spin up and spin down states of Mn atom. On the other hand, for both compounds, the partial magnetic moments directions of Zr and sp atoms (As and Bi) are anti-parallel to that of the Mn atom. Consequently, this atomic moment arrangement induces a ferrimagnetic state. As can be seen in Table 3, the sp atoms present an insignificant contribution to the total magnetic moment. Furthermore, the interstitial magnetic moment is found to be small and negative.

It is well known that, generally, the full-heusler alloys follow the empirical Slater–Pauling rule[50]

$$M_{\text{tot}} = (Z_{\text{tot}} - 24)\mu_B, \tag{11}$$

where M_{tot} represents the total moment, and Z_{tot} stands for the total valence electrons number in the formula unit.

It should be noted that the above rule cannot be applied to half-metallic full heusler's having less than 24 electrons per unit cell, as in our case. Hence, another relationship must be applied. The total magnetic moment M_{tot} results from the uncompensated spins, so that

$$M_{\text{tot}} = (N_{\text{maj}} - N_{\text{min}})\mu_B = (2N_{\text{maj}} - Z_{\text{tot}})\mu_B, \tag{12}$$

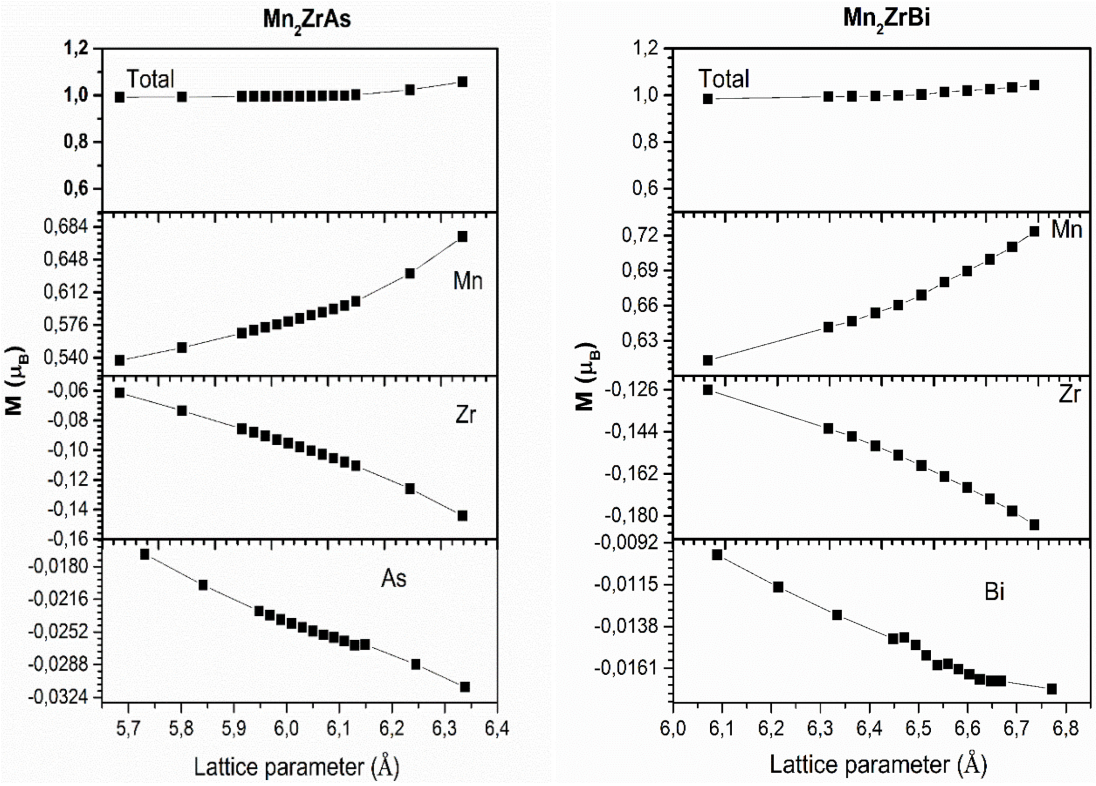


Fig. 4. Total and atomic magnetic moments as functions of the lattice constant for the Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi alloys.

where N_{min} and N_{max} represent the total number of the occupied band minority and majority spin states, respectively. For the herein studied alloys, a total of 12 electrons per unit cell occupy the majority-spin bands, thus the suitable relationship for these compounds is

$$M_{tot} = (24 - Z_{tot})\mu_B. \tag{13}$$

For Mn_2ZrAs (Bi), $Z_{tot} = 23$ distributed as follows: 14 from of the two Mn atoms, 4 from the Zr atom, and 5 from the As (Bi) atom. The resulting magnetic moment is 01 μ_B per unit cell, which is equal to the predicted total magnetic moment with ab initio calculations. Furthermore, the partial magnetic moment of Mn atoms is anti-parallel aligned to those of both Zr and As (Bi) atoms. As a result, Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi are half-metallic ferrimagnet compounds.

Since the lattice constant might vary significantly and deviate from its equilibrium value under strain, the aim of the next step is to analyze the influence of the variation of the lattice parameter on the total magnetic moment and half-metallicity of the investigated compounds. As has been found in Ref. 31, the energy band gap in heusler alloys depends on the lattice parameter and increases with the contraction of the lattice, inducing in increase of its spin polarization, which is desirable for spintronics applications. To this end, the behavior of the total and the partial magnetic moments of Mn, Zr, As (Bi) atoms as a function of the lattice constant are performed and illustrated in Fig. 4. It is clear that total magnetic moment remains an integer of 1 μ_B and maintain 100% spin polarization when varying the lattice constant from 5.72 to 6.26 Å for Mn_2ZrAs and from 6.33 to 6.52 Å for Mn_2ZrBi, resulting in total spin polarization. As a result, Mn_2ZrAs exhibits a larger region of half-metallicity compared to Mn_2ZrBi. By examining the behavior of different atomic moments when increasing the lattice parameters, we can observe that the predicted magnetic moments of the Mn atoms undergo a net increase when expanding the lattice constant. This increase is compensated by a decrease in the magnetic moment of the Zr atom, keeping the total magnetic moment constant and integer. Note that the change in the partial magnetic moment of As and Bi is insignificant. The enhancement of the spin moments of Mn and Zr (with absolute value) atoms can be explained by the decrease of the hybridization effect between adjacent atoms under lattice expansion.

4. Conclusion

The structural, electronic, and magnetic properties of the Mn_2ZrX (X = As, Bi) full-heusler alloys in the Hg_2CuTi-type structure have been investigated using first-principles calculations based on density functional theory (DFT). We have performed the total energy calculations to find the optimized lattice constants. The results showed that Mn_2ZrX (X = As, Bi) alloys are half-metallic ferrimagnets (HMF) with indirect band gaps of 0.714 eV and 0.667 eV, respectively. The calculated total magnetic moment of Mn_2ZrX (X = As, Bi) is an integer number of $01\,\mu_B$ per formula unit, which follows the Slater–Pauling rule as $M_{tot} = (24 - Z_{tot})\mu_B$. Mn_2ZrAs and Mn_2ZrBi retain half-metallicity character at lattice constants interval of 5.72–6.26 Å and 6.33–6.62 Å, respectively, resulting in total spin polarization at the Fermi level. Mn_2ZrAs has a larger region of half-metallicity compared to Mn_2ZrBi, indicating its resistance to lattice constant changes. Therefore, the Mn_2ZrX (X = As, Bi) compounds are good candidate materials for spintronics applications.

References

1. C. Berthier, L. P. Levy and G. Martinez, *High Magnetic Fields: Applications in Condensed Matter Physics and Spectroscopy* (Springer, Berlin Heidelberg, 2001).
2. S. Chadov, T. Graf, K. Chadova, X. Dai, F. Casper, G. H. Fecher and C. Felser, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 047202 (2011).
3. M. Hara, J. Shibata, T. Kimura and Y. Otani, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 082501 (2006).
4. Y. Zhang, W. Liu and H. Niu, *Solid State Commun.* **145**, 590 (2008).
5. Y. Saeed, S. Nazir, A. Shaukat and A. H. Reshak, *J. Magn. Magn. Mater* **322**, 3214 (2010).
6. I. Galanakis and P. Mavropoulos, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **67**, 104417 (2003).
7. Y. Q. Xu, B. G. Liu and D. G. Pettifor, *Phys. B: Condens. Matter* **329**, 1117 (2003).
8. K. L. Yao, G. Y. Gao, Z. L. Liu and L. Zhu, *Solid State Commun.* **133**, 301 (2005).
9. K. L. Yao, G. Y. Gao and Z. L. Liu, *Phys. B: Condens. Matter* **366**, 62 (2005).
10. X. F. Ge and Y. M. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater* **321**, 198 (2009).
11. Z. Szotek, W. M. Temmerman and A. Svane, *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, 1816 (2004).
12. W. Song, J. Wang and Z. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **482**, 246 (2009).
13. S. Lv, H. Li, D. Han, Z. Wu, X. Liu and J. Meng, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 416 (2011).
14. X. Q. Chen, R. Podloucky and P. Rogl, *Int. J. Appl. Phys.* **100**, 113901 (2006).
15. K. Özdog, I. Galanakis and E. Şaşiog, *Solid State Commun.* **142**, 492 (2007).
16. R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
17. F. Heusler, W. Starck and E. Haupt, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **5**, 219 (1903).
18. A. J. Bradley and J. W. Rodgers, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Contain. Pap. Math. Phys. Character* **144**, 340 (1934).
19. P. J. Webster, *Contemp. Phys.* **10**, 559 (1969).
20. A. N. Vasilev, A. K. V. Kokorin, V. A. Chernenko and J. Tani, *J. Exp. Theor. Phys.* **58**, 306 (1993).
21. J. Chen, H. Luo, P. Jia, F. Meng, G. Liu, E. Liu and G. Wu, *J. Magn. Magn. Mater.* **365**, 132 (2014).
22. J. Winterlik, S. Chadov, A. Gupta, V. Alijani, T. Gasi, K. Filsinger, B. Balke, G. H. Fecher, C. A. Jenkins, F. Casper, J. Kubler, G.-D. Liu, L. Gao, S. S. P. Parkin and C. Felser, *Adv. Mater.* **24**, 6283 (2012).
23. W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Phys. Today* **54**, 39 (2001).
24. T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Ensling, B. Mühling, P. Gütlich and R. J. Cava, *J. Solid State Chem.* **176**, 646 (2003).
25. R. Weht and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **60**, 13006 (1999).
26. L. Fan, F. Chen, C. M. Li, X. Hou, X. Zhu, J. L. Luo and Z. Q. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.* **497**, 166060 (2020).
27. J. T. Song and J. M. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **460**, 461 (2018).
28. W. Yao, J. Zhou, D. Zeng, H. Wan, W. Ruan, L. Liu and Y. Wen, *J. Magn. Magn. Mater.* **503**, 166642 (2020).
29. M. Zipporah, M. Robinson, M. Julius and K. Arti, *AIP Adv.* **8**, 055701 (2018).
30. D. Jiang, Y. Ye, H. Liu, Q. Gou, D. Wu, Y. Wen and L. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* **458**, 268 (2018).
31. A. Abada, K. Amara, S. Hiadsi and B. Amrani, *J. Magn. Magn. Mater.* **388**, 59 (2015).
32. A. Amirabadizadeh, S. A. Abbas Emami, Z. Nourbakhsh, S. M. Alavi Sadr and S. M. Baizaee, *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 1035 (2017).
33. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k. An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties, **60** (2001).
34. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
35. A. Birsan and V. Kuncser, *J. Magn. Magn. Mater.* **388**, 1 (2015).

36. N. Xing, Y. Gong, W. Zhang, J. Dong and H. Li, *Comput. Mater. Sci.* **45**, 489 (2009).
37. K. Özdog and I. Galanakis, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, L34 (2009).
38. F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
39. A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache and A. H. Reshak, *Comput. Mater. Sci.* **38**, 263 (2006).
40. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, Oxford, 1954).
41. W. Voigt, *Handbook of Crystal Physics, Advances in Earth Science* (Teubner, Leipzig, 1928).
42. A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
43. R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 349 (1952).
44. S. F. Pugh, Xcii, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **45**, 823 (1954).
45. M. Labidi, S. Labidi, F. E. H. Hassan, M. Boudjendlia and R. Bensalem, *Mater. Sci. Semicond.* **16**, 1853 (2013).
46. D. G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* **8**, 345 (1992).
47. I. N. Frantsevich, F. F. Voronov and S. A. Bakuta, *Handbook on Elastic Constants and Moduli of Elasticity for Metals and Nonmetals* (Naukova Dumka, Kiev, 1982).
48. W. H. Xie, Y. Q. Xu, B. G. Liu and D. G. Pettifor, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 037204 (2003).
49. W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Phys. Today* **54**, 39 (2001).
50. I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, 174429 (2002).

JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS
Vol. 13 No 1, 01011(7pp) (2021)

ЖУРНАЛ НАНО- ТА ЕЛЕКТРОННОЇ ФІЗИКИ
Том 13 № 1, 01011(7cc) (2021)

First Principle Study and Optimal Doping for High Thermoelectric Performance of TaXSn Materials (X = Co, Ir and Rh)

A. Khaldi[1,*], Y. Benallou[1,†], M. Zemouli[2], K. Amara[2], M. El Keurti[2]

[1] *Technology Laboratory of Communication, University of Saida – Dr. Moulay Tahar, 20000 Saïda, Algeria*
[2] *Laboratory of Physico-chemical studies, University of Saida – Dr. Moulay Tahar, 20000 Saïda, Algeria*

(Received 10 January 2021; revised manuscript received 15 February 2021; published online 25 February 2021)

In this paper, the full potential linearized augmented plane wave method implemented in the WIEN2K code with first principles-based density functional theory are used to investigate the structural, elastic, electronic and thermoelectric properties of TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn. The structural and elastic constants are calculated using the generalized gradient potential developed by Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBEsol). The electronic structures are performed by means of GGA-PBEsol and improved by Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) potential. Our results show that the studied compounds are semiconductors with indirect gaps. On the other hand, we investigated the thermoelectric properties at different temperatures with respect to the chemical potential. The results show that the thermopower factors are more important for *p*-type doping than those for *n*-type doping and the maximum value of these factors indicates the optimal hole-doping level which gives rise to high thermoelectric performances of these materials. Finally, we note that the best thermopower values are found for the TaRhSn compound with optimal doping levels of (75.76, 175.60 and 238.92) × 10^{14} μW cm^{-1} K^{-2} s^{-1} at temperatures of 300, 600, and 900 K, respectively.

Keywords: Semiconductors, Thermoelectric performances, GGA-PBEsol, *p*-type and *n*-type doping levels, Thermopower factors, Doping level.

DOI: 10.21272/jnep.13(1).01011 PACS numbers: 72.20.Pa, 61.72.uf, 87.19.rd

1. INTRODUCTION

At present, with an average yield of about 30 %, most energy resources are consumed as thermal energy. The remaining 70 % is lost and the remainder of this residual energy is emitted as thermal energy to the environment. Although the performance of thermoelectric devices is generally low, they are irreplaceable for certain applications as in the of telecommunications field such as power supply of communication relays or emergency communication systems in remote locations, cooling of detection cells in the infrared, cooling of emission laser diodes used in fiber optic telecommunications, and infrared cameras or thermal imagers, High-performance thermoelectric material research is one of the most important axes of renewable energy sources at present [1], different materials with different crystal structures possess thermoelectric properties such as skutterudite, Clathrates, half-Heusler compounds, Chalcogenides and materials based on complex oxide. These materials are used in thermoelectric devices that have shown great promise in the transfer of waste heat so between the various major heat converters they can directly transform heat into electricity. The efficiency of thermoelectric materials can be characterized by the dimensionless figure of merit $ZT = TS^2\sigma/\kappa$, a quantity in which S is the Seebeck coefficient, σ the electrical conductivity, κ the thermal conductivity and T the temperature. However, the development of highly efficient thermoelectric materials is still a great challenge sense it requires the decoupling of σ, S and κ, which are often unfavorably interdependent according to the Wiedemann-Franz law [2].

Recently, R. Gautier et al. [3] predicted the existence of 18 stable compounds by determining the energy distance in ABX systems. These materials are synthesized and studied by X-ray powder diffraction and transmission electron microscopy (TEM). Among these materials, materials TaXSn (X = Co, Ir and Rh) have been identified as typically single-phase crystalline in the form of a cubic structure of LiAlSi-type with a space group F4-3m. In this paper, we report a theoretical study of the structural, elastic, and electronic properties of TaCoSn, TaIrSn, and TaRhSn semiconductors using the density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k package. On the other hand, by mean of BoltzTraP code [4], the thermoelectric performances of these compounds such as Seebeck coefficient, electrical and thermal conductivity, and thermoelectric power factor with optimal doping concentration are also calculated and discussed in detail at temperature range between 300 and 900 K.

2. COMPUTATIONAL DETAILS

We used the calculations of the first principle of the functional density theory (DFT) within the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) [5] implemented in the WIEN2K code [6]. The generalized gradient potential developed by Perdew-Burke-Ernzerhof for solids (GGA-PBEsol) [7] was used to calculate the structural, elastic and electronic properties of the TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn compounds. In order to improve the deviations of the prohibited energy bands of the electronic structures, we used the potential of Tran-Blaha's modified Becke-Johnson (TB-mBJ) because it is

* ahmed.khaldi@univ-saida.dz
† benallou06@yahoo.fr

 © 2021 Sumy State University

very precise to determine the energy gaps of semiconductors [8]. On the other hand, the BoltzTraP program was employed to determine the thermoelectric properties based on analytical expressions of the electronic bands, which are mounted in Boltzmann's semi-classical model [4].

The atomic radii are taken to be 2.50 for Ta and Sn, 2.00, 2.18 and 2.22 for Co, Rh and Ir respectively, which are chosen so that the muffin-tin spheres do not over-lap. The valence wave functions inside the spheres are extended to the $l_{max} = 10$. The particular choices of muffin-tin radii are made in such a way that the interstitial region between the different atomic spheres is as small as possible to ensure rapid convergence. The cut-off energy corresponds to the $R_{MT} \times K_{max}$ taken to be 8. The integration of the Brillouin zone was conducted using the Monkhorst-Pack mesh [9, 10] of (15 × 15 × 15) k-points for all compounds. Convergence has been achieved for the total energy in 10^{-5} Ry. Finally, to obtain more accurate results for the thermoelectric properties of our compounds, the BoltzTraP code is used with a mesh of (34 × 34 × 34) k-points.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Structural Properties

By optimizing their equilibrium energies in the LiAlSi cubic structure with an F4-3m space group, we determined the structural properties of the TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn compounds. The structural parameters of these compounds, such as the equilibrium lattice constant (a), bulk modulus (B) and its pressure derivative (B'), were obtained by fitting the total energies as a function of the equilibrium volumes with the Murnaghan state equation [11], given by the following formula:

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

where E_0, B, B', and V_0 are the energy, the bulk modulus, its pressure derivative, and volume, respectively at equilibrium. The calculated values of structural parameters together with other theoretical and experimental data [3] are listed in Table 1.

Table 1 – Calculated lattice constant a in (Å), B the bulk modulus (in GPa) and the pressure derivatives of the bulk modulus B' for TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn

Compound	a (Å)	B (GPa)	B'
Our calculations with GGA-PBEsol			
TaCoSn	5.901	185.00	4.64
TaIrSn	6.182	202.82	4.61
TaRhSn	6.137	182.69	4.76
Other calculations			
TaCoSn	5.975[b]		
TaIrSn	6.175[a], 6.233[b]		
TaRhSn	6.201[b]		

[a] Experimental values [3]
[b] Theoretical Values [3]

The lattice constants of TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn are in good agreement with the experimental values and theoretical calculations of Gautier et al [3], due to the success of the GGA-PBEsol potential for optimizing structural properties with the hybrid function of Heyd Scuseria and Ernzerhof (HSE06) [12].

3.2 Elastic Properties

The mechanical properties are defined by Taylor's development of the total energy of a system under stress, expressed by the following relation [13, 14]:

$$U(V,\varepsilon) = U(V_0,V) + V_0\left[\sum_i \tau_i \varepsilon_i \xi_i + \frac{1}{2}\sum_{ij} C_{ij}\varepsilon_i\xi_i\varepsilon_j\xi_j\right], \quad (2)$$

where $U(V_0, 0)$ is the energy of the unconstrained system, V_0 the equilibrium volume, τ_i is an element of the stress tensor and ξ_i is a factor which is taken into account by the Voigt index. We adopted the commonly used Voigt-Reuss-Hill (VRH) approximation [15], in which the bulk modulus B and the shear modulus G are defined as follows:

$$B_{VOIGT} = (C_{11} + 2C_{12})/3, \quad (3)$$

$$B_{REUSS} = (3S_{11} + 6S_{12})^{-1}, \quad (4)$$

$$B_{HILL} = 1/2(B_{VOIGT} + B_{REUSS}), \quad (5)$$

$$G_{VOIGT} = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5, \quad (6)$$

$$G_{REUSS} = 5(4S_{11} - 4S_{12} + 4S_{44})^{-1}, \quad (7)$$

$$G_{HILL} = 1/2(G_{VOIGT} + G_{reuss}), \quad (8)$$

where $S = C^{-1}$.

In a cubic crystal, the mechanical stability is obtained when the elastic constants (C_{11}, C_{12} and C_{44}) verify the following conditions [16]:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ and } C_{12} < B < C_{11} \quad (9)$$

The calculated values of these parameters and the elastic constants are summarized in Table 2 where it can be clearly seen that the conditions of the mechanical stability given by the relations (9) are well verified for TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn compounds in the cubic phase of LiAlSi. We can also define the B/G ratio proposed by Pugh [17], which is an index of ductility and fragility of a material. Indeed, if Pugh ratio is less than or equal to 1.75 then the material is brittle. Our calculated B/G ratios are 1.68 for TaCoSn which is at the limit of fragility and 2.22 and 2.45 for TaIrSn and TaRhSn

respectively which indicates that these two compounds are ductile. Note that the ductility decreases from TaRhSn to TaIrSn to TaCoSn. Another important factor, which is Young module E, given by the expression:

$$E = 9BG/(3B+G)\,. \tag{10}$$

Table 2 – The calculated elastic constants C_{11}, C_{12}, C_{44} (in GPa), shear moduli G_V, G_R and G_H (in GPa), Young modulus E (in GPa), Poisson ratio (υ), B/G ratio, and anisotropy elastic A

Compounds	Constants										
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G_V	G_R	G_H	E	υ	B/G	A_G (%)
TaCoSn	336.77	109.11	106.87	185.00	109.65	109.55	109.60	274.58	0.25	1.68	0.04
TaIrSn	293.13	157.66	110.85	202.82	93.60	88.35	90.97	195.54	0.30	2.22	2.28
TaRhSn	270.57	138.75	80.76	182.69	74.82	74.08	74.45	196.64	0.32	2.45	0.50

The Poisson's ratio (υ) is an additional parameter which describes the isotropy of a material; it is given by

$$\upsilon = (3B-2G)/2(3B+G)\,. \tag{11}$$

The value of the Poisson coefficient that can be obtained in the case of a perfectly isotropic material is close to the Cauchy value of 0.25, thus representing a material of ionic character. The predicted values of the Poisson coefficient are respectively 0.25, 0.30 and 0.32 for TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn respectively, which are close to 0.25, indicating that our materials are isotropic with ionic bonds. An important factor is the anisotropy factor [18] A_G which measures the anisotropy of a material, defined as:

$$A_G = (G_{VOIGT} - G_{REUSS})/(G_{VOIGT} + G_{REUSS})\,. \tag{12}$$

The material shows an elastic isotropy when A_G is close to 0 % $G_{VOIGT} \approx G_{REUSS}$, while a value of 100 % corresponds to a largest anisotropy. It is clear that the calculated factors for anisotropy presented in Table 2 are close to 0 %, confirming the isotropic nature of the compounds.

3.3 Electronic Properties

The electronic configurations used for the TaXSn compounds (X = Co, Ir, Rh) are [Xe] $4f^{14}\,5d^3\,6s^2$ for Ta, [Ar] $3d^7\,4s^2$ for Co, [Xe] $4f^{14}\,5d^7\,6s^2$ for Ir, [Kr] $4d^8\,5s^1$ for Rh and [Kr] $4d^{10}\,5s^2\,5p^2$ for Sn. The total (DOS) and partial (PDOS) densities of states of TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn materials present similar shape and are shown in Fig. 1.

For all the compounds, the sharp peaks at the bottom of the valence band between about – 9 and – 7 eV is mainly due to the Sn 4s states. On the other hand, it is clear from the figure that the maximum contribution to the valence band is related to 3d, 5d and 4d states of Co, Ir and Rh atoms respectively, while the conduction band is mainly dominated by the Ta 5d states with a small contribution of 5d, 4d and 3d states of Rh, Ir and Co respectively.

The densities of the state's behavior near the energy gaps calculated at the points of high symmetry with other theoretical data [3] are summarized in Table 3. Our results show that all of these compounds are semiconductors with indirect band gaps of 1.08, 1.146 eV at L-X points for TaCoSn and TaIrSn respectively, and 1.145 eV at Γ-X points for TaRhSn. It can also be seen that the band structures show a flat band near the Fermi level along the Γ-L direction. These flat bands result from the rapid variation of the DOS the Fermi level determines the thermoelectric performance of the materials.

The very large density of state values of TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn compounds near the Fermi level play an important role in its high electrical conductivity. The calculated band structures of TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn along the directions of high symmetry in the Brillouin zone are illustrated in Fig. 2.

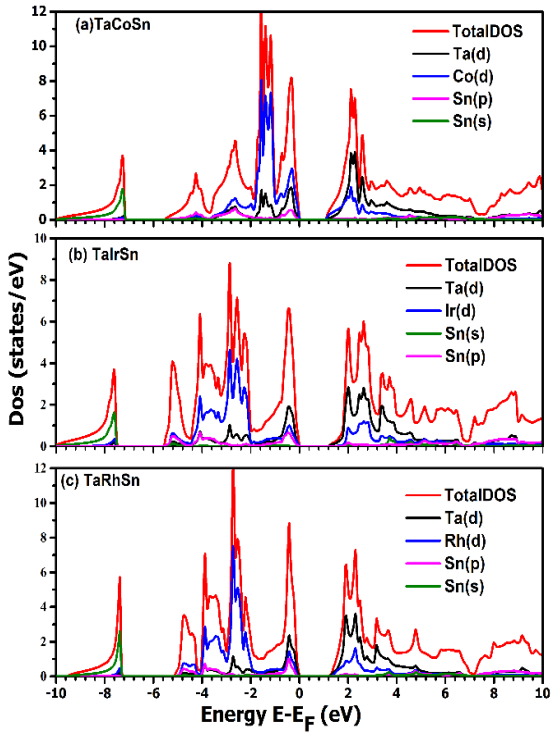


Fig. 1 – The Total and partial densities of state calculated with TB-mBJ potential for TaCoSn (a), TaIrSn (b) and TaRhSn (c)

Which implies an effective mass of very dense electrons leading to a constitutively increase of the thermoelectric factor and consequently the thermoelectric properties.

3.4 Thermoelectric Properties

The three semiconductors calculated band structures suggest the presence of flat bands, which reveals good electrical transport properties. Fig. 3 illustrates the calculated thermoelectric properties of TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn as a function of chemical potential (μ) in the range energy of – 2.5 eV to 2.5 eV at different temperatures of 300, 600 and 900 K. The undoped compound is considered for zero chemical potential (μ = 0 eV) fixed in the middle of the band gap. The posi-

tive value of μ represents n-type doping, while the negative ones describe p-type doping.

3.4.1. Seebeck Coefficient

It is well known that for a better thermoelectric device, a high Seebeck coefficient is required. The calculated Seebeck coefficients as a function of chemical potential (μ) at temperatures of 300, 600 and 900 K are shown in Fig. 3.

Table 3 – Energy gaps in (eV) at points of high symmetry for TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn

Compounds	Gap type	Points of Symmetry	Gap (eV)		
			GGA-PBEsol	TB-mBJ	Other calculations
TaCoSn	Direct gap	$L \to L$		2.398	
		$X \to X$		1.540	1.63[a]
		$W \to W$		1.985	
		$\Gamma \to \Gamma$		2.5938	
		$K \to K$		2.067	
	Indirect gap	$L \to X$	1.07	1.08	1.37[a]
TaIrSn	Direct gap	$L \to L$		2.427	
		$X \to X$		1.762	
		$W \to W$		2.267	
		$\Gamma \to \Gamma$		3.095	2.26[a]
		$K \to K$		2.688	
	Indirect gap	$L \to X$	0.961	1.146	1.55[a]
		$\Gamma \to X$		1.271	
TaRhSn	Direct gap	$L \to L$		2.439	
		$X \to X$		1.534	
		$W \to W$		2.138	
		$\Gamma \to \Gamma$		2.503	1.76[a]
		$K \to K$		2.309	
	Indirect gap	$\Gamma \to X$	1.091	1.145	1.109[b],1.40[a]
		$\Gamma \to L$		2.335	

[a] Theoretical values HSE06 [3]
[b] Theoretical values GGA-WC [19]

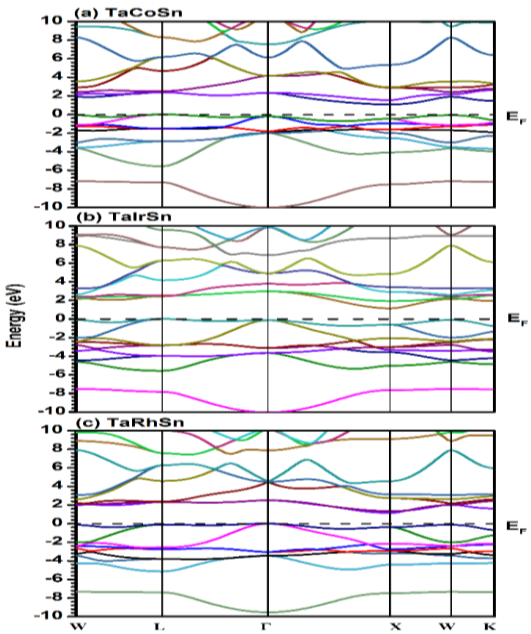


Fig. 2 – Band structures calculated with TB-mBJ potential for TaCoSn (a), TaIrSn (b) and TaRhSn (c)

For non-doped compounds ($\mu = 0$), the values of the Seebeck coefficients S are 600, 1120 and 617 μV K^{-1} for TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn, respectively. Large and positive values of S lead to p-type doped compounds. The Seebeck coefficients are positive due to the flat valence bands along the Γ-L direction, as shown in the band structures. The peaks are obtained between – 0.8 and 0.6 eV, while outside this range, the curves quickly tend towards zero. We can also see that the three materials exhibit approximately the same behavior of the Seebeck coefficient and have the maximum values at 300 K. The Seebeck coefficients in the p-type region have the maximum values of 1820, 1930 and 1940 μV K^{-1} at room temperature for TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn, respectively, thus providing good thermoelectric properties.

Moreover, for all compounds, the equilibrium value of S decreases as the temperature increases. For the n-type region, the maximum values of S are observed at – 1720, – 1800 and – 1840 μV K^{-1} for TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn, respectively, which are lower than those of the p-type. Thus, p-type doping, TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn materials give better thermoelectric performance.

3.4.2. Electrical Conductivity

Fig. 4 illustrates the calculated electrical conductivities σ/τ (where τ is the relaxation time in seconds) as function of the chemical potential (μ) at temperatures of 300, 600 and 900 K for the three compounds. Note that the shape of the representative curves is similar at given temperatures and σ/τ increases with μ in the same way for all temperature values. An increase in μ is affected by increasing the carrier concentration, leading to high conductivity.

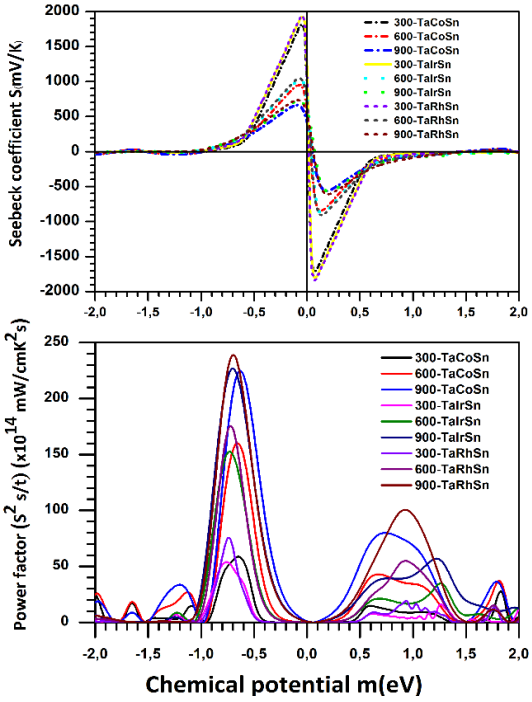


Fig. 3 – Seebeck coefficients S (μV K^{-1}) and power factor as a function of chemical potential μ at temperatures of 300, 600, and 900 K for TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn

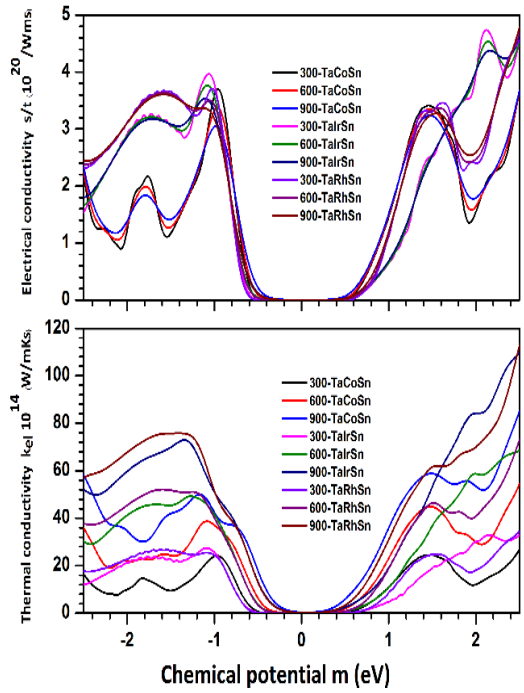


Fig. 4 – Electrical conductivity σ/τ (10^{20}/Ω·m·s) and thermal conductivity Kel/τ (10^{14} W/mK s) for TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn at temperatures of 300, 600 and 900 K

Electrical conductivity has a greater value for negative than positive μ, indicating that p-type doped compounds have higher conductivity than n-type doped ones. Between about – 0.50 and 0.60 eV, the electrical conductivities are zero for p-type and n-types doped compounds, beyond these points, the electrical conductivity increases where TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn compounds can provide the best thermoelectric properties. In addition, the maximum calculated values of the electrical conductivities at – 0.95 eV are 3.69×10^{20} $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$, at – 1.07 eV is 3.96×10^{20} $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ and at – 1.02 eV is 3.71×10^{20} $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ with positive doping for TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn, respectively.

3.4.3. Thermal Conductivity

As mentioned above, a low thermal conductivity is necessary to obtain a good material for thermoelectric technology. The variation of the thermal conductivity (K_{el}/τ) with respect to the chemical potential (μ) at different temperatures of 300, 600 and 900 K of TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn compounds is depicted in Fig. 4. It is easily observed that K_{el}/τ increases with μ for all temperatures. On the other hand, the thermal conductivities are zero between – 0.55 and 0.60 eV for TaCoSn, – 0.60 to 0.75 eV for TaIrSn and – 0.60 to 0.75 eV for TaRhSn over the whole temperature range. In these regions, our materials are expected to provide thermoelectric devices with very good performance. Outside these ranges of chemical potential, a considerable increase is observed in the electronic thermal conductivities of these compounds.

At 300 K and for p-type doping, the thermal conductivity reaches peak values of 24.16×10^{14}, 27.41×10^{14} and 25.51×10^{14} W K^{-1}m^{-1}s^{-1} for TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn, respectively.

3.4.4 Figure of Merit

The figure of merit (ZT) reflects the performance of a thermoelectric material, which is related to the Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity by the following relationship:

$$ZT = \sigma S^2 T / K\,, \qquad (13)$$

where σ is the electrical conductivity, S is the Seebeck coefficient, T is the temperature and κ is the thermal conductivity.

Materials are considered good elements for thermoelectric devices if their ZT is greater than or equal to unity [20]. The ZTs as a function of chemical potential at different temperatures of 300, 600 and 900 K for TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn are displayed in Fig. 5. It can be noted that the ZTs of all these materials are very close to unity at room temperature, which reveals that the materials TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn are promising candidates for thermoelectric applications.

The figure of merit varies sharply in the vicinity of 0 eV and the peak values are observed between – 0.30 and 0.16 eV for TaCoSn, from – 0.15 to 0.15 eV for TaIrSn and from – 0.17 to 0.15 eV for TaRhSn. Indeed, in these ranges, the thermal conductivity is almost zero and the Seebeck coefficient reaches the maximum value. Finally, ZT vanishes when the chemical potential exceeds 1.50 eV in the p-type region for all materials, which it is obvious since in this region the electrical conductivity is zero.

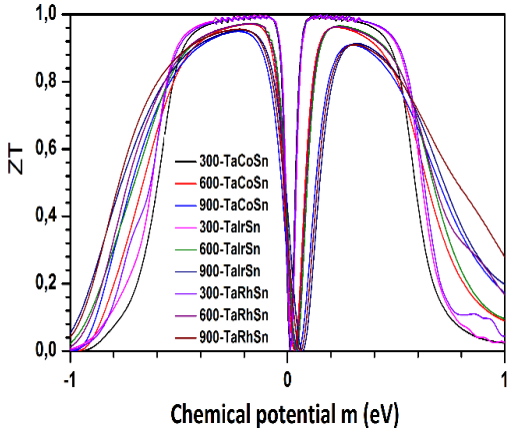


Fig. 5 – Figure of merit (ZT) as a function of chemical potential (μ) at temperatures of 300, 600 and 900 K for TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn

3.4.5. Thermopower Factor and Optimal Doping

The thermoelectric performances of a material are also evaluated by its thermoelectric power factor defined with respect to the relaxation time as ($S^2\sigma/\tau$). This factor must have important values to improve the electric transport properties in order to obtain excellent thermoelectric materials. As we have seen, the Seebeck coefficient S is higher for negative values of μ, implying that p-type doping will provide better thermoelectric behavior compared to n-type doping for these compounds, this result prompt us to study the doping of these materials in order to determine the optimal doping level leading to maximum thermoelectric power factors for the TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn materials. To reach this goal, we calculated the Seebeck coefficient and electrical conductivity as a function of different doping concentrations in the range of 10^{19} to 2.41×10^{22} cm^{-3} for the n- and p-type doping levels with a 0.1×10^{19} cm^{-3} doping pitch.

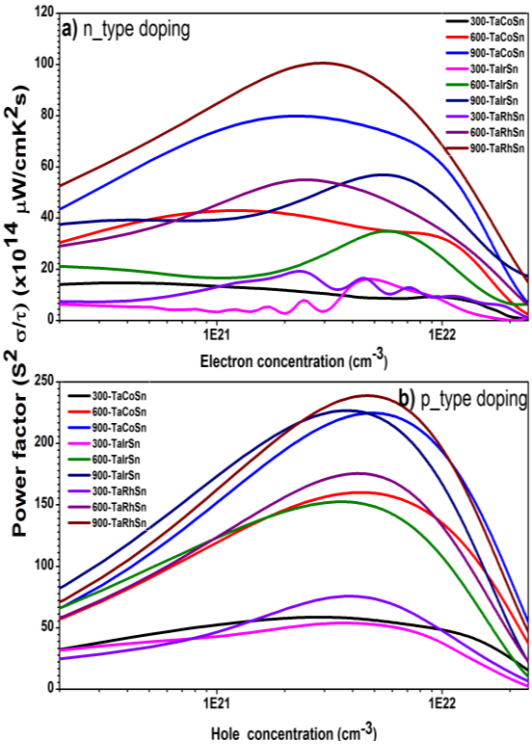


Fig. 6 – Variations of the thermoelectric power factor $S^2\sigma/\tau$ (10^{14} μW/cm K^2 s) as a function of the carrier concentration (carrier/cell unit) at temperatures of 300, 600 and 900 K for TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn, n-type (a), p-type (b) doping

Table 4 – Thermoelectric power factor $S^2\sigma/\tau$ (10^{14} μW/cm K^2 s) and corresponding optimal doping level (carrier/cell unit) for the p- and n-type doping, temperatures of 300 K, 600 K and 900 K for TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn

	Temperature	p-type doping		n-type doping	
		Doping level	Power factor	Doping level	Power factor
TaCoSn	300	0.149519	058.69	0.0210663	14.78
	600	0.221453	160.13	0.0621714	42.97
	900	0.252282	224.78	0.1186909	79.89
TaIrSn	300	0.2192254	053.95	0.278315	16.21
	600	0.2133164	152.57	0.337406	34.90
	900	0.2251345	226.78	0.325588	56.94
TaRhSn	300	0.2259361	075.76	0.13348144	19.31
	600	0.2432713	175.60	0.14503827	55.01
	900	0.2663850	238.92	0.16815194	100.57

The variations of the thermoelectric power factors as a function of the concentrations of the charge carriers at temperatures 300, 600 and 900 K are plotted in Fig. 6 for the p-type doping and n-type doping. Table 4 summarizes the maximum calculated factors with the corresponding optimal doping levels for the materials TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn. It is clear that the peak values of these factors are more important for the p-type doping compared to n-type doping; this is probably due to the high density of states at the maximum of the valence band where the electrical conductivity has a high value, unlike the conduction band where the density of states is lower.

In addition, it can be seen that thermoelectric power increases with increasing temperature and TaRhSn compounds has the highest power factor for the whole temperature range and we can say that p-type doping gives the highest values of the power factor of 53.95×10^{14} μW cm^{-1}·K^{-2}·s^{-1} at 300 K for the TaIrSn and up to 238.92×10^{14} μW cm^{-1}·K^{-2}·s^{-1} at 900 K for TaRhSn.

4. CONCLUSIONS

By using FP-LAPW method with the GGA-PBEsol approximation and applying the TB-mBJ potential, we calculated the structural, electronic, elastic and thermoelectric properties of TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn.

These materials are found to be mechanically stable semiconductors in the LiAlSi type cubic structure, ductile and isotropic with ionic bonds. The three TaCoSn, TaIrSn, and TaRhSn compounds have an indirect band gap of 1.08, 1.146, and 1.145 eV, respectively. We have found that the maximum power factor is given by the TaRhSn compound with *p*-type doping. Moreover, the results of the optimal doping level show that high thermoelectric powers are given by TaXSn (X = Co, Ir, and Rh) wit *p*-type doping. Therefore, TaCoSn, TaIrSn and TaRhSn semiconductors are predicted to be perfect candidates for thermoelectric applications.

REFERENCES

1. H. Alam, S. Ramakrishna, *Nano Energy* **2**, 190 (2013).
2. R.J. Mehta, Y.L. Zhang, C. Karthik, B. Singh, R.W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, G. Ramanath, *Nat. Mater.* **11**, 233 (2012).
3. R. Gautier, X. Zhang, L. Hu, L. Yu, Y. Lin, T.O.L. Sunde, D. Chon, K.R. Poeppelmeier, A. Zunger, *Nat. Chem.* **7**, 308 (2015).
4. G.K.H. Madsen, D.J. Sing, *Comput. Phys. Commun.* **175**, 67 (2006).
5. E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
6. P. Blaha, K. Schwarz, GKH. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Universitat Wien, Autriche: Karlheniz Schwarz, Techn: 2001).
7. J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
8. F. Tran, P. Blaha, M. Betzinger, S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
9. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B.* **13**, 5188 (1976).
10. J.D. Pack, H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. B.* **16**, 1748 (1977).
11. F.D. Murnaghan, *P. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
12. J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
13. H.S. Chen, *Anisotropy of Elasticity about Metal* (Beijing: Metallurgy Industry Press: 1996).
14. R.E. Newnham, *Properties of Materials, Anisotropy, Symmetry, Structure.* (New York USA: Oxford University Press: 2005).
15. R. Hill, *P. Phys. Soc. A* **65**, 349 (1952).
16. J.H. Wang, S. Yip, S.R. Philpot, D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4182 (1993).
17. S.F. Pugh, *Philos. Magn.* **45**, 823 (1954).
18. D.H. Chung, W.R. Buessem, *In Anisotropy in Single-Crystal Refractory Compounds.* **2**, 217 (New York: Plenum Press: 1968).
19. D.H. Hoat, *Comp. Mater. Sci.* **159**, 470 (2019).
20. T. Takeuchi, *Mater. Trans.* **50**, 2359 (2009).