



UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY – SAIDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

N° D'ORDRE :

THÈSE

Présentée par

KESSAIR Saadia

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT LMD en Technologies de la Communication

Filière : Télécommunication

Option : Micro-ondes et optoélectronique pour les systèmes de télécommunications

THEME

Etude ab-initio des propriétés physique des matériaux thermoélectrique du type (Mg₂Si-Mg₂Sn)

Soutenu publiquement, le/...../2018 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Qualité	Grade	Etablissement
1	Djellouli Bouazza	Président	Prof.	Université Dr. Tahar Moulay de Saida
2	Arbouche Omar	Rapporteur	MCA.	Université Dr. Tahar Moulay de Saida
3	Driss Kodja Fatima Zohra	Examineur	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida
4	Soudini Belabbes	Examineur	Prof.	Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès
5	Ameri Mohammed	Examineur	Prof.	Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès
6	Belgoumène Berezzoug	Invité	Prof.	Université Ziane Achour de Djelfa

Année Universitaire 2017-2018

Thèse préparée au Laboratoire de Technologies de Communications (LTC) – Université de Saida

Remerciements

Je remercie le bon dieu de m'avoir donné la force la patience et le courage afin d'accomplir cette thèse.

*Ce travail a été effectué au laboratoire de Technologies de Communications université Dr Taher Moulay Saida. Sous la direction de monsieur **Arbouche Omar** maitre de conférence à l'université de Saïda, que je tiens à remercier de m'avoir encadrée et soutenu tout au long de mon doctorat, pour ces conseils le temps et la patience qu'il ma accordée. Je tiens tout particulièrement à exprimer ma grande gratitude pour m'avoir beaucoup aidé à réaliser ce travail.*

*Je remercie monsieur le professeur **Djellouli Bouazza** a l'université de Saida qui m'a fait l'honneur de présider le jury d'examen de ma thèse.*

*J'adresse aussi mes remerciements à monsieur le professeur **Soudini Belabbès** a l'université de Sidi Bel-Abbes, le professeur **Ameri Mohammed** de l'université de Sidi Bel-Abbes et Melle **Driss Khodja Fatima Zohra** maitre de conférences à l'université de Saida, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.*

*Je remercie également le professeur **Belgoumène Berezzoug** de l'université de Djelfa d'avoir accepté notre invitation.*

En fin, nombreuses sont les personnes que je n'ai pas citées et que je voudrais remercier pour leur contributions à la réalisation de ce travail.

Dédicace

A

Mes chers parents

Mes frères et mes sœurs

Toute ma grande famille

Et tous ceux qui me sont chers

Table de la matière

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre I : Théorie de la Fonctionnel de la Densité (DFT)

I.1.Introduction	8
I.2.L'équation de Schrödinger	9
I.3.L'approximation de Born-Oppenheimer	10
I.4.Approximation de Hartree	10
I.5.Approximation de Hartree Fock	11
I.6.Théorie de la fonctionnelle de la densité	12
I.6.1.Théorème de Hohenberg et Kohn	13
I.6.2.Equation de Kohn et Sham	14
I.6.3.Fonctionnelle d'échange et corrélation	15
I.6.3.1.L'approximation de la densité locale (LDA)	15
I.6.3.2. L'approximation de gradient généralisé (GGA)	15
I.6.3.3 L'approximation GGA PBESol	16
I.6.3.3.1Fonctionele GGA PBE	16
I.6.3.3.2.Fonctionelle GGA PBE Sol	17
I.6.3.4. L'approximation (TB-mBJ)	18
I.7.La résolution des équations de Kohn et Sham	19
Conclusion	22
Références	23

Chapitre II : La méthode FP-LAPW

II.1.Introduction	25
II.2.La méthode APW	25
II.3.La méthode LAPW	28
II.4.Introduction des orbitales locales dans la méthode LAPW	30
II.5.Mixage LAPW/APW+lo	31
II.6.Le concept de la méthode FP-LAPW	32
II.7.Le code Wien2k	32
Conclusion	36
Références	37

Chapitre III : Méthode de calcul des propriétés de transport des matériaux thermoélectriques

III.1. Généralités sur la thermoélectricité	38
III.2. Les effets thermoélectriques	40
III.2.1.Effet Seebeck	40
III.2.2.Effet Peltier	41
III.2.3.Effet Thomson	42

III.3. Grandeurs caractéristiques d'un matériau thermoélectrique	42
III.3.1. Coefficient Seebeck (S)	42
III.3.2. Conductivité électrique (σ)	43
III.3.3. Conductivité thermique (κ)	43
III.3.4. Le facteur de mérite	44
III.4. Formalisme et résolution	47
III.4.1. La théorie semi-classique de transport	47
III.4.1.1. Equation de Transport de Boltzmann	47
III.4.1.2. Approximation de temps de relaxation	50
III.5. Outil de simulation BoltzTraP (<u>B</u> oltzmann <u>T</u> ransport <u>P</u> roperties)	53
III.5.1. Notice d'utilisation de BoltzTraP	56
Conclusion	57
Références	58

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Choix des matériaux et leurs applications	59
IV.2. Présentations des matériaux $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$	60
IV.3. Détail de calcul	61
IV.4. Propriétés structurales	63
IV.4.1. Transition de phases	67
IV.5. Propriétés électroniques	71
IV.5.1. Structure de bande	71
IV.5.2. La densité d'état électronique	75
IV.5.3. Densité de charge	78
IV.6. Propriétés thermoélectriques	81
IV.6.1. Coefficient Seebeck	81
IV.6.2. Conductivité électrique	83
IV.6.3. Conductivité thermique	87
IV.6.4. Facteur de mérite ZT	90
Conclusion	95
Références	96
Conclusion générale	99

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale :

A l'heure actuelle, la plupart des ressources énergétiques sont consommées comme énergie thermique, avec un rendement moyen d'environ 30%. Les 70% restants sont gaspillés et la majeure partie de cette énergie résiduelle est rejetée dans l'environnement sous forme d'énergie thermique. Bien que les performances des dispositifs thermoélectriques soient généralement faibles, ils sont irremplaçables pour certaines applications purement télécommunications comme alimentation de relais de communication ou de systèmes de communication d'urgence dans des endroits éloignés, refroidissement de cellules de détection dans l'infrarouge, refroidissement de diodes lasers d'émission utilisés dans les télécommunications par fibre optique, et caméras infrarouges ou imageurs thermiques etc...

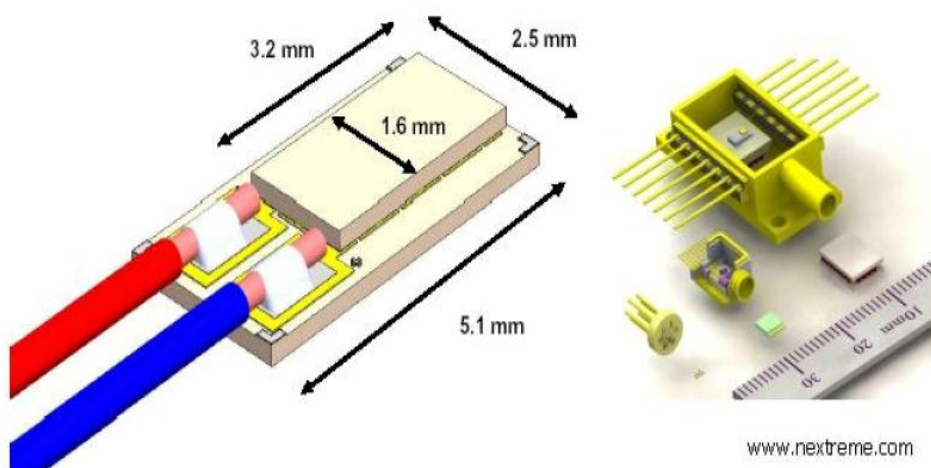


Figure 1 : Applications de refroidissement à base de modules thermoélectriques d'une diode laser [1]

C'est pourquoi, au cours des dernières décennies un grand intérêt est suscité par la thermoélectricité, cette dernière est représentée par l'augmentation du nombre de recherches effectuées dans ce domaine.

Le matériau thermoélectrique de référence reste le composé Bi_2Te_3 et ses dérivés pour les applications à basse température. C'est le seul matériau ayant connu un développement industriel significatif [2]. Pour la production d'électricité à partir

d'une source à haute température, les matériaux thermoélectriques avancés les plus en vue sont tels que les skutterudiques, les clathrates, les phases semi-Heusler, les phases de Zintl ou encore les oxydes lamellaires.

Le premier effet thermoélectrique est observé par Thomas Johann Seebeck en 1821 [3]. Il a remarqué qu'une aiguille métallique peut être déviée, si elle est placée à proximité d'un circuit formé de deux conducteurs de nature distincte, soudée dont les jonctions sont portées à des températures différentes.

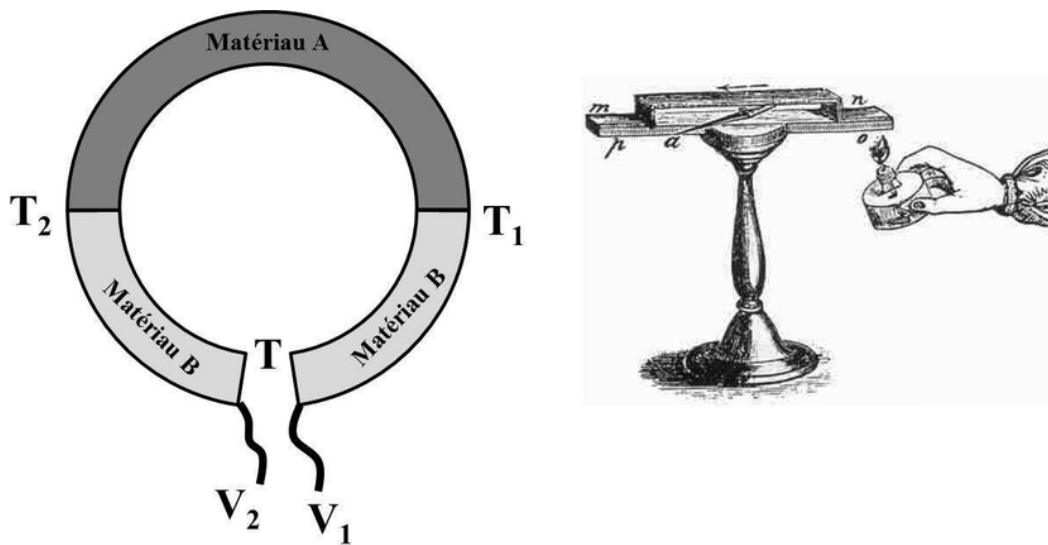


Figure 2. Principe de l'effet Seebeck [3]

En 1935, le physicien Jean Charles Peltier [4] mit en évidence une absorption de chaleur aux jonctions de deux matériaux différents traversés par un courant électrique, quelques années plus tard Thomson (Lord Kelvin) démontra une théorie basée sur la thermodynamique classique, il a prouvé qu'un matériau est soumis à une variation de température et il est parcouru par un courant électrique, une partie de la chaleur est dissipée irréversiblement par le matériau [5,6]. En suite entre la fin des années 1930 et au début des années 1960 s'est déroulée une période de progrès important, durant laquelle s'est améliorée une connaissance des phénomènes à l'échelle microscopique et ou ont été découvert et optimisé la plupart des matériaux semi-conducteurs utilisés à l'heure actuelle.

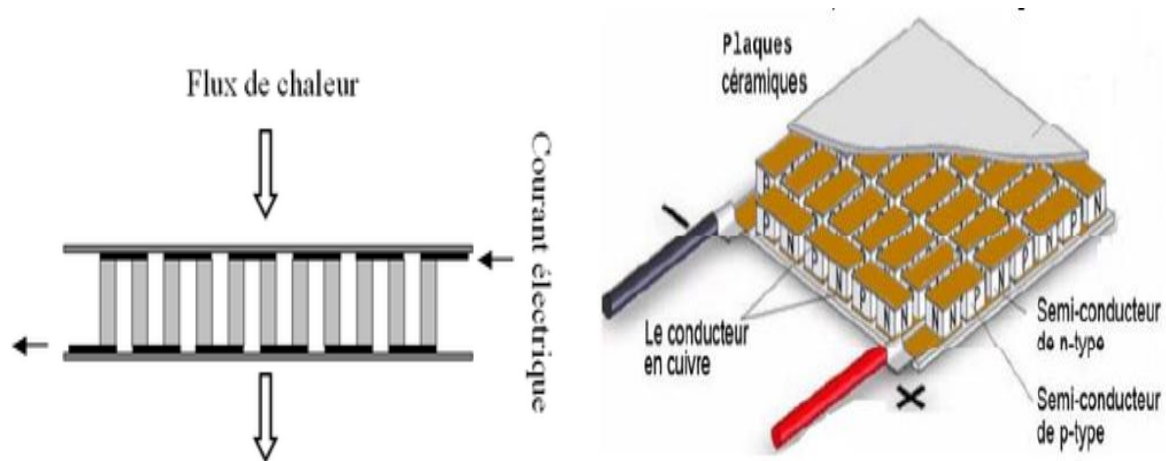


Figure 3. Module Peltier [4]

Les effets thermoélectriques permettent de transformer une différence de température ΔT en une différence de potentiel électrique ΔV via l'effet Seebeck, ou ΔV en ΔT via l'effet Peltier. Ces deux effets peuvent être utilisés pour fabriquer des thermogénérateurs qui vont générer une tension électrique à partir de la chaleur perdue (mode Seebeck), ou inversement refroidir des matériaux ou des composants électroniques (mode Peltier).

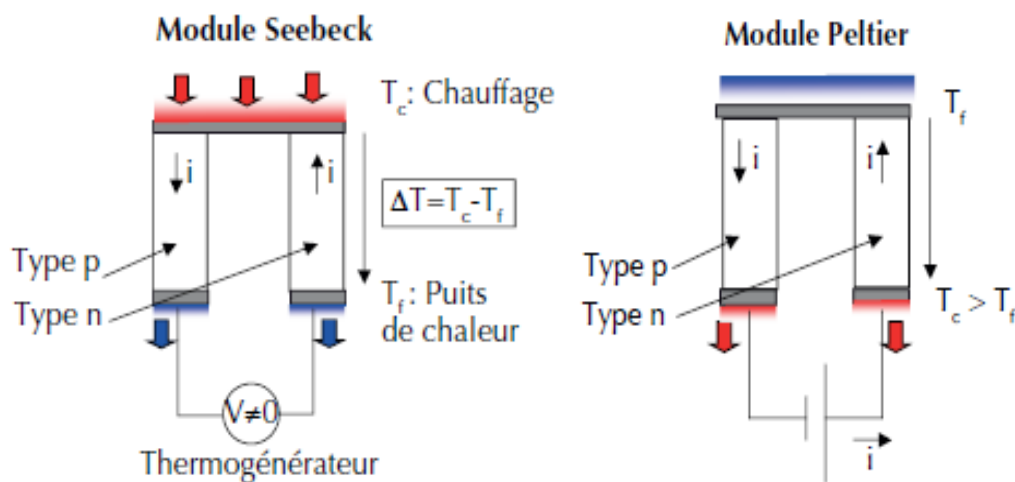


Figure 4. Schéma de fonctionnement d'un dispositif thermoélectrique [4]

La recherche se concentre maintenant sur des matériaux qui pourraient céder à la production massive d'un dispositif thermoélectrique peu coûteux, non-toxique et moins restrictif. Le rendement d'un dispositif thermoélectrique dépend du facteur de mérite adimensionnel $ZT = (S^2 \sigma / \kappa) T$, avec S : le coefficient Seebeck ou potentiel thermoélectrique du matériau [$\mu\text{V/K}$], σ la conductivité électrique du matériau [S/cm], κ la conductivité thermique total du matériau [W/(m.K)] et T : température absolue [K]. Les critères pour sélectionner les matériaux thermoélectriques sont complexes. Ils doivent posséder un pouvoir thermoélectrique (ou coefficient Seebeck) S , aussi fort que possible, être bons conducteurs de l'électricité (fort conductivité σ), mais avoir une faible conductivité thermique κ . Pour améliorer les propriétés thermoélectriques des matériaux, Il existe trois voies :

- 1) Trouver des matériaux complètement nouveaux.
- 2) Améliorer les propriétés des matériaux existants.
- 3) Améliorer les propriétés thermoélectriques de matériaux (semi-conducteur) qui sont mauvais.

Des travaux de recherche antérieurs ont montré que les matériaux à base de magnésium présentent des propriétés thermoélectriques intéressantes pour des applications en génération d'électricité à haute température.

Dans le présent travail, nous présentons un calcul détaillé des propriétés structurales des composés $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ dans sept structures tel que : cubique anti-fluorite type CaF_2 , orthorhombique anti-cotinite type PbCl_2 , hexagonal type Ni_2In , tétragonale Khatyrkite type Al_2Cu , cubique (Laves phase) type MgCu_2 , hexagonal (lave phase) type MgZn_2 dihexagonal (Lave phase) type MgNi_2 , en utilisant une méthode de premier-principes basé sur la méthode des ondes planes augmentées FP-LAPW [7] implémenté avec le code WIEN2K [8]. Cette variété des structures cristallines est choisie dans le but de montrer la stabilité relative de ces composés sous haut pression, et de voir s'il peut y être des structure intermédiaire ce qu'on appelle structures cachés.

Ainsi, nous avons l'intention de combiner les calculs de la structure électronique avec la théorie du transport de Boltzmann [9] incorporée dans le code BoltzTraP [10]

pour interpréter et prédire la performance thermoélectrique de chaque phase stable à haute pression en fonction de la température T (K) et du potentiel chimique μ (eV). Le code BoltzTraP utilise la structure de bande interpolée pour calculer les dérivées nécessaires pour évaluer les propriétés thermoélectriques dans des approximations de temps de relaxation constant (RTA) [11] et l'approximation de bande rigide (BRA) [12].

Cette thèse a pour but de contribuer à trouver des phases stables sous haute pression, permettant d'obtenir les meilleures performances thermoélectriques.

Après cette introduction générale, ce manuscrit est organisé comme suit : le premier chapitre sera consacré aux fondamentales de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on présente l'équation de Schrödinger, Les équations de Kohn et Sham, les approximations utilisées (GGA-PBEsol, TB-mbj) [13-14] lors de la détermination du terme d'échange corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon crucial des résultats obtenus. Le deuxième chapitre donne une idée générale sur l'outil numérique notamment la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K [7]. Le troisième chapitre décrit les grandeurs caractéristiques d'un matériau thermoélectrique ainsi le phénomène de transport basé sur la théorie semi classique de Boltzmann que moyennant le code BoltzTraP pour le calcul des grandeurs thermoélectriques. Le dernier chapitre regroupe l'essentiel du travail proprement dit. En l'occurrence, les principaux résultats des calculs ab-initio, leurs interprétations, ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théorique et expérimentaux disponible dans la littérature. En fin une conclusion qui récapitule tous les principaux résultats les plus marquants, tout en proposant des voies d'explorations future.

Références :

- [1] T. J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. V. Badding, J. O. Sofo, Transport coefficients from first-principles calculations Phys. Rev. B 68 125210. (2003).
- [2] J. P. Fleurial, Design and discovery of highly efficient thermoelectric materials, 9th CIMTECH-World ceramics congress and forum on new materials, Florence , Italie vol. 24, p. 733-744. (1998).
- [3] T.J. Seebeck, Abhandlung der Deutschen Akademie des Wissenschaften zu Berlin, 265,(1823).
- [4] J.C.Peltier, Annale de chimie, voll, P.371 ,(1984).
- [5] B. C. Sales, D. Mandrus and R. K. Williams, Filled Skutterudite Antimonides : A New Class of Thermoelectric Materials, Science 272 1325. (1996).
- [6] C. Uher, Chap Skutterudites , Prospective novel Thermoelectrics In Semiconductors and Semimetals : Recent trends in Termoelectric Materials research I ; Tritt, T ; Ed ; Academic press : New York; Vol, 69 : pp 139 (2001).
- [7] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. Solid State Commun. 114, 15–20 (2000).
- [8] 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).
- [9] H. Gzyl, Integration of the Boltzmann equation in the relaxation time approximation. J. Stat. Phys. 29, 617 (1982)
- [10] GKH Madsen, DJ Singh. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, Computer Physics Communications 175 (1), 67-71, (2006).
- [11] Lee, M.-S., Mahanti, S.D.:Validity of the rigid band approximation in the study of the thermopower of narrow band gap semiconductors. Phys. Rev. B 85, 165149 (2012).

[12] W. Kohn, L.J Sham.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev. 140, A1133–1138 (1965).

[13] Perdew, J.P., Ruzsinszky,A., Csonka,G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K.: Restoring the density gradient expansion for exchange in solids and surfaces. Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008).

[14] Tran, F., Blaha, P., Betzinger, M., Blügel, S.: Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange correlation potential. Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).

CHAPITRE I

I.1.Introduction :

Les méthodes *ab-initio* sont des techniques basées sur la mécanique quantique qui permettent de déterminer les propriétés physique d'une association de particules élémentaires en interaction comme les ions et les électrons. Pour décrire un matériau, Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, optiques,...). Cela implique la connaissance des interactions entres les électrons et les ions qui le constituent.

Afin de mieux comprendre ses propriétés plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été proposées. Ces méthodes sont divisées en trois familles :

- ✓ Les méthodes empirique qui exigent des données expérimentales afin d'ajuster les pseudopotentiels a l'expérience.
- ✓ Les méthodes semi empirique qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour la détermination des structures de bandes.
- ✓ Les méthodes *ab initio* (de premier principe) qui sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger, dans ces méthodes les paramètres sont libres et basées seulement sur les interactions fondamentales entre les électrons eux même et entre électrons noyaux.

Les méthodes de premier principe visent à résoudre le problème compliqué des électrons qui se déplacent dans un champ électrostatique dû aux noyaux. Comme une première approximation, les noyaux sont considères fixes et le problème devient seulement des électrons dont le mouvement est réagis par l'équation de Schrödinger. Premiers principes signifient que la seule information d'entrée exigée est les nombres atomiques des constituants du système. Dans beaucoup de cas les positions atomiques sont également données. Celles-ci sont obtenues a partir des mesures expérimentales. Deux méthodes principales sont utilisées à ce stade pour résoudre le problème électronique : Hartee-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Dans la recherche scientifique, la théorie de la fonctionnelle (DFT) a pris une place très importante par rapport aux méthodes utilisées pour la description de la structure électronique des systèmes complexes. L'avantage de cette méthode c'est

l'introduction de façon simple et efficaces les effets électronique a N corps, ce qui permet d'atteindre une description quantitative précise autres avantage, de la DFT permet d'étudier les systèmes complexes au niveau quantique.

I.2.L'équation de Schrödinger :

Un corps cristallin est un ensemble de N noyaux et de n électrons en interaction. En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger [1] a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donnée par :

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

$$H\Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = E_n\Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) \quad (I.2)$$

avec :

H : L'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

Ψ_n : La fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n .

E_n : L'énergie totale du système, avec n un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système.

$\vec{r}_i$: Le vecteur position de l'électron i

$\vec{R}_N$: Le vecteur position du noyau N

L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

$$H = T_e + T_N + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee} \quad (I.3)$$

avec :

T_e et T_N : sont, respectivement, l'énergie cinétique de l'électron et du noyau.

V_{NN} et V_{ee} : sont respectivement, l'énergie potentielle de répulsion entre électrons-électrons et noyaux-noyau.

V_{Ne} : est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

On écrit aussi l'hamiltonien H, en unités atomiques ($\hbar = e^2 = m_e = 1$) comme suit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_N} \sum_N \nabla_{R_N}^2 - \sum_{i,N} \frac{Z_N e^2}{|r_i - R_N|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{|r_i - r_k|} + \frac{1}{2} \sum_{N \neq j} \frac{Z_N Z_j e^2}{|R_N - R_j|} \quad (I.4)$$

avec $\hbar = h/2\pi$ et h la constante de planck, m_e la masse de l'électron, M_N la masse du noyau et Z_N sa charge.

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à $(N+M)$ particules en interactions électromagnétique. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre ce problème font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer maintenant.

I.3.L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] considère qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons. De ce fait les noyaux sont immobiles car la position instantanée des noyaux ne peut être influencée par le mouvement des électrons. Donc, On néglige l'énergie cinétique T_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{NN} devient une constante.

Cette simplification revient à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, et l'hamiltonien peut se mettre sous la forme suivante :

$$H_{\text{totale}} \cong T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (I.5)$$

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.5) dont la première est celle de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises.

I.4.Approximation de Hartree :

Le résultat de l'approximation de Born-Oppenheimer est un système composé de plusieurs électrons interdépendants, c'est-à-dire d'électrons en interaction qui mène

a un problème à plusieurs corps. Elle ne peut pas être résolue exactement (sauf pour les cas avec un seul électron l'atome d'hydrogène).

Dans l'approximation de Hartree, on considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, alors la fonction d'onde électronique s'écrit comme un produit de fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1), \Psi_2(r_2), \dots, \Psi_N(r_N) \quad (I.6)$$

Chaque fonction d'onde monoélectronique est alors solution pour l'équation de Schrödinger mono-électroniques dans l'approximation de Hartree défini par :

$$H_{eff} \Psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{Hartree}(r) + V_{ext} \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (I.7)$$

D'où le potentiel de Hartree dépendant de l'orbitale i , la résolution de l'équation (I.7) doit se faire de manière auto-cohérente.

I.5.Approximation de Hartree Fock :

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [4] a construit une fonction d'onde a plusieurs électrons en tenant compte de la condition d'antisymétrie du au principe de Pauli [5]. Il a remplacé la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ par un déterminant de Slater [6] :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (I.8)$$

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde monoélectroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree, qui sont antisymétrique par rapport à l'échange. Le principe variationnel nous permet de calculer la fonction d'onde en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'onde à un électron.

Ce sont les paramètres de la procédure variationnel. Dans la pratique, les fonctions d'onde a une particule sont souvent écrites comme développement en termes d'orbitales gaussiennes ou de type Slater et les paramètres variationnels sont les coefficients de ces développements. Nous sommes alors menés a résoudre encore une équation d'onde a un électron qui est une généralisation de l'équation de Hartree.

$$[-\Delta_i + V_i^H(r) + V_i^{ext}(r) + V_i^X(r)]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (I.9)$$

Le terme $V_i^X(r)$ est l'opérateur d'échange de Fock défini par son action sur la fonction d'onde $\psi_i(r)$ comme suit :

$$V_i^X\psi_i(r) = \sum_j \delta_{i,j}\psi_j(r) \int \frac{\psi_j^*(r')\psi_i^*(r)}{|r-r'|} dr' \quad (I.10)$$

L'approximation de Hartree Fock surestime les solutions quand la symétrie est brisée et surestime aussi le gap énergétique des semi-conducteurs et des isolants. Elle peut également donner un isolant ou des systèmes sont connus pour être métalliques.

I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité.

La DFT (de l'anglais : Density Functional Theory) a été développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi [7,8] à la fin des années 1920. Dans leurs premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [9], qui a introduit l'approximation d'échange locale.

Quelques années après les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été posés par le théorème de Hohenberg et Kohn [10], et celui de Kohn et Sham [11] qui proposent un schéma de résolution pratique pour résoudre numériquement le

problème sous forme d'une équation de Schrödinger mono-électronique dépendant de la densité

I.6.1. Théorème de Hohenberg et Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui sont :

Théorème 1:

Hohenberg et Kohn ont montrés qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ et la densité électronique $\rho(r)$. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 , comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (I.11)$$

Ou :

$F[\rho(\vec{r})]$ Représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T_e + V_{e-e} | \Psi \rangle \quad (I.12)$$

Théorème 2:

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé. La densité de particules de l'état fondamental définie par :

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (I.13)$$

I.6.2. Equation de Kohn et Sham :

L'approche de Kohn et Sham [11] remplace le système à particules interagissant entre elles qui obéit à l'hamiltonien (I.3), par un système moins complexe facilement résolu. Dans ce contexte ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho(\vec{r})$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif. Les équations de Kohn et Sham, sont données par:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I.14})$$

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.15})$$

avec ε_i l'énergie de l'état φ_i

Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ est donné par la somme de trois potentiel :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + V_{\text{Hartree}}(r) + V_{\text{xc}}(r) \quad (\text{I.16})$$

Avec $V_{\text{Hartree}}(r)$ le potentiel de Hartree, ou potentiel coulombien d'interaction classique entre les particules de gaz électronique et $V_{\text{xc}}(r)$ le potentiel d'échange-corrélation. Ces deux termes sont définis par [14,15] :

$$V_{\text{Hartree}}(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{I.17})$$

$$V_{\text{xc}}(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.18})$$

I.6.3.Fonctionnelle d'échange et corrélation :

L'élaboration des équations de Kohn et Sham à permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisation d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ [12]. L'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est alors calculée à l'aide de fonctionnelles et généralement séparé en deux terme distincts, l'un d'échange E_x et l'autre corrélation E_c

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (I.19)$$

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentielle d'échange-corrélation repose sur certain nombre d'approximations.

I.6.3.1.L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale LDA [13] est l'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} ainsi que du potentiel $V_{xc}(r)$ initialement proposée par Kohn et Sham. L'idée de la LDA est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r . Et en supposant aussi que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (non homogène), $\varepsilon_{xc}([\rho], r)$, soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(r)$, $\varepsilon_{xc}^{hom}([\rho], r)$ alors l'énergie totale d'échange corrélation du gaz réel peut s'écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}([\rho], r) d^3r \quad (I.20)$$

I.6.3.2. L'approximation de gradient généralisé (GGA):

L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation) est une amélioration de l'approximation de densité locale LDA. Elle considère le terme d'échange et de corrélation comme une fonction qui dépend non seulement de la densité de chaque point mais aussi de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (I.21)$$

Il existe plusieurs versions de la GGA. Les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW-GGA 1992) [14] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE-GGA 1996) [15-17].

I.6.3.3 L'approximation GGA PBESol :

La fonctionnel de Perdew Burke Ernzerhof à l'état solide de l'approximation du gradient généralisé (GGA) connue par le nom GGA PBESol représente dans les dernières années beaucoup de succès pour le développement de la fonctionnel non empirique. Cette fonctionnel est destinée à l'état solide et surface des systèmes. Elle est basée sur un gradient d'expansion de l'énergie d'échange et le fit final de l'énergie de l'échange-corrélation de surface jellium.

I.6.3.3.1.Fonctionnelle GGA PBE

La fonctionnelle d'échange GGA s'écrivent comme le produit de l'énergie d'échange par électron, le plus souvent dans l'approximation LSDA [17] (L'approximation LDA traitée en tant que spin-DFT) et d'un facteur $\mathcal{F}_x$ dépendant du gradient réduit s de la densité :

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int_r \rho(r) \epsilon_x[\rho] \mathcal{F}_x(s) dr \quad (I.22)$$

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

$$s[\rho] = \frac{|\nabla_r \rho(r)|}{2k_F(r)\rho(r)} \quad (I.23)$$

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

$$k_F(r) = [3\pi^2 \rho(r)]^{\frac{1}{3}} \quad (I.24)$$

Un exemple simple de facteur correctif $\mathcal{F}_x(s)$ est celui proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof [16]. En effet, ils utilisent pour $\mathcal{F}_x$, une forme mathématique en adéquation avec les conditions aux limites du gaz d'électron :

$$\mathcal{F}_x^{PBE}[s] = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k}s^2} \quad (\text{I.25})$$

μ se déduit grâce à la limite correcte du gaz uniforme d'électrons dans l'approximation locale [20, 21] :

$$\mathcal{F}_x^{PBE}[s] = 1 + \mu s^2 + \lim_{s \rightarrow 0} 0(s^2) \quad (\text{I.26})$$

Dans ces conditions μ s'écrit $\mu = \mu_{PBE} = 0,220$

$k = k_{PBE} = 0,804$ Se déduit de la limite asymptotique (correcte) imposée par Lieb et al [20],

I.6.3.3.2.Fonctionnelle GGA PBESol

Perdew et al. [14-17] notent que pour atteindre des énergies d'échange atomiques précises (indispensable à la dissociation des énergies dans les molécules et des énergies cohérentes dans les solides), tout GGA doit fortement diminuer le gradient expansion pour les densités variables lentement, ce qui est valable pour les matières solides et de leurs surfaces. Une approche pragmatique des paramètres de maille est donc d'utiliser une fonctionnelle modifiée en particulier pour les matières solides qui, contrairement aux suggestions précédentes, recouvre le gradient l'expansion d'échange sur un large intervalle de gradients de densité.

La restauration du gradient d'expansion d'échange nécessite une modification complémentaire pour la corrélation. En tant qu'alternative, la fonctionnel 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 [16]. Le facteur μ est réduit à la valeur

$\mu_{GE} = \frac{10}{81} = 0.123457$ appropriée pour du gradient d'expansion du second ordre pour l'échange [20] dans le gaz d'électrons faiblement inhomogène.

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

$$E_c^{GGA}[\rho] = \int_r \rho^2(r) \{ \epsilon_c[\rho(r)] + \beta t^2(sr) + \dots \} dr \quad (I.27)$$

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

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2k_{TF}\rho} \quad (I.28)$$

Et

$$k_{TF} = \sqrt{4k_F/\pi} \quad (I.29)$$

Une Satisfaction exacte des études Perdew et al. [21] donnerait $\beta = 0,0375$ mais une valeur de compromis satisfera d'autres contraintes, plus pertinentes pour les applications l'état solide [22,23].

I.6.3.4. L'approximation (TB-mBJ) :

Beaucoup de chercheurs ont montrés que l'introduction du potentiel d'échange et de corrélation de semi-locale 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 [25] présentent de manière succincte en 2009 une nouvelle mise au point de la densité fonctionnelle. Cette fonctionnelle notée (TB-mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Elle a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides), donnant ainsi des largeurs de bande avec une précision comparable aux approches qui conduisent à des calculs très coûteux (la GW par exemple [27]). Les auteurs proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [28], sous la forme

$$v_{x,\sigma}^{MBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (I.30)$$

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

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (I.31)$$

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

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma} \quad (I.32)$$

$v_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel [1] donné par l'expression:

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)}) \quad (I.33)$$

x_σ dans l'équation (I.33). est déterminée à partir de l'équation impliquant les termes, ρ_σ , $\nabla \rho_\sigma$, $\nabla^2 \rho_\sigma$, t_σ et b_σ est calculée à partir de

$$b_\sigma = [x_\sigma^3 e^{-x_\sigma} / (8\pi \rho_\sigma)]^{\frac{1}{3}} \quad (I.34)$$

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

I.7. La résolution des équations de Kohn et Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn et Sham (KS) écrite sous forme :

$$\psi_j(K, r) = \sum C_{ji} \Phi_i(K, r) \quad (I.35)$$

Où les $\Phi_i(K, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement. Plusieurs techniques de calculs ont été mises en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Brodyen (1965) [29] qui s'effectue selon la figure (I.1). Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs, Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto cohérent. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (I.36)$$

avec : H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propre de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.37)$$

Où i et la i^{eme} itération et α c'est un paramètre de mixage.

Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après :

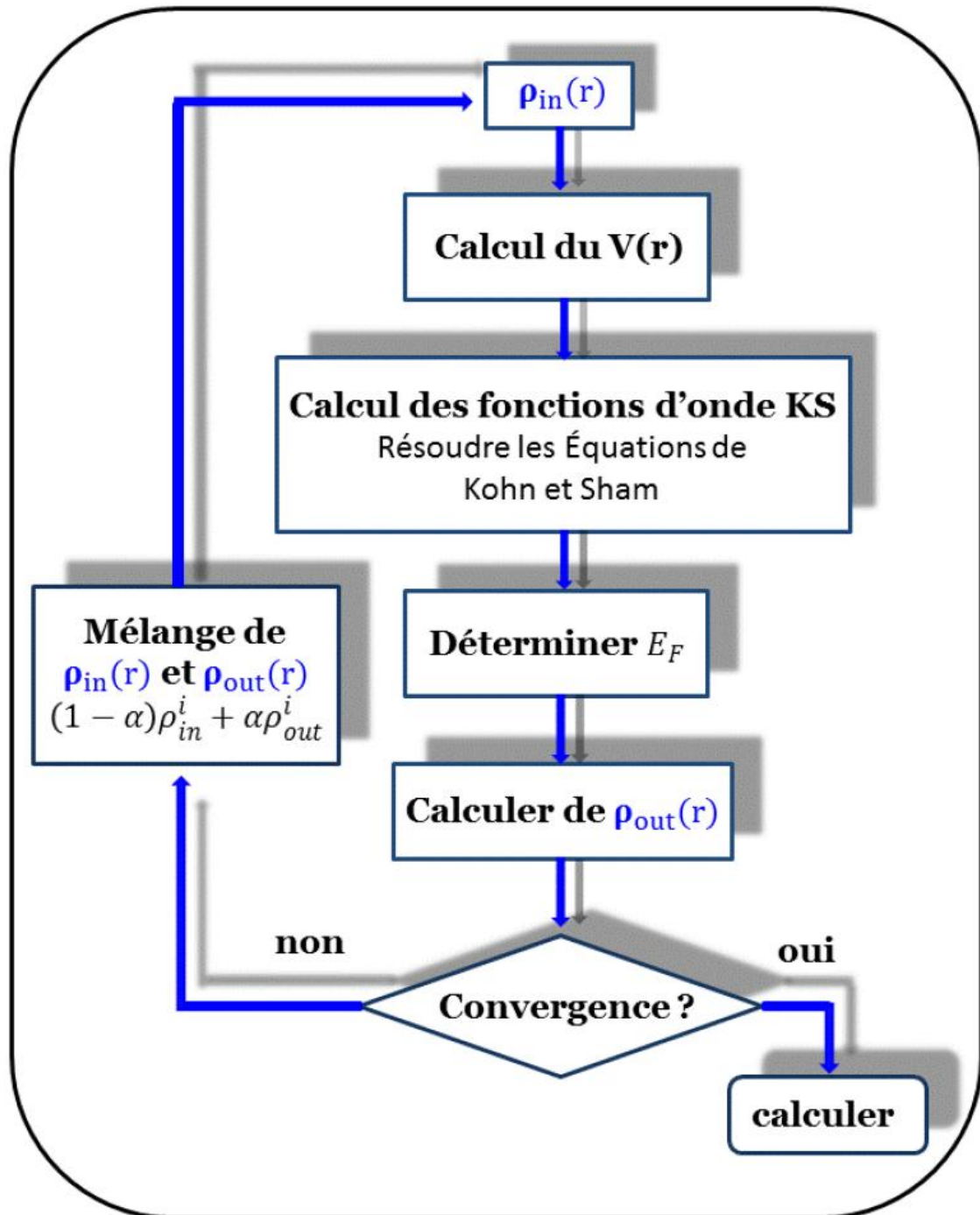


Figure 1 : illustration de cycle self-consistent (SCF) dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

Conclusion :

De nos jours la théorie de la fonctionnelle (DFT) est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Dans le cadre de la DFT, il existe des techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux.

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, elles ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui sera décrit au chapitre suivant.

Références

- [1] E. Schrödinger, Annalen der physik, 385 437-490, (1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).
- [5] W. Pauli, Nobel Lectures, Physics, 1942-1962 (1946).
- [6] J.C. Slater, Physical Review, 81, 385, (1951).
- [7] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, in: Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 23, 542-548, (1927).
- [8] E. Fermi, Zeitschrift für Physik, 48, 73-79,(1928).
- [9] P.A.M Dirac, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 26, 236 (1930).
- [10] P.Hohenberg and W. Kohn 'Inhomogeneous Electron Gas' Phys.Rev.1, 36 B 864, (1964).
- [11] W. Kohn, L.J. Sham "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Phys. Rev. 140 A1133-A1138. (1965).
- [12] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, The Journal of Chemical Physics, 105 9982-9985. (1996).
- [13] L. Sham, W. Kohn, Physical Review, 145 561(1966).
- [14] J.P. Perdew , J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pedreson, D.J. Singh, C. Fiolhais, , Phys. Rev. B46 6671-6687. (1992).
- [15] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, 'Generalized Gradient Approximation Made Simple', Phys. Rev. Lett. 77 3865-3868. (1996).
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. 'Erratum: Generalized gradient approximation made simple'. Phys. Rev. Lett.78 1396-1397. (1997).
- [17] A. D. Becke The Journal of Chemical Physics, 84. 4524 (1986).
- [18] C. Bowen, G. Sugiyama et B. J. Alder. Physical Review B. 50. 14838 (1994).

- [19] S. Moroni, D. M. Ceperley et G. Senatore. Physical Review Letters. 75. 689 (1995).
- [20] E. H. Lieb et S. International Journal of Quantum Chemistry. 19. 439 (1981).
- [21] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100. 136406 (2008).
- [22] J. P. Perdew, L. A. Constantin, E. Sagvolden, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. 97. 223002 (2006).
- [23] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. 102. 039902 (2009).
- [24] P. R. Antoniewicz and L. Kleinman, Phys. Rev. B. 31. 6779 (1985).
- [25] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102. 226401 (2009).
- [26] J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quantum Chem. 57. 309 (1996).
- [27] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. **99**. 246403 (2007).
- [28] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124. 221101 (2006).
- [29] C.G. Broyden. Math. Comp. 19. 577 (1965).

CHAPITRE II

II.1.Introduction :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développé par Andersen [1] correspond à une amélioration d'une méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave (APW)), élaborée par Slater en 1937 [2] Dans cette dernière le potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » (MT) est continu et prend la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) mais avant d'entamer cette méthode, nous rappelons tout d'abord les bases de la méthode APW.

II.2.La méthode APW :

La méthode APW a été présenté dans les travaux de Slater [2] en 1937, il a considéré que l'espace est divisé en deux régions : des sphères appelées : sphères muffin-tin et une région interstitielle, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α , .Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (voir figures 1 et 2). Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

ou :

R_0 : Le rayon de la sphère MT.

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

$U_l(r)$: est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.3})$$

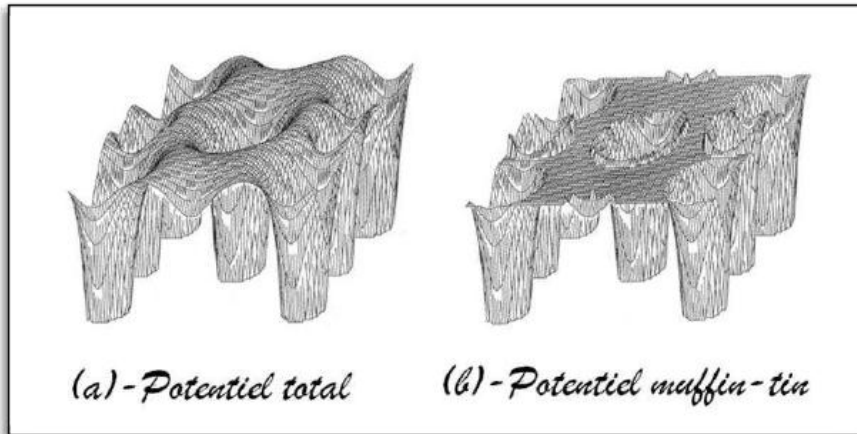


Figure 1: potentiel cristallin d'un réseau carré à trois dimensions

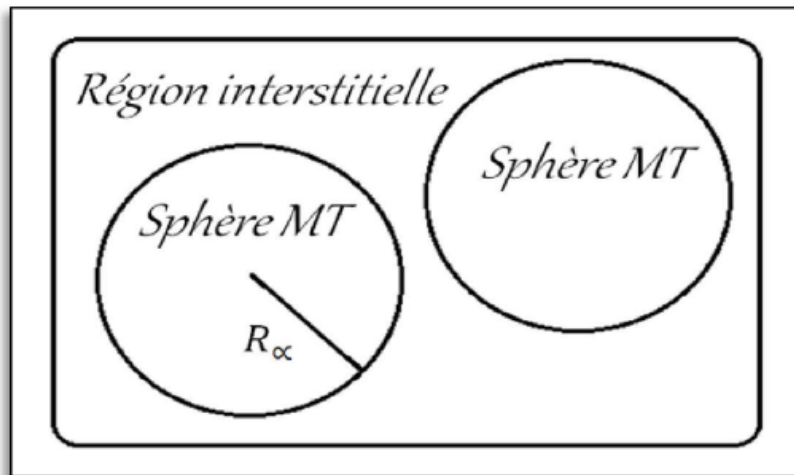


Figure 2 : Répartition de la maille élémentaire : une région interstitielle et des régions sphériques.

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin à l'intérieure de la sphère et E_l le potentiel Muffin-Tin.

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [3]. Comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.4})$$

Dans laquelle U_1 et U_2 sont des solutions radial pour les énergies E_1 et E_2 , Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation de Schrödinger et en l'intégrant par partie.

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que : Les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel constant. Tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est égale a une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de la fonction $\Psi(\vec{r})$, une condition de contrainte doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients A_{lm} en fonction de C_G à partir du développement en harmonique sphérique des ondes planes. Ainsi, après quelques calculs algébriques. Nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} ont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Ce formalisme fournit une description relativement satisfaisante pour un empilement compact de structure cubique face centré ou pour un hexagonal compact.

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. Plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW à cause des difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ notamment celles proposées par Koelling [4] et par Andersen [5]. Ces modifications donnant naissance à la méthode LAPW.

II.3. La méthode LAPW :

Afin de surmonter les problèmes liés à la méthode APW, plusieurs améliorations ont été apportées sur cette méthode. Anderson, [6] en 1975 a étendu le travail de Koelling et Arbram Liu [7], il proposa une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivés sont continus en les égalisant pour E_l fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la précédente méthode (APW) et donnant naissance à une méthode de structure de bande flexible, cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).

La puissance et l'exactitude de cette méthode ont été largement démontrées à travers des séries de calculs de surface absorbées, et de structures électronique, par plusieurs auteurs tel que Japsen et al (1978) [8], Krakaver et al (1979) [9], Hamann et al (1979) [10]. Ils ont prouvés que c'est la méthode la plus adaptée pour les calculs de la structure de bandes électronique.

L'amélioration apportée dans cette méthode comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}$ et de leur dérivé $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (II.6)$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales U_l et $\dot{U}_l$ assurent à la surface de la sphère MT la continuité avec les ondes planes de l'extérieure. Les

fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères les fonctions LAPW sont mieux adaptées que la fonction APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire de U_l et $\dot{U}_l$ reproduira mieux la fonction radial que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radial.

Le développement des fonctions radiales au voisinage de E_l donné par la relation suivante :

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(\varepsilon, E_l) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II.8})$$

ou, $O((\varepsilon - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique commise.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$, respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l dans le cas où ceci est impossible, l'intervalle d'énergie peut être divisé en plusieurs fenêtres, où la solution sera obtenue séparément (pour chaque fenêtre).

Parmi les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on cite :

Le premier avantage, dans la méthode LAPW, les énergies de bandes aux points K sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande. Avec la méthode APW.

En troisième, la base de 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 (cut_{off}) l_{max} , et le (cut_{off}) des ondes planes utilisées G_{max} . 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.

II.4.Introduction des orbitales locales dans la méthode LAPW :

Dans la méthode LAPW, les électrons de cœur et de valence ne sont pas traités de la même manière. Les électrons de cœur sont fortement liés au noyau et ne participent pas aux liaisons chimiques entre les atomes. Ils sont complètement confinés dans la sphère muffin-tin et sont traités comme les électrons d'un atome isolé. Les électrons de valence, qui par définition interviennent dans les liaisons chimiques, sont traités par la méthode LAPW.

Cependant, certains électrons peuvent occuper à la fois les états de cœur et de valence. Ils sont surnommés les électrons du semi-cœur. On les retrouve dans plusieurs éléments, particulièrement les métaux alcalins, les terres rares, les actinides et certains métaux de transition. Ces états sont difficilement traités par la méthode LAPW, en effet, dans le cas le plus critique, il y a un chevauchement entre les fonctions de base de la LAPW et les fonctions d'ondes du semi-cœur. Ce phénomène conduit à l'apparition de faux états de cœur dans le spectre d'énergie. Ces états, connus sous le nom de bandes fantômes, sont facilement identifiables, ils ont une très faible dispersion et sont hautement localisés dans la sphère. Pour éliminer ces bandes, il a fallu utiliser une extension d'orbitales locales. Cette idée a permis un traitement précis des états de cœur et de valences dans une seule fenêtre d'énergie. Ainsi une

nouvelle fonction de base a été introduite dans l'ensemble des bases de LAPW. Elle est exprimé par :

$$\Psi_{\varepsilon, LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in 1 \\ \left(A_{lm}^{\alpha, LO} U_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha, LO} \dot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha, LO} \dot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) Y_m^l(\vec{r}) \right) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (II.9)$$

Une orbitale locale est définie par des nombres quantiques particulier de 1 et m ainsi que pour un atome particulier α . Le prime indique que tous les atomes de la cellule unitaire sont pris en considération et pas seulement les atomes non équivalents. D'autre part, l'orbitale locale s'annule dans la zone interstitielle et dans la sphère muffin-tin des autre atomes ; d'où son nom orbital locale. Les coefficients $A_{lm}^{\alpha, LO}$, $B_{lm}^{\alpha, LO}$ et $C_{lm}^{\alpha, LO}$ sont déterminés en tenant compte de la normalisation de l'orbitale locale et de son annulation a la limite de la sphère.

II.5.Mixage LAPW/APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW, réside dans la dépendance en énergie de l'ensemble de bases utilisées dans la méthode. Ce problème est surmonté dans la méthode LAPW+Lo. Cependant, la taille des fonctions de base devient plus importante que celle des fonctions utilisées dans la méthode LAPW seule. Par ailleurs, l'introduction des orbitales locales dans la méthode APW présente plus d'avantage comparant a celle de LAPW+Lo. En effet, l'ensemble de base ne dépend plus de l'énergie et la taille des fonctions reste identique a celles utilisées dans la méthode APW.

Dans la méthode APW+lo, l'orbitale locale est définie par :

$$\Psi_{\varepsilon, lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in 1 \\ \left(A_{lm}^{\alpha, lo} U_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha, lo} \dot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha, lo} \dot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) Y_m^l(\vec{r}) \right) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (II.10)$$

Les deux coefficients $A_{lm}^{\alpha, lo}$ et $B_{lm}^{\alpha, lo}$ sont déterminés par normalisation en considérant l'orbitale locale nulle a la limite de la sphère. Dans cette méthode, les ondes planes

augmentées et l'orbitale sont continués a la limite de la sphère et leurs première dérivées sont discontinues.

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 comparant 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.

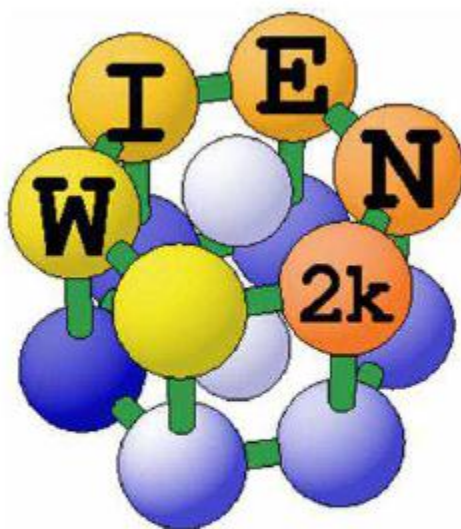
II.6.Le concept de la méthode FP-LAPW :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves FP-LAPW) [11] .combine entre l'approche du potentiel complet (Full Potential FP) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Ou aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme de l'équation $v(r)$ présenté précédemment et de la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{Lm} \rho_{Lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.11)$$

II.7.Le code Wien2k :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [12]. Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT qui peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :



<http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>

1-L'initialisation : elle consiste a construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires a l'intégration dans la zone irréductible de brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce a une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

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

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

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

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

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

2- un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié.

Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

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

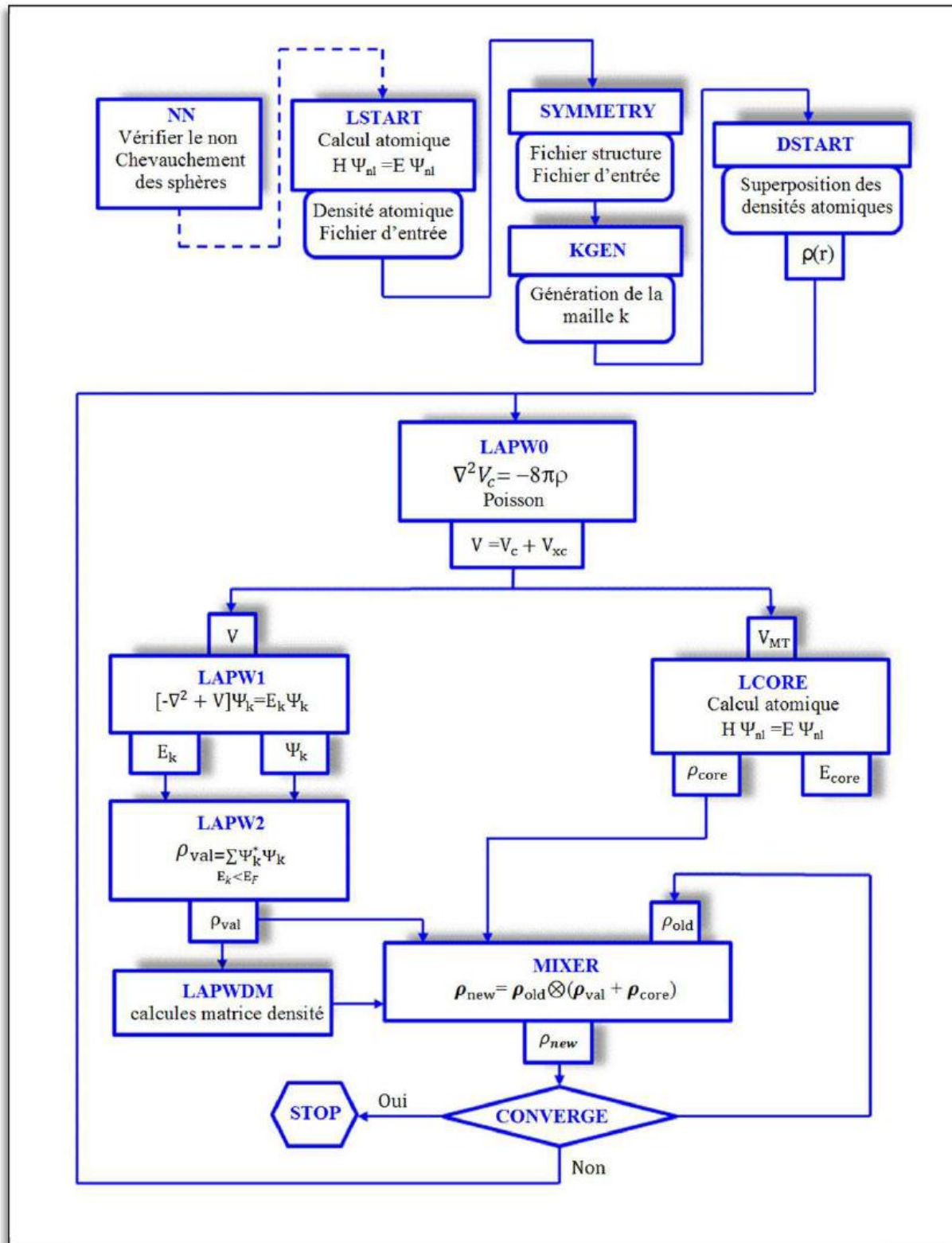


Figure 3 : L'Organisation des programmes dans le code Wien2k [12]

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons montré les formalismes de la méthode FPLAPW en basant sur l'équations de Schrödinger et les équations de Khon-Sham avec l'utilisations des approximations élaboré par nombreux chercheurs pour calculer la densité électronique d'un système de N corps organiser dans un calcul auto-cohérent implémentée dans le code WIEN2k pour pouvoir explorer les différentes propriétés physiques de la matière, après nous avons exposé brièvement le code WIEN2k qui implimente la méthode FPLAPW. On a choisis comme notre base de travail dans toute la suite des calculs qui sera présenté dans le chapitre (IV).

Références :

- [1] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064,(1971).
- [2] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35,(1964).
- [3] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846, (1937).
- [4] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041, (1975)
- [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060, (1975).
- [6] J.C.Slater, The self-consistent field for molecules and solids, McGraw-Hill New York, (1974).
- [7] K. Liu, A. Macdonald, J. Daams, S. Vosko, D. Koelling, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 12, 43-57,(1979).
- [8] O. Jepson, J. Madsen, O.K. Andersen, Physical Review B, 18, 605, (1978).
- [9] H.Karkauer, M. Postermak, A. Freeman, Physical Reviews B, 19, 1706, (1979).
- [10]D. Haman, M. Schlüter, C. Chiang, Physical Review Letters, 43, 1494, (1979).
- [11] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. Solid State Commun. 114, 15–20, (2000).
- [12] P.Blaho, K. Schwarz, G.K.H. Madsen,D.Kvasnicand G. Luitz, Wien2k, an augmented Plane-wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (Kalheinz Schwarz, Techn. UniversitatWienna, Austria) (2001).

CHAPITRE

III

III.1. Généralités sur la thermoélectricité:

En 1794 Alessandro Volta semble être le premier à avoir mis en évidence un phénomène thermoélectrique. Il indique que l'extrémité d'un conducteur en fer dans de l'eau bouillante et constate l'effet d'un courant électrique sur une grenouille. C'est donc un phénomène thermoélectrique [1].

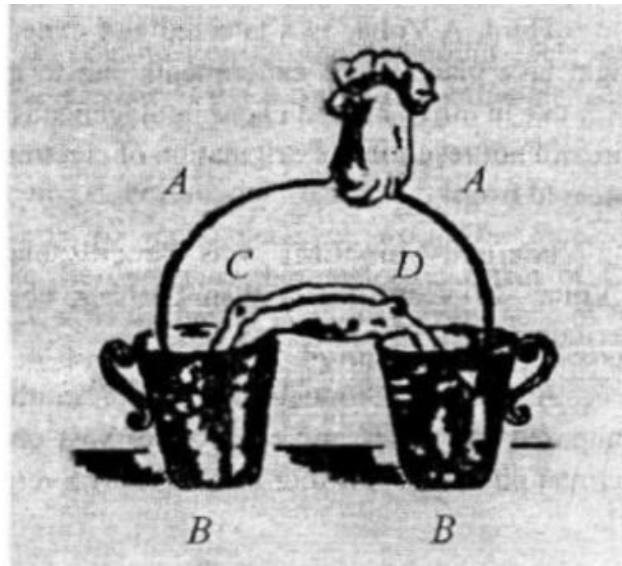


Figure 1 : Schéma de l'expérience de Volta. A -arc en métal (fer), B - verres remplis d'eau, C et D - parties de grenouilles plongées dans les verres d'eau [1].

En 1821 Thomas Johann Seebeck [2] remarque qu'un circuit fermé formé de deux matériaux de nature différente faisait dévier l'aiguille d'une boussole quand l'une des jonctions est placée à une température différente. Seebeck pense à tort que cet effet est dû au champ magnétique induit par la différence de température et qu'il doit être relié au champ magnétique terrestre. Peu de temps après en 1825, Hans Christian Oersted donne la bonne explication. Il s'aperçoit qu'en réalité, la différence de température crée une différence de potentiel qui si le circuit est fermé permet le passage du courant et donc induit un champ magnétique.

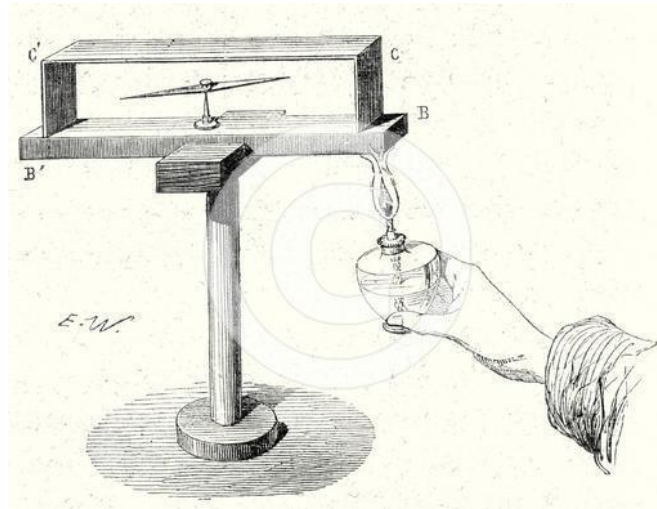


Figure 2 : Expérience originale de Thomas Johann Seebeck [2]

L'effet opposé fut découvert en 1834 par Jean Peltier [3], cet effet est utilisé pour produire du froid (la Réfrigération). C'est en 1838 que Robert Lenz a expliqué le phénomène en concluant que le chauffage ou le refroidissement dépendaient du sens de circulation du courant. Pour se faire, il a cristallisé de l'eau autour d'une jonction bismuth-antimoine, et, en inversant le sens de circulation du courant, a fait fondre la glace. Un peu plus tard, dans les années 1840, James Prescott Joule démontre l'existence d'un phénomène irréversible lorsqu'un courant circule dans un matériau, c'est l'effet Joule. Ce dernier indique que la quantité de chaleur produite par la circulation du courant est proportionnelle au carré de son intensité.

Ce n'est qu'en 1851, avec William Thomson [4] anobli Lord Kelvin, que l'on lie les effets Seebeck et Peltier avec les relations de Kelvin. Ce dernier prédit même un troisième effet thermoélectrique connu sous le nom d'effet Thomson qui ne nécessite pas l'existence de deux matériaux et d'une jonction.

En 1910 Edmund Altenkirch a suggéré le concept du facteur de mérite (ZT). Il a montré que les bons matériaux thermoélectriques devaient posséder un fort coefficient Seebeck, une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique .puis un grand nombre de matériaux possédant des propriétés thermoélectriques intéressantes ont été découverts au cours des décennies 1950 et 1960. C'est notamment

le cas du tellure de bismuth (Bi_2Te_3) utilisé dans les modules Peltier commerciaux, ou des alliages silicium-germanium (SiGe) utilisés pour l'alimentation des sondes spatiales dans des générateurs thermoélectriques à radio-isotope.

En 1995 Glenn Slack [5] a introduit de nouveaux critères de sélection d'un bon matériau thermoélectrique et a développé la notion de « Phonon Glass Electron Crystal ». Ce matériau devait posséder les propriétés électriques d'un cristal et les propriétés thermiques d'un verre.

III.2. Les effets thermoélectriques :

III.2.1. Effet Seebeck :

Lorsque une jonction de deux matériaux différents, A et B, est soumise à une différence de température ΔT , les porteurs de charges du côté chaud ayant plus d'énergie cinétique que ceux du côté froid, ont tendance à diffuser vers le côté froid et donc une différence de potentiel ΔV apparaît entre les deux extrémités proportionnelle à la différence de température (figure 3). La constante de proportionnalité est appelée le pouvoir thermoélectrique et le coefficient de Seebeck est défini par :

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{III.1})$$

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

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (\text{III.2})$$

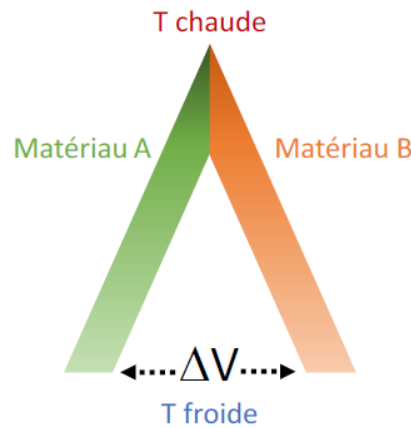


Figure 3 : Principe de l'effet Seebeck

III.2.2.Effet Peltier :

L'effet Peltier est l'inverse de l'effet Seebeck, Si l'on fait passer un courant électrique I à travers une jonction formée de deux matériaux différents a et b à la même température T , on observe à l'interface une absorption ou un dégagement de chaleur (figure 4). Cette quantité de chaleur nommée Q est proportionnelle au courant injecté I , et le coefficient de Peltier est défini par :

$$\pi_{ab} = \frac{Q}{I} \quad (\text{III.3})$$

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

$$\pi_{ab} = \pi_a - \pi_b \quad (\text{III.4})$$

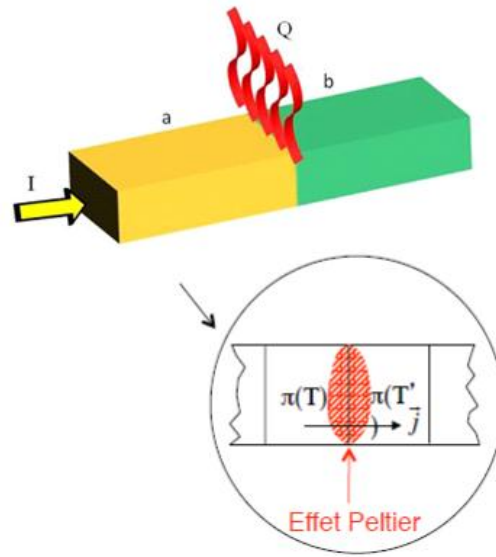


Figure 4 : Principe de l'effet Peltier.

III.2.3.Effet Thomson :

L'effet Thomson fait le lien entre les deux effets décrits précédemment. Lorsque un matériau soumis à un gradient de température ΔT et parcouru par un courant électrique I , échange de la chaleur (absorption ou dégagement) avec le milieu extérieur. L'effet Thomson relie cette quantité de chaleur ΔQ au courant électrique et au gradient thermique selon :

$$\Delta Q = \tau I \Delta T \quad (\text{III.5})$$

ou τ [V/K] est le coefficient Thomson.

III.3.Grandeurs caractéristiques d'un matériau thermoélectrique :

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

III.3.1.Coefficient Seebeck (S) :

Il est défini par la pente du voltage sur la température. Cette grandeur caractérise l'efficacité thermoélectrique d'un matériau. Pour son calcul on doit intervenir la masse effective des porteurs et leur concentration (électrons ou trous), la température, et la

mobilité des porteurs à travers la conductivité thermique et électrique du matériau considéré. A partir de l'équation de Mott, on obtient :

$$s = \frac{dV}{dT} = \frac{8\pi^2 K_B^2}{3e\hbar^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (\text{III.6})$$

Le coefficient Seebeck est exprimé en fonction de l'énergie moyenne des porteurs, et donc de leur masse effective et leur concentration

III.3.2. Conductivité électrique (σ) :

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique. Cependant, il faut prendre en compte l'influence, inverse, de la concentration des porteurs sur la conductivité électrique du matériau ou :

$$\sigma = ne\mu \quad (\text{III.7})$$

avec :

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

n : la concentration en porteurs libres dans le matériau.

III.3.3. Conductivité thermique (κ) :

C'est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction. Notée λ ou κ , Elle représente l'énergie (quantité de chaleur) transférée par unité de surface et de temps sous un gradient de température de 1 Kelvin ou 1 degré Celsius par mètre. La conductivité thermique dans un matériau peut être décomposée en deux contributions :

$$\kappa = \kappa_c + \kappa_l \quad (\text{III.8})$$

κ_c : La contribution des porteurs à la conductivité thermique, elle est directement liée à la concentration de porteurs (électrons et trous) à l'intérieur du matériau, à la température et à la mobilité des porteurs à travers son expression :

$$\kappa_c = ne\mu LT \quad (\text{III.9})$$

ou

L : est le facteur de Lorenz, constant et égal à $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ J}^2\text{K}^{-2}\text{C}^{-2}$ pour les métaux. Cette composante est donc prédominante dans les métaux et quasiment insignifiante dans les semi-conducteurs.

κ_l : La conductivité thermique du réseau cristallin par vibrations (phonons) est la composante majoritaire présente dans les semi-conducteurs. Donc on peut constater que la conductivité thermique d'un matériau est décomposée en deux parties, la conductivité due aux porteurs, prépondérante dans les métaux et alliages, et la conductivité de réseau, que l'on trouve dans les semi-conducteurs

III.3.4. Le facteur de mérite:

Le facteur de mérite ZT c'est un nombre sans unité, utilisé pour mesurer les qualités des matériaux thermoélectrique. Il est donné par la relation :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (\text{III.10})$$

Où :

- T la température absolue (K).
- S le pouvoir thermoélectrique ou coefficient de Seebeck (V/K).
- σ la conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).
- κ la conductivité thermique (W/m.K).

Un bon matériau thermoélectrique doit posséder un ZT le plus élevé, c'est-à-dire, un fort pouvoir thermoélectrique pour générer les effets attendus, une bonne conductivité électrique σ et une conductivité thermique λ la plus faible possible. Ces deux valeurs varient en général dans le même sens, car dans les matériaux conducteurs, les porteurs de charge (électrons ou trous) assurent la plus grande partie de la conduction de la chaleur. Le coefficient Seebeck doit être élevé (influence au carré), la résistivité électrique et la conductivité thermique doivent être faibles. Malheureusement ces deux caractéristiques sont fortement corrélées et les bons conducteurs thermiques sont également les bons conducteurs électriques. Les Figures 5-6 donne un aperçu de l'évolution des caractéristiques physiques en fonction de la température et de la concentration de charges respectivement.

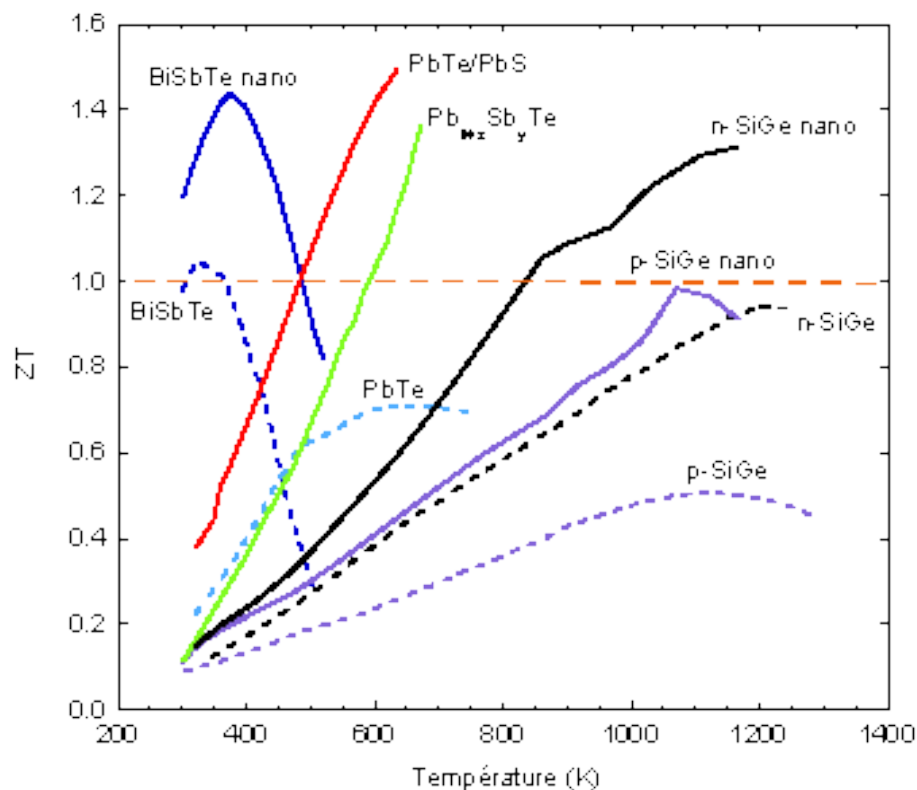


Figure. 5 : Evolution de facteur de mérite en fonction de la température pour quelques matériaux thermoélectrique [6].

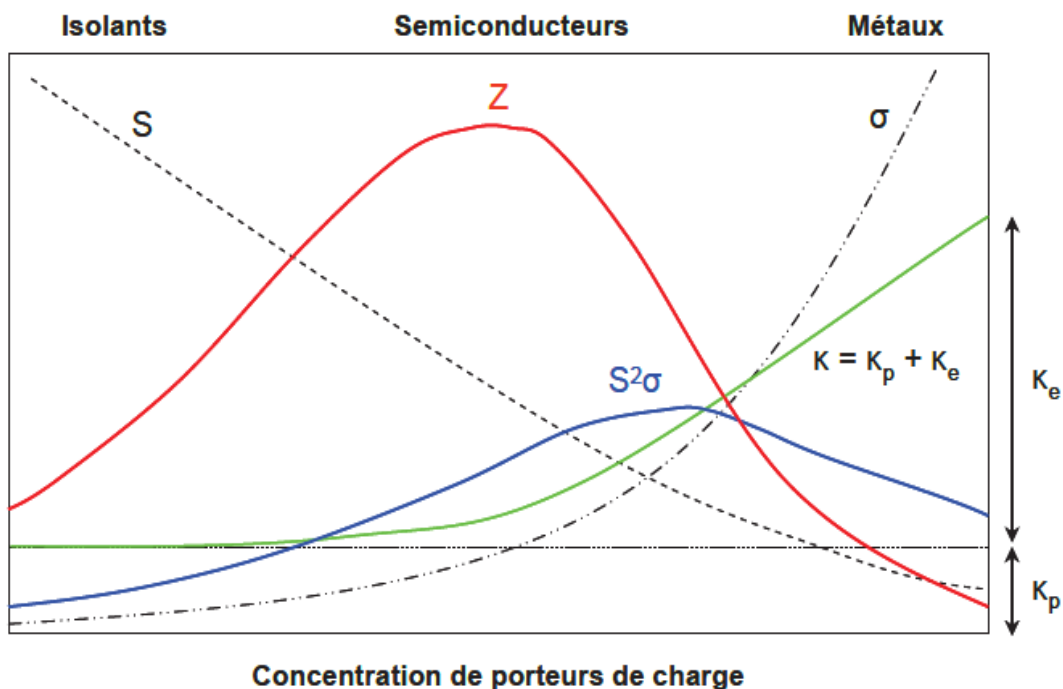


Figure 6 : Conductivité électrique σ , coefficient Seebeck S , conductivité thermique κ , facteur de puissance $S^2\sigma$ et facteur de mérite Z en fonction de la concentration des porteurs de charge [6].

Le Tableau 1 indique les valeurs typiques des grandeurs thermoélectriques pour les trois catégories de matériaux : isolants, semiconducteurs et métaux.

Tableau 1 : Valeurs des grandeurs thermoélectriques, à la température ambiante pour : isolants, semiconducteurs et métaux [7].

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

III.4. Formalisme théorique et résolution

III.4.1. La théorie semi-classique de transport :

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

III.4.1.1. Equation de Transport de Boltzmann:

L'équation de transport de Boltzmann [8] est basée sur la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ qui représente à l'instant t la probabilité de présence d'un électron aux points $\vec{r}$ de l'espace réciproque et $\vec{p}$ de l'espace réel.

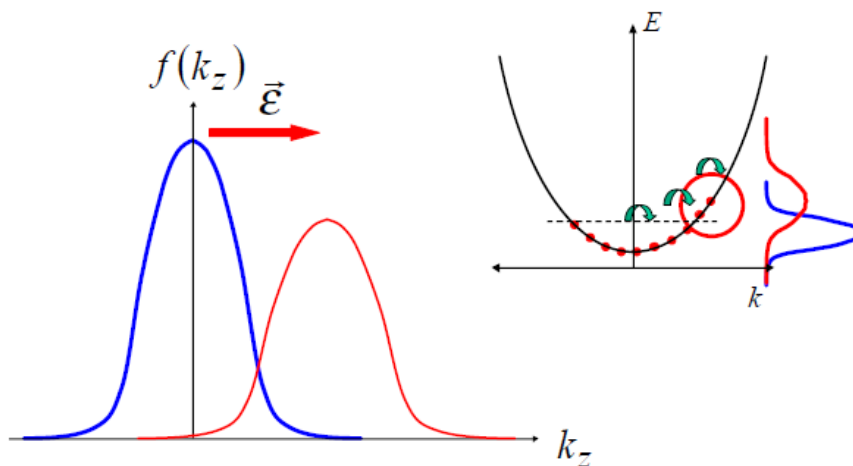


Figure 7 : Phénomène de transport de Boltzmann

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

sont les nombres quantiques des états électroniques. Dans les états hors équilibre, la fonction de distribution peut dépendre des coordonnées spatiales r et le temps t , et sera caractérisée par $f_n(r, k, t)$.

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

$$\int f(r, p, t) dr^3 dp^3 / (2\pi\hbar)^3 = N \quad (\text{III.11})$$

Où N est le nombre de particules dans le système.

La fonction de distribution f nécessite un traitement semi-classique, car nous devons spécifier l'impulsion et la position des particules individuelles. L'équation qui décrit le changement de la fonction de distribution avec le temps est la contrepartie de l'équation de Schrödinger qui spécifie le changement de la fonction d'onde avec le temps [5] L'évolution dans le temps de la probabilité de trouver une particule avec un moment p et une position r obéit à l'équation de transport Boltzmann. Supposons que la particule se déplace avec une trajectoire bidimensionnelle $T [x(t); P_x(t)]$.

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

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (\text{III.12})$$

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

$$f(r, p, t) = f(r + \Delta r, p + \Delta p, t + \Delta t) \quad (\text{III.13})$$

Les équations (III.12) et (II.13) négligent la possibilité de dispersion. Si les particules interagissent et que les événements de dispersion se produisent, nous pouvons écrire en six dimensions (trois spatiales et trois d'impulsion) que:

$$\frac{df}{dt} + \frac{df}{dr} \frac{dr}{dt} + \frac{df}{dp} \frac{dp}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} \quad (III.14)$$

où le terme à droite est l'évolution de la fonction de distribution en raison de collisions.

Avec l'utilisation d'équations semi-classiques:

$$\frac{dr}{dt} = v \quad (III.15)$$

$$\frac{dp}{dt} = F \quad (III.16)$$

On peut avoir :

$$\frac{df}{dt} = -\frac{df}{dr} \cdot v - \frac{df}{dp} \cdot F + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} \quad (III.17)$$

Selon l'équation (III.17), il y a trois contributions principales au changement de la fonction de distribution de transport avec le temps. Le premier terme du côté droit fait référence aux électrons sortant de cette région spécifique dans l'espace avec une vitesse caractéristique égale à v . Si la fonction de distribution varie dans l'espace, le nombre de particules entrant dans la région dans l'espace sera différent de celui des particules quittant cette région. Le second terme vient du fait que les particules se déplacent dans des états d'impulsion différents. Similaire au premier terme, si la fonction de distribution varie avec l'impulsion, le nombre de particules transférées dans cette région d'impulsion spécifique sera différent de les particules qui quittent cette région. Enfin, le dernier terme inclut la probabilité que les électrons se dispersent plus rapidement dehors qu'ils ne se dispersent dedans. Le terme de collision rend l'équation de transport de Boltzmann difficile à résoudre. D'autre part, pour obtenir une

solution analytique de l'équation de transport de Boltzmann, il est nécessaire de simplifier considérablement le terme de collision [5].

III.4.1.2. Approximation de temps de relaxation :

La solution stationnaire sous un gradient de température et un champ électrique appliqué de l'équation de Boltzmann [10 ,11] est représentée par une distribution qui est la fonction de Fermi Dirac :

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) \rightarrow f_0(\vec{r}, \varepsilon_p) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_p - \mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})}}} \quad (\text{III.18})$$

avec :

μ : est le potentiel chimique.

τ : est le temps de relaxation.

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

$$(f(t + dt) - f_0) = (f(t) - f_0) \left(1 - \frac{dt}{\tau(\vec{r}, \vec{p})}\right) \quad (\text{III.19})$$

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

A partir de l'équation on a :

$$df = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} dt \quad (\text{III.20})$$

d'où :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \quad (\text{III.21})$$

L'approximation du temps de relaxation n'est justifiée que lorsque la diffusion est homogène. Si la fonction de distribution est inhomogène différente densité électronique en différents points, la fonction de distribution d'équilibre doit être écrite en termes de densité locale, sinon nous introduirons des événements de diffusion que de transférer instantanément des électrons d'une position à une autre. Néanmoins, L'approximation du temps de relaxation conduit à une bonne description de nombreux Propriétés. Par la combinaison des équations (III.17) et (III.21), on obtient l'équation de transport de Boltzmann avec le terme de collision dans l'approximation du temps de relaxation.

$$\frac{df}{dt} = -\frac{df}{dr} \cdot v - \frac{df}{dp} \cdot F - \frac{f-f_0}{\tau} \quad (\text{III.22})$$

Maintenant, si nous prenons l'équation (III.22) et nous supposons que $\frac{\partial f}{\partial r} = 0$ et dans l'absence du champ ($F=0$) on obtient :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\tau} \quad (\text{III.23})$$

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

$$\delta f(t) = \delta f(0) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{III.24})$$

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

Enfin l'équation (III.31) peut être réécrite en terme de f_0 et $(f - f_0)$:

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\partial(f-f_0)}{\partial t} + \frac{\partial f_0}{\partial r} \cdot v + \frac{\partial(f-f_0)}{\partial r} \cdot v + \frac{\partial f_0}{\partial p} \cdot F + \frac{\partial(f-f_0)}{\partial p} \cdot F = \frac{(f-f_0)}{\tau} \quad (\text{III.25})$$

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

1. $|f - f_0| \ll f_0$.
2. le gradient de $f - f_0$ est beaucoup plus petit que le gradient de f_0 .
3. les changements dans les champs externes se produisent beaucoup plus lentement que τ .

Avec ces considérations, de nombreux termes de l'équation (III.25) disparaissent et l'équation de transport de Boltzmann linéarisée est:

$$f = f_0 + \tau \left(v \cdot \frac{\partial f_0}{\partial r} + \frac{\partial f_0}{\partial P} \cdot F \right). \quad (\text{III.26})$$

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

$$J = \sigma E + S\sigma \Delta T \quad (\text{III.27})$$

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

$$J = e \sum_K f_K v_K \quad (\text{III.28})$$

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

$$v_K = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial K} \quad (\text{III.29})$$

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

$$\frac{df_K}{dt} = -v_K \cdot \frac{\partial f_K}{\partial r} - \frac{e}{\hbar} \left(E + \frac{1}{c} v_K \times B \right) \cdot \frac{\partial f_K}{\partial K} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} \quad (\text{III.30})$$

III.5. Outil de simulation BoltzTraP (Boltzmann Transport Properties) :

Le code BoltzTraP [15,16] est un outil de calcul des coefficients thermoélectriques dans le cadre de la théorie semi-classique de transport basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de Boltzmann et l'interpolation de Fourier des énergies de la bande. Les vitesses de groupe sont calculées comme des dérivés des énergies dans l'approximation de temps de relaxation constante. En l'absence de champs, la solution stationnaire de l'équation de Boltzmann est la fonction de distribution $f_0(\epsilon_K)$. Le fait que la population dans k et -k soit la même rends $J=0$. En l'absence de gradient de champ magnétique et de température, il est possible de linéariser l'équation (III.30) dans l'approximation du temps de relaxation (équation III.26), et nous obtenons la solution suivante:

$$f_K = f_0(\epsilon_K) + e \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau_K v_K \cdot E \quad (\text{III.31})$$

Maintenant que nous avons obtenu la densité d'états grâce à l'équation de transport de Boltzmann dans l'approximation de temps de relaxation, nous substituons l'équation (III.31) de (III.28) pour obtenir :

$$J = e \sum_K f_K v_K = e f_0(E_K) \sum_K v_K + e^2 \sum_K \left(\frac{-\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) v_K v_K \tau_K \cdot E \quad (\text{III.32})$$

D'après l'équation (III.27), il est facile de voir qu'en l'absence d'un gradient de température, le courant électrique deviens $J = \sigma \cdot E$, donc:

$$J_i = \sigma_{ij}E_j + \sigma_{ijk}E_jB_k + v_{ij}\nabla_jT + \dots \quad (\text{III.33})$$

En termes de vitesse de groupe :

$$v_\alpha(i, k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_{i,k}}{\partial k_\alpha} \quad (\text{III.34})$$

et le tenseur de masse inverse :

$$M_{\beta u}^{-1}(i, k) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon_{i,k}}{\partial k_\beta \partial k_u} \quad (\text{III.35})$$

Les tenseurs de conductivité peuvent être obtenus :

$$\sigma_{\alpha,\beta}(i, k) = e^2 \tau_{i,k} v_\alpha(i, k) v_\beta(i, k) \quad (\text{III.36})$$

En utilisant ϵ_{ijk} le symbole de Levi-Civita [9, 10] :

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(i, k) = e^2 \tau_{i,k}^2 \epsilon_{\gamma uv} v_\alpha(i, k) v_v(i, k) M_{\beta u}^{-1} \quad (\text{III.37})$$

La notation utilisée dans équations (III.36-37) donne directement la symétrie de la conductivité dans une symétrie orthorhombique $\sigma_{\alpha,\beta}$ est diagonale avec les trois composants indépendants et $\sigma_{\alpha\beta\gamma}$ a trois composantes indépendantes et deviens nul sauf si α, β et γ sont tous différents. Le temps de relaxation τ , en principe, dépend à la fois de l'indice de bande et de la direction du vecteur k . Cependant, des études détaillées de la dépendance de la direction de τ ont montré que, pour une bonne approximation, τ est indépendant de la direction [11, 12]. Similaire à la densité d'états, les tenseurs de conductivité projetés peuvent être définis en utilisant les tenseurs de conductivité équations III. (36-37).

$$\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{\alpha\beta}(i,k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{d\varepsilon} \quad (\text{III.38})$$

où N est le nombre de k -points échantillonnés. De même $\sigma_{\alpha\beta\gamma}(\varepsilon)$ peut être défini. Avec l'expansion des bandes, les dérivés nécessaires, équation (III.33), sont calculés directement comme des sommes de Fourier qui peuvent être évaluées efficacement en utilisant des transformées de Fourier rapides (FFT). L'évaluation de la densité d'états et des distributions de transport nécessite donc un total de 10 (FFT) pour chaque bande dans le cas général. Le calcul des distributions de transport est effectué dans le sous-programme DOS et sont sortis dans les fichiers: case.transdos, case.sigxx, case.sigxxx. Les tenseurs de transport, Equation (III.28), peut alors être calculé à partir des distributions de conductivité :

$$\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{III.39})$$

$$v_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{eT\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{III.40})$$

$$\kappa_{\alpha\beta}^0(T; \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{III.41})$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta\gamma}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{III.42})$$

où κ^0 est la partie électronique de la conductivité thermique. Sous l'hypothèse que le temps de relaxation τ est indépendant de la direction, les deux coefficients Seebeck est indépendant de τ . Les intégrales des équations III. (39- 42) sont effectuées dans le sous-programme FERMIINTEGRALS. Ensuite le coefficient Seebeck peut être facilement calculé :

$$S_{ij} = E_i(\nabla_j T)^{-1} = (\sigma^{-1})_{\alpha i} v_{\alpha j} \quad (\text{III.43})$$

C'est ce que l'on appelle l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA). Ici, les bandes sont nécessaires pour effectuer les calculs, mais le code BoltzTraP [13,14] néglige l'effet de la température dans de telles bandes.

III.5.1. Notice d'utilisation de BoltzTraP :

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

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

Table 1.1: Input file for CoSb₃. The Equations refer to the paper[1].

Figure 7 : Schéma représente le fichier d'entrée case.intrans

Pour consultation le fichier de sortie de BoltztraP est nommé case.trace figure.8 contient dix colonnes ou nous pouvons trouver les principaux paramètres

thermoélectrique tel que, le coefficient Seebeck S et la conductivité électronique σ et thermique κ en fonction de la température T et potentielle chimique μ .

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

Potentiel chimique La température Coefficient Seebeck Conductivité électrique Conductivité thermique électronique

Figure 8 : Schéma représente le fichier de sortie (case.trace)

Conclusion :

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

Référence :

- [1] A. Galvani and A. Volta, Institute for experimental medicine of Russia (1794-1795)
- [2] T. Seebeck. Proceedings of Prussian Academy of Sciences, pp. 265–373. (1822)
- [3] J. C. Peltier” Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électriques”, Annales de chimie, I. VI, 371-87. (1834).
- [4] W. Thomson. Proceeding of the Royal Society of Edinburgh, pp. 91–98. (1851).
- [5] Walter A Harrison. Solid State Theory. Dover, New York, (1980).
- [6] G. J. Snyder and S. Toberer, Complex thermoelectric materials’, *Nat. Mater.*, vol. 7, no. February, pp. 105–114, (2008).
- [7] J. P. Fleurial, « Design and discovery of highly efficient thermoelectric materials », presented at the 9th CIMTECH-World ceramics congress and forum on new materials, Florence, Italie vol. 24, p. 733-744, (1998).
- [8] H. Gzyl, Integration of the Boltzmann equation in the relaxation time approximation. *J. Stat. Phys.* 29, 617 (1982).
- [9] T. J. Scheideman, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. V. Badding, J. O. Sofo, Transport coefficients from first-principles calculations *Phys. Rev. B* 68 125210. (2003).
- [10] J. M. Ziman, Electrons and Phonons, Oxford Classics Series, Clarendon Press, Oxford, (2001).
- [11] Nolas, G.S., Sharp, J., Goldsmid, H.J.: Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments. Springer, Berlin (2001).
- [12] H. J. Weber, G. B. Arfken, Essential Mathematical Methods for Physicists, Elsevier Academic Press, San Diego, USA, (2004).
- [13] W. W. Schulz, P. B. Allen, N. Trivedi, *Phys. Rev. B* 45 10886– 10890 (1992).
- [14] D. M. Rowe, Thermoelectrics Handbook: macro to nano. CRC/Taylor & Francis, (2006).
- [15] G. K. H. Madsen, D. J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175, 67 (2006).
- [16] G. K. H. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 12140–12146 (2006).

CHAPITRE

IV

IV.1.Choix des matériaux et leurs applications :

Au cours des dernières années, les composés à base de magnésium comme $Mg_2(Si, Sn)$, ont reçu un intérêt particulier en tant que matériaux thermoélectriques, car ils sont potentiellement peu coûteux et des matériaux essentiellement stables. Ces composés sont également importants en raison d'une stabilité élevée, d'une faible densité, d'une excellente compressibilité, et la mobilité de deux types des porteurs de charges (électrons et trous) est assez élevée, et ceci constitue un avantage du point de vue des propriétés thermoélectriques [1].

Dans les années 1960, le groupe de Zaitsev et Fedorov (*Institut Ioffe, Russie*) [2] démontré que les composés $Mg_2(Si, Sn)$ et leurs solutions solides sont des composés prometteurs pour la conversion de l'énergie thermoélectrique [3, 4]. Des valeurs très élevées de (ZT) son cités dans les travaux [5, 6]. Cependant, plus tard, l'intérêt pour ces composés a presque disparu jusqu'à la dernière décennie. Une nouvelle vague d'activité de recherche sur les composés Mg_2X a été initiée, et l'intérêt croissant pour les matériaux respectueux de l'environnement pour la conversion de l'énergie thermoélectrique. Des efforts considérables ont été faits afin de développer des matériaux thermoélectriques efficaces à base de magnésium. Actuellement, plusieurs types de dispositifs à base de modules thermoélectriques sont commercialisés pour différents domaines d'applications comme domestique (réfrigérateurs portables) électronique (refroidissement actif et local des microprocesseurs) ou optoélectronique (diodes laser).



Figure 1 : Applications de refroidissement à base de modules thermoélectriques d'une diode laser [7]

IV.2.Présentations des matériaux $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$:

Les composés Mg_2X sont constitués de l'association de magnésium Mg et d'éléments $\text{X}=(\text{Si}, \text{Sn})$ de la colonne IV du tableau périodique de Mendeleïev, ils ont été découvert par U. Winkler en 1955 [1]. Ils se cristallisent dans les conditions normales dans la structure cubique face centrée de groupe d'espace Fm-3m anti-fluorite de type CaF_2 figure1, les atomes Mg occupent les sites Tétraédriques et les atomes (Si, Sn) se placent sur les positions du cube à face centré. Dans cette structure, la maille conventionnelle est cubique et contient douze atomes occupants les positions suivantes :

$\text{C1 cF12 } 225: \text{Fm}\bar{3}\text{m} (\text{O}_h^5)$

$\text{X} = (\text{Si}, \text{Sn}) : (0\ 0\ 0) ; (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}) ; (\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}) ; (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0).$

$\text{Mg} : (\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}) ; (\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}) ; (\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}) ; (\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}).$

$(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}) ; (\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}) ; (\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}) ; (\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}).$

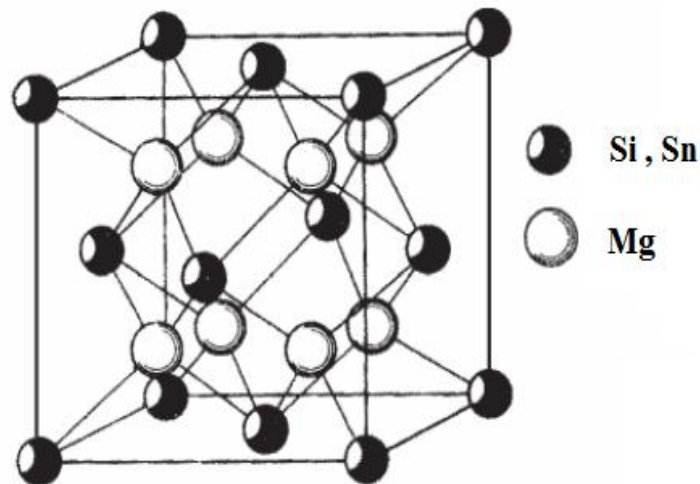


Figure 2 : Structure cristalline type anti-fluorite des composés $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$.

En ce qui concerne les propriétés physico-chimiques, les composés $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ sont des semi-conducteurs à faible gap, ainsi que leurs propriétés électriques sont relativement similaires à celles des semi-conducteurs du groupe IV, à savoir Si et Sn. D'autre part, leur température de fusion autour de 1000 K permet d'envisager des applications thermoélectriques dans la gamme de moyenne température (en dessous de

1000 K) comme pour les composés à base de PbTe [3]. Les paramètres de la structure, électronique, et la mobilité de deux types des porteurs de charges sont reportés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des composés $Mg_2(Si,Sn)$ utilisés dans notre calcul [2,3].

Composés	Température de fusion (K)	Paramètre de maille (Å)	$E_g(0\text{ K})$ eV	$\mu_n(300K)$ $cm^2/V.s$	$\mu_p(300K)$ $cm^2/V.s$
Mg_2Si	1375	6.338	0.77	405	65
Mg_2Sn	1051	6.750-6.77	0.35	320	260

IV.3.Détail de calcul :

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des propriétés structurales, des matériaux $Mg_2(Si, Sn)$ avec sept différentes formes cristallines tels que : cubique anti-fluorite type CaF_2 , orthorhombique anti-cotinite type $PbCl_2$, hexagonal type Ni_2In , Tétragonale Khatyrkite type Al_2Cu , cubique (laves phase) type $MgCu_2$, hexagonal (lave phase) type $MgZn_2$ dihexagonal (laves phase) type $MgNi_2$, tous nos résultats ont été effectués en utilisant la méthode FP-LAPW [8] dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k [9], et nous basons sur les approximations GGA-PBEsol et TB-mbj [10,11] pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. Ensuite en combinant les calculs de la structure électronique avec la théorie du transport de Boltzmann incorporée dans le code BoltzTraP [12] pour interpréter et prédire les propriétés thermoélectriques de chaque phase stable sous haute pression. Afin de montrer la stabilité relative de ces composés et de voir s'il peut y être des structures stables sous haute pression avec des performances thermoélectriques élevées.

Le paramètre $R_{MT}K_{max}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres (où R_{MT} est le plus petit rayon de sphère muffin-tin et K_{max} est le maximum du vecteur d'onde K). Dans nos calculs les ondes planes sont limitées à $R_{MT}K_{max} = 8$ et la valeur maximale pour le nombre des ondes partielles dans les sphères atomiques est $l_{max} = 10$, l'énergie

de coupure a été prise à -6 Ryd pour séparer les noyaux des états de valence. L'évolution des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale soit stable à moins de 10^{-6} Ryd. Nous avons utilisé des rayons muffin-tin de 1.8 Bohr pour Mg et 2.0 Bohr pour Si et Sn. La configuration électronique de chaque élément est : Mg : [Ne] $3s^2$, Si : [Ne] $3s^2 3p^2$, Sn : [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$. Pour obtenir la convergence de l'énergie totale par maille du cristal nous avons pris $15 \times 19 \times 13$, $17 \times 17 \times 12$, $21 \times 21 \times 8$ et $19 \times 19 \times 10$ nombre de points k de la première zone de Brillouin [13] choisis pour les structures anti-cotunnite orthorhombique type $PbCl_2$, hexagonales type Ni_2In , dihexagonal type $MgNi_2$ et hexagonale type $MgZn_2$ respectivement, et $15 \times 15 \times 15$ nombre de points k pour les structures cubique anti-fluorite type CaF_2 , cubique laves phase type $MgCu_2$ et Tétraogonale type Al_2Cu .

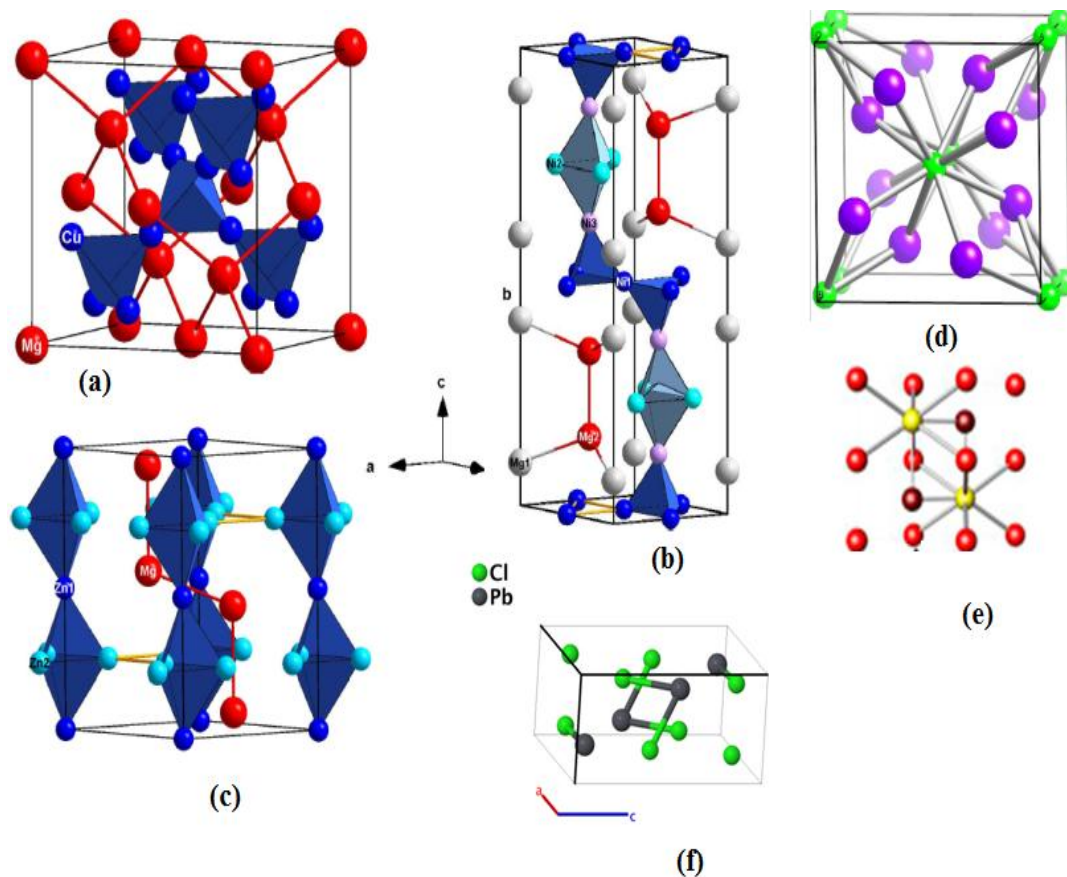


Figure 3 : Les différentes structures cristallines utilisées dans notre calcul : (a) cubique (Laves phase) type $MgCu_2$, (b) dihexagonal (lave phase) type $MgNi_2$, (c) hexagonal (lave phase) type $MgZn_2$, (d) Tétraogonale Khatyrkite type Al_2Cu , (e) hexagonal type Ni_2In , (f) orthorhombique anti-cotinnite type $PbCl_2$ [14]

IV.4. Propriétés structurales :

Le calcul des propriétés structurales d'un matériau est une étape très importante qui nous permet de développer les calculs qui suivent (propriétés électroniques, thermoélectriques). L'énergie totale a été calculée en variant le volume V dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 à l'équilibre par l'approximation GGA-PBEsol. Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [15] pour différentes structures des composés Mg_2 (Si, Sn)

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

B_0 : Le module de rigidité.

B'_0 : La dérivée du module de rigidité.

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

V_0 : Le volume d'équilibre.

L'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables b/a , c/a et V avec relaxation des positions atomiques pour minimiser l'énergie des systèmes grâce au théorème de Hellmann-Feynman.

La figure 4 montre les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume. On peut voir graphiquement que les énergies des phases prédites sont ordonnées comme suit : $E_{CaF_2} < E_{PbCl_2} < E_{Ni_2In} < E_{Al_2Cu} < E_{MgCu_2} < E_{MgNi_2} < E_{MgZn_2}$, pour le matériau Mg_2Si , et pour le Mg_2Sn : $E_{CaF_2} < E_{Ni_2In} < E_{PbCl_2} < E_{Al_2Cu} < E_{MgCu_2} < E_{MgNi_2} < E_{MgZn_2}$. Nous constatons que l'ordre de classification des énergies totales suit celle suggérée par leur ordre de température et de pression.

Les résultats obtenus par GGA-PBEsol, sont regroupés dans les tableaux (3) et (4) pour les matériaux Mg_2Si et Mg_2Sn , respectivement, restent en bon accord avec les autres travaux théoriques et les résultats expérimentaux. L'approximation GGA-PBEsol surestime par rapport aux valeurs expérimentales les paramètres de maille

d'environ 1,23 %. Le module de compression B_0 quant à lui, il est sous-estimé d'environ 10,58%.

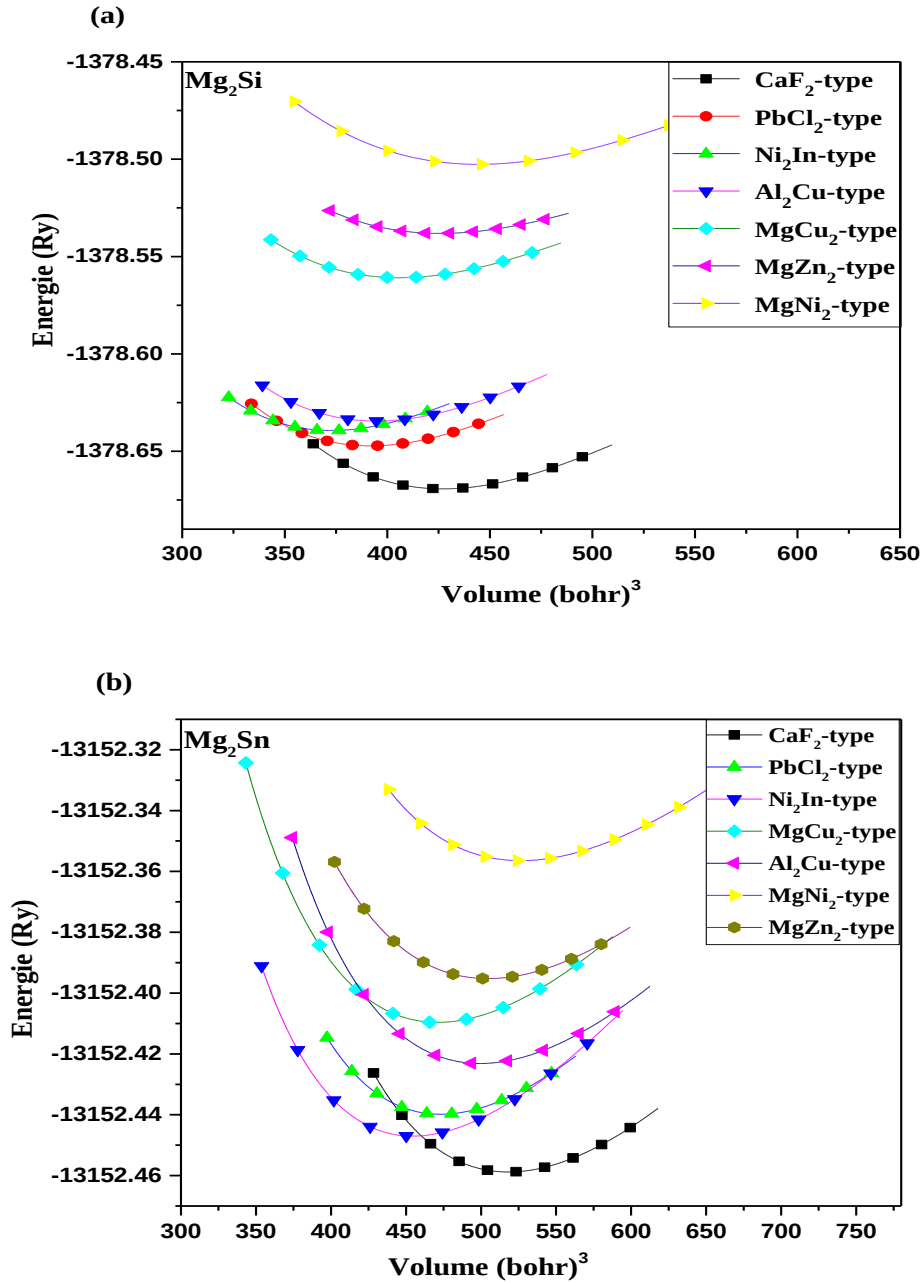


Figure 4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les sept structures des composés (a) (Mg₂Si) et (b) (Mg₂Sn).

Tableau 2 : les paramètres structuraux du composé Mg_2Si dans sept structures types calculés par (GGA-PBEsol).

Structures types de Mg_2Si	Paramètres de maille ($\text{\AA}$)	Autres calculs	Exp	B'	B_0 (GPa)	Positions atomiques
Cubique Anti-fluorite CaF_2	$a=6.321^*$	6.331^a 6.260^b 6.090^c 6.295^d 6.346^h	6.338^e 6.350^f 6.294^g	3.81^* 4.0^g 3.94^a 3.97^b 4.0^h	55.50^* 57.03^g 55.64^a $46.3-55^c$ 55.35^h 56.20^d	C1 cF12 225: Fm3m (O_h^5) Z=2 Mg 8c (1/4, 1/4, 1/4) Si 4a (0, 0, 0)
Orthorhombique Anti-cotunite PbCl_2	$a=7.09^*$ $b=4.21^*$ $c=7.97^*$	$a=7.007^h$ $b=4.201^h$ $c=7.962^h$	$a=6.305^i$ $b=4.591^i$ $c=6.784^i$	4.07^* $4.0^{g,i}$ 3.88^a	55.58^* $102.65(5)^g$ 56.48^a 52.5^a	oP12 62 : Pnma (D_{2h}^{16}) Z=4 Mg1 4c (0.8567, 0.250, 0.0608) Mg2 4c 0.9657, 0.750, 0.6720) Si 4c (0.2500, 1/4, 0.080)
Hexagonal Ni_2In	$a=4.57^*$ $c=5.79^*$	$a=4.537^h$ $c=6.276^h$	$a=4.166^g$ $c=5.287^g$	4.28^* 4.0^g 4.0^h 3.99^a	58.43^* $163.83(19)^g$ 49.05^h 56.07^a	hP6 194: P63/mmc (D_{6h}^4) Z=2 Mg1 (2/3, 1/3, 1/4) Mg2 (0,0,0) Si (2/3, 1/3, 3/4)
Laves-Phase cubique MgCu_2	$a=7.835^*$	-	-	3.83^*	44.58^*	C15/cF24 227 :Fd3 m O_h^7 Z=8 Mg 16d (5/8, 5/8, 5/8) Si 8a (0, 0, 0)
Laves Phase dihexagonal MgNi_2	$a=6.551^*$ $c=14.193^*$	-	-	3.97^*	37.90^*	C36/hP24 194: P63 /mmc D_{6h}^4 Z=8 Mg 4f (1/3, 2/3,z) with z = 0.125 6g (1 2,0,0); 6h (1/6, 1/3, 1/4) Si 4e (0,0,z) with z = 0.094 4f (1/3, 2/3,z) with z = 0.844
Laves Phase hexagonal MgZn_2	$a=5.620^*$ $c=9.368^*$	-	-	3.82^*	40.67^*	C14/hP12 194: P63 /mmc D_{6h}^4 Z=2 Mg1 2a (0,0,0) Mg2 6h (x,2x, 1/4) with x = 0.8305 Si 4f (1/3, 2/3, z) with z = 0.0629
Tetragonale Khatyrkite Al_2Cu	$a=6.801^*$ $c=5.765^*$	-	-	4.16^*	54.29^*	(C16/tI12) 140 :I4mcm (D_{4h}^{18}) Z=4 Mg 8h (x , y , 0) with x = 0.164 y = 0.664 Si 4a (0,0,1/4)

*Ce travail, ^a[16], ^b[17] ,^c[19] ^d[20] ^e[21],^f[22] ^g[23], ^h[24], ⁱ[25]

Tableau 3 : les paramètres structuraux du composé Mg_2Sn dans sept structures types calculés par (GGA-PBEsol).

Structures types de Mg_2Sn	Paramètres de maille ($\text{\AA}$)	Autres calculs	Exp	B'	$B_0(\text{GPa})$	Positions atomiques
Cubique anti-fluorite CaF_2	$a = 6.4968$	$6.829^{(a)}$ $6.646^{(a)}$ $6.659^{(b)}$ $6.694^{(c)}$	$6.759^{(b)}$	43.30^* 40.61^a 46.34^a 44.74^b 41.40^c	4.27^* 4.251^a 4.138^a 4.097^b 3.97^c	(C1/cF12) 225: Fm3m (O_{h}^5) Z=2 Mg 8c (1/4, 1/4, 1/4) Sn 4a (0, 0, 0)
Orthorhombique anti-cotunite $PbCl_2$	$a = 6.8277$ $b = 4.9432$ $c = 8.2925$	$a^d = 7.488(\text{GGA})$ $a^d = 7.325(\text{LDA})$ $b^d = 4.493(\text{GGA})$ $b^d = 4.395(\text{LDA})$ $c^d = 8.687(\text{GGA})$ $c^d = 8.497(\text{LDA})$		44.29^* 45.91^f 46.29^d 46.05^e 50.80^d	4.32^* 3.96^f	(oP12) 62 : Pnma (D_{2h}^{16}) Z=4 Mg1 4c (0.8567, 0.250, 0.0608) Mg2 4c 0.9657, 0.750, 0.6720) Sn 4c (0.2500, 1/4, 0.080)
Hexagonal Ni_2In	$a = 4.1587$ $c = 7.8600$	$a^d = 4.996(\text{GGA})$ $a^d = 4.866(\text{LDA})$ $c^d = 6.495(\text{GGA})$ $c^d = 6.327(\text{LDA})$		45.11^* 45.91^e 46.05^f 38.20^d 45.75^d	4.52^* 4.03^f	(hP6) 194: P63/mmc (D_{6h}^4) Z=2 Mg1 2d (2/3, 1/3, 1/4) Mg2 2a (0,0,0) Sn 2c (2/3, 1/3, 3/4) (C15/cF24) 227 :Fd3m (O_h^7) Z=8 Mg 16d (5/8, 5/8, 5/8) Sn 8a (0, 0, 0)
Cubique kubische Laves-Phase $MgCu_2$	$a = 7.9294$			41.18^*	4.0415^*	(C36/hP24) 194: P63/mmc (D_{6h}^4) Z=8 Mg 4f (1/3, 2/3, z) with z = 0.125 6g (1 2,0,0); 6h (1/6, 1/3, 1/4) Sn 4e (0,0,z) with z = 0.094 4f (1/3, 2/3, z) with z = 0.844
Dihexagonal Laves Phase $MgNi_2$	$a = 5.9703$ $c = 17.1662$			33.41^*	4.22^*	(C14/hP12) 194: P63/mmc (D_{6h}^4) Z=4 Mg1 2a (0,0,0) Mg2 6h (x,2x, 1/4) with x = 0.8305 Sn 4f (1/3, 2/3, z) with z = 0.0629
Hexagonal Laves Phase $MgZn_2$	$a = 5.9158$ $c = 9.9385$			36.87^*	3.59^*	(C16/tI12) 140 :I4mcm (D_{4h}^{18}) Z=4 Mg 8h (x , y ,0) with x = 0.164 y = 0.664 Sn 4a (0,0,1/4)
Tétraгонаle Khatyrkite Al_2Cu	$a = 5.3821$ $c = 5.1130$			40.96^*	4.21^*	

*Ce travail, ^a[22], ^b[23] ,^c[24] ,^d[25],^e[26],^f[27]

IV.4.1. Transition de phases:

En effet, les composés $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ se cristallisent généralement dans la structure cubique faces centrées type CaF_2 qui est la plus stable à 0 GPa , mais sous haute pression ils subissent plusieurs transitions de phases et se transforme a d' autres types de structures comme la structure orthorhombique anti-cotunnite de type PbCl_2 et la structure hexagonal de type Ni_2In , qui ont été déjà éprouvés avec des expériences [20,25] et même avec des calculs [19,28]. Afin de déminer la transition de phase lors de l'augmentation de la pression, les énergies libres de Gibbs sont calculées en fonction de la pression pour les sept phases avec l'équation suivante :

$$G = E_{\text{totale}} + PV + TS \quad (\text{IV.2})$$

Vu que tous nos calculs sont effectués à une température nulle, l'énergie libre de Gibbs est égale à l'enthalpie H.

$$H = E_{\text{totale}} + PV \quad (\text{IV.3})$$

On peut obtenir la pression par rapport au volume selon l'équation de Murnaghan [15], donc l'énergie libre de Gibbs peut être exprimée comme suit :

$$G(p) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \left[\left(1 + \frac{B'_0}{B_0} P \right)^{\frac{(B'_0 - 1)}{B'_0}} - 1 \right] \quad (\text{IV.4})$$

Thermodynamiquement la pression de transition d'une phase à une autre sera donnée par la valeur de la pression pour laquelle les deux enthalpies des deux phases sont égales, et la phase la plus stable correspond à un minimum d'énergie.

La figure 5 illustre la variation l'énergie libre de Gibbs ΔG (eV) en fonction de la pression hydrostatique pour les sept phases avec une plage de pression allant de 0 à 110 GPa pour Mg_2Sn et de 0 à 500 GPa pour Mg_2Si . La référence de l'énergie libre de Gibbs a été fixée au niveau de la structure cubique anti-fluorite type CaF_2 .

Pour le composé Mg_2Si , il est clair que la phase de type CaF_2 est comme une référence et toutes les autres phases sont énergiquement stable à haute pression. Les calculs montrent qu'il existe plusieurs transitions de phase : la première transformation se fait de la structure cubique anti-fluorite de type CaF_2 vers une structure

orthorhombique de type PbCl_2 anti-cotunnite à 8,81 GPa, la seconde transformation de la structure orthorhombique de type PbCl_2 anti-cotunnite vers la structure hexagonale de type Ni_2In à 28,83 GPa. Les tableaux 4-5 résume nos résultats trouvés pour les pressions de transitions pour les composés $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques. Pour la troisième transition de phase, on voit que l'énergie libre de Gibbs dans la phase de structure cubique MgCu_2 -type devient la plus basse lorsque la pression augmente au-dessus de 385 GPa, donc elle devient la phase stable indiquant l'existence d'une transition après la structure hexagonal de type Ni_2In . Les résultats prévus pour cette phase n'ont pas pu être comparés, car aucun autre rapport expérimental et théorique n'est disponible.

Tableau 4 : Pressions de transition $P_t(\text{GPa})$ du Mg_2Si en comparaison avec d'autres travaux

Transition de phase	pression $P_t(\text{GPa})$	Autres calculs de $P_t(\text{GPa})$	$P_t(\text{GPa})$ expérimental
$\text{CaF}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2$	8.81 [*]	8.38 ^b 12.8 ^c	7.5–10.4 ^a 7.5 ^d
$\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$	28.83 [*]	19.6 ^c 28.84 ^b	21.3–37.8 ^a 21.3 ^d
$\text{Ni}_2\text{In} \rightarrow \text{MgCu}_2$	385 [*]	-	-

^{*}ce travail ^a [19], ^b [13], ^c [28], ^d [25].

Tableau 5: Pressions de transition $P_t(\text{GPa})$ du Mg_2Sn en comparaison avec d'autres travaux

Transition de phase	La pression $P_t(\text{GPa})$	Autres calculs de $P_t(\text{GPa})$
$\text{CaF}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2$	5.70 [*]	5.26 ^a 3.77 ^b (GGA) 4.88 ^b (LDA)
$\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$	9.50 [*]	18.40 ^a 10.41 ^b (GGA)
$\text{Ni}_2\text{In} \rightarrow \text{MgCu}_2$	97.32 [*]	-

^{*}ce travail, ^a[13], ^b [28].

Dans le cas de composé Mg_2Sn suggère qu'il existe une transition de phase du type CaF_2 anti-fluorite cubique vers la structure de type PbCl_2 anti-cotunnite orthorhombique à 5,70 GPa qui est en accord avec la pression de transition théorique, et une autre transition de la structure de type PbCl_2 anti-cotunnite orthorhombique vers la structure hexagonale de type Ni_2In à 9,50 GPa.

La structure cubique laves phase MgCu_2 -type prédite dans notre travail devient énergétiquement plus stable au-dessus de 97,32 GPa indiquant l'existence d'une troisième phase de transition après la structure hexagonale Ni_2In -type.

Nos résultats pour la structure cubique kubische Laves-Phase de Mg_2Sn n'ont pas pu être comparés, car aucun autre rapport expérimental et théorique n'est disponible.

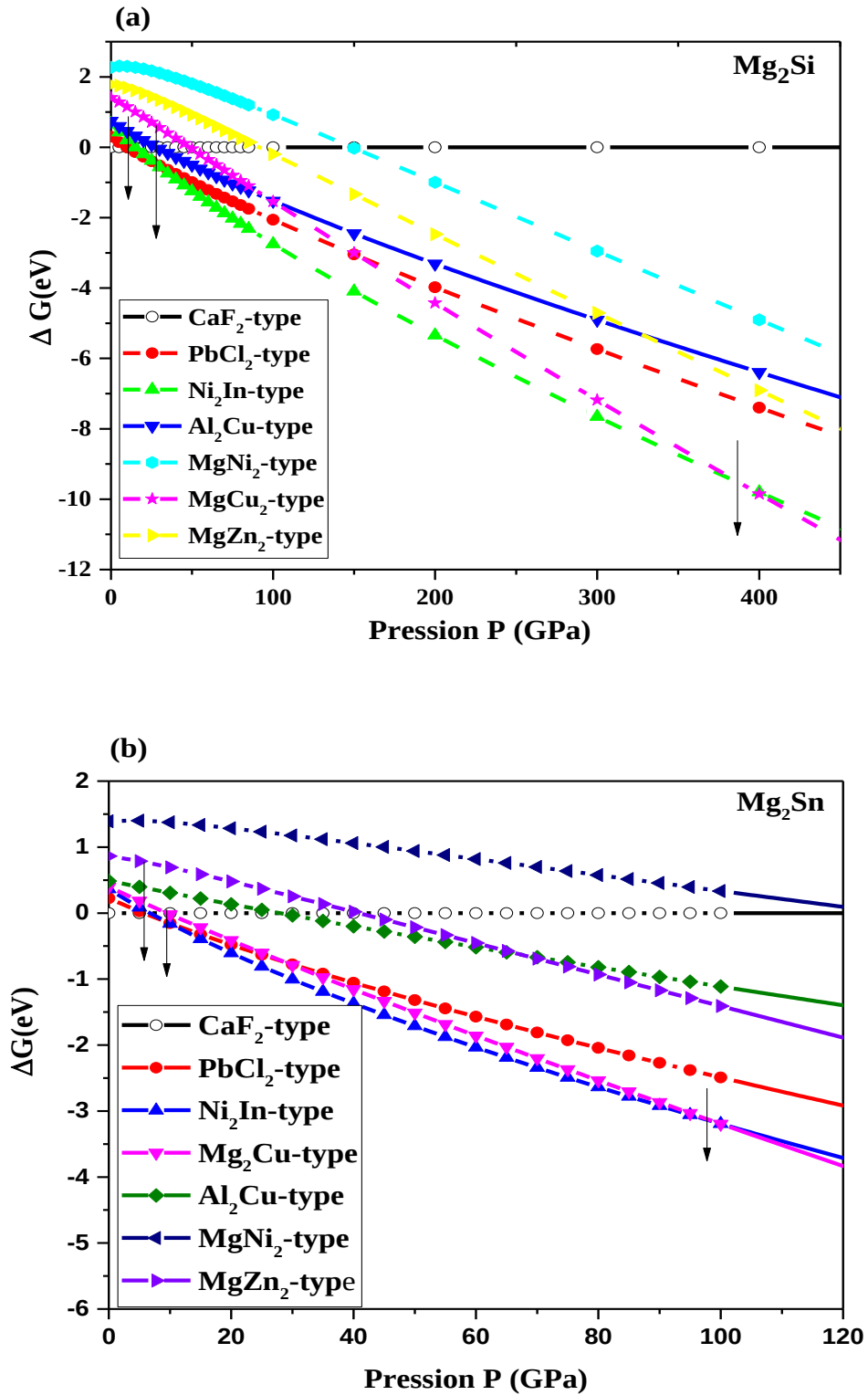


Figure 5 : La variation des énergies libres de Gibbs ΔG (eV) en fonction de la pression pour différentes structures des composés (a) (Mg_2Si) et (b) (Mg_2Sn).

IV.5. Propriétés électroniques:

IV.5.1 Structure de bande :

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique, la densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) et la densité de charge qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ces composés $Mg_2(Si,Sn)$ dans les quatre phases stables. Le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) a été utilisé pour corriger le problème de la sous-estimation de la valeur du gap.

La première remarque et confirmation qui peut être faite sur la phase stable cubique anti-fluorite CaF_2 des matériaux $Mg_2(Si,Sn)$ (voir figures 6(a)-7(a)), c'est l'existence d'un gap indirect $E_{\Gamma-X}$ de 0.56 eV pour la structure de type CaF_2 qui est proche des valeurs expérimentales de 0,66-0,78 eV. Le gap direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ est estimé à 2,48 eV comparable de 2,27 eV déterminé dans les conditions ambiantes par Vazquez et al [31], utilisant l'électro-réflectance (ER), avec un électrolyte non-aqueux.

Dans le cas de composé Mg_2Sn le gap est indirect $E_{\Gamma-X}$ d'après nos calculs il est de 0.305 eV qui est proche des valeurs expérimentales de 0.36-0.33 eV. En comparant nos résultats actuels à d'autres calculs théoriques disponibles, les écarts de gap entre $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-\Gamma}$ de cette phase sont corrigés par l'approximation (TB-mBJ), nos résultats sont résumés dans les tableaux (6-7) avec un bon accord avec les données expérimentales disponibles et d'autres travaux.

Tableau 6 : Calcul de l'énergie de gap (eV) du Mg_2Si anti fluorite de type CaF_2 .

Band gap	TB-mBJ	Théorie	Expérimental
Indirect $E_{\Gamma-X}$	0.56 [*]	0.12 ^a LDA 0.118 ^b LDA 0.19 ^g LDA 0.21 ^d GGA 0.65 ^e GW	0.6 ^c 0.77 ^d 0.78 ⁱ
Direct $E_{\Gamma-\Gamma}$	2.48 [*]	1.55 ^a LDA 1.75 ^b GGA 2.20 ^a GW	2.17 ^e 2.27 ^f

*Ce travail, ^a [36], ^b [37], ^c [31], ^d [38], ^e [39], ^f [33], ^g [40], ^h [41], ⁱ [32].

Tableau 7 : Calcul de l'énergie de gap (eV) du Mg_2Sn anti fluorite de type CaF_2 .

Band gap	TB-mBJ	Théorie	Expérimental
Indirect	0.305*	0.057 ^(a)	0.36 ^(d)
$E_{\Gamma-X}$		0.026 ^(b)	0.23 ^(e)
		0.64 ^(c)	0.3 ^(f)
		0.026 ^(h)	0.33 ^(g)
		0.019 ⁽ⁱ⁾ GGA	0.23—0.36 ^(h)
		0.026 ⁽ⁱ⁾ LDA	
		0.64 ⁽ⁱ⁾ EPM	

*Ce travail ^a [42], ^b [43], ^c [44], ^d [45], ^e [46], ^f [34], ^g [35], ^h [46], ⁱ [47].

La structure de bande de la phase cubique anti-fluorite CaF_2 montre un caractère semi-conducteur. Dans les trois autres phases stables après la phase cubique anti-fluorite CaF_2 des composés $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ comme il est indiqué sur les figures.6(b)-(d) 7(b)-(d), est perdu le caractère semi-conducteur à cause du chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction et le caractère intermétallique prédomine. Ceci est généralement compatible avec les résultats de Tani et al [20] qui constatent que les composés intermétalliques $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ cristallisent dans la structure cubique anti-fluorite dans des conditions de pression et température ambiantes.

Nos résultats présentés pour la phase cubique anti-fluorite CaF_2 des composés $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$, l'erreur d'écart de bande est en grande partie corrigée par (TB-mBJ). Le maximum de bande de valence situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction au point X, et donc la bande de conduction est une bande multi-vallée, favorable à la thermoélectricité. Dans ce cas, les électrons des deux sous-bandes participent aux phénomènes thermoélectriques.

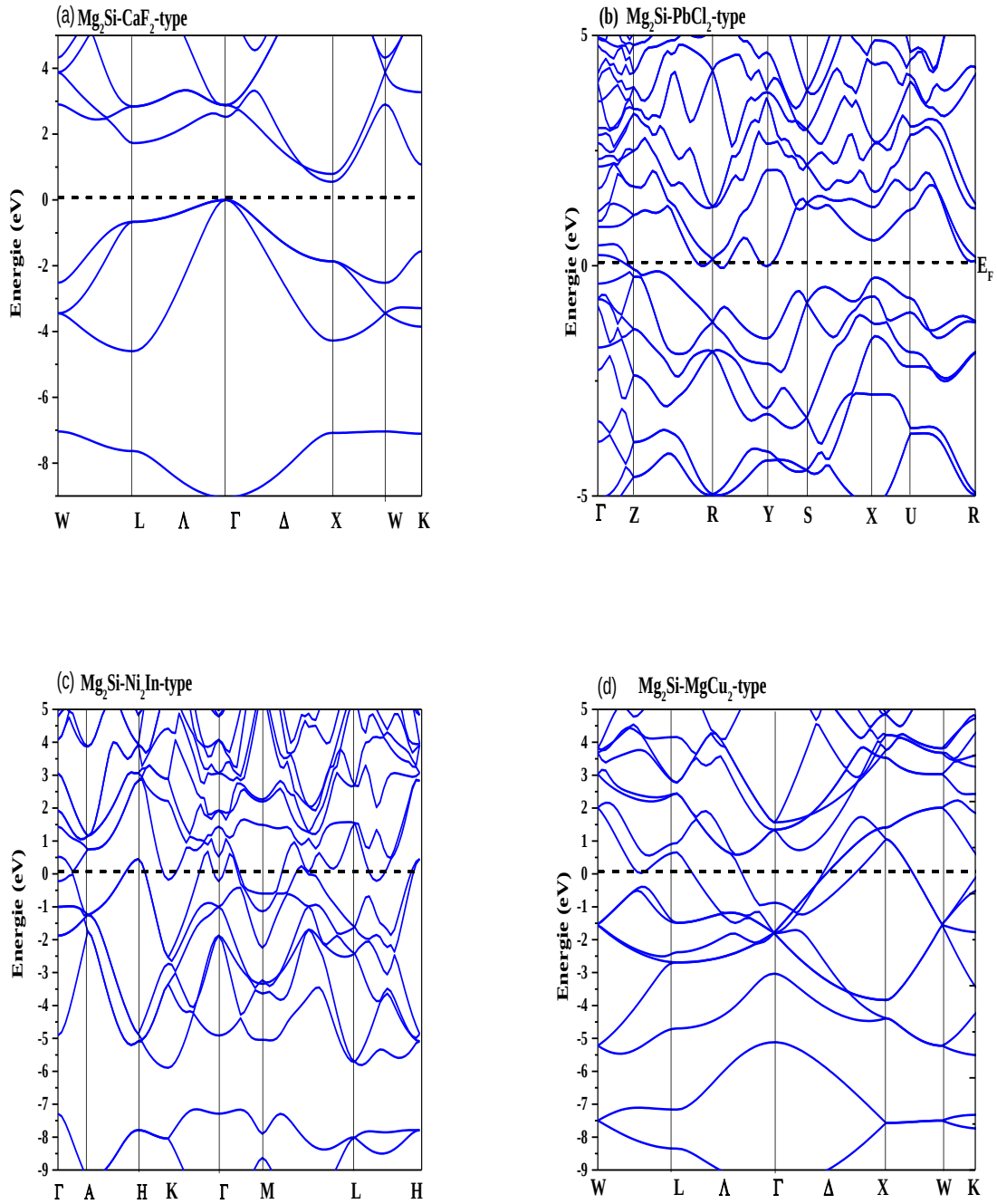


Figure 6 : Structure de bande de Mg_2Si dans les phases : CaF_2 (a), PbCl_2 (b), Ni_2In (c), MgCu_2 (d)

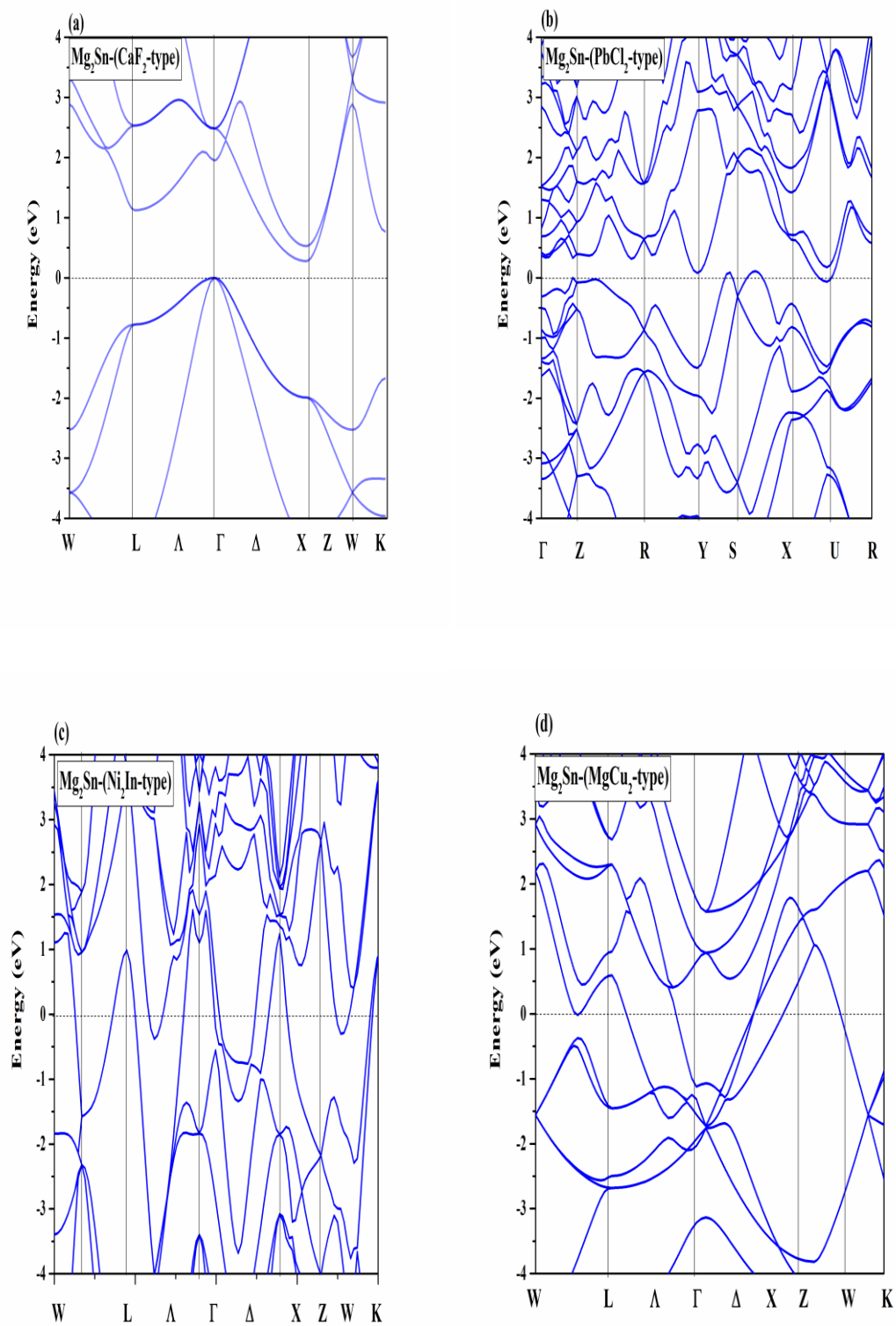


Figure 7 : Structure de bande de Mg_2Sn dans les phases : CaF_2 (a), PbCl_2 (b), Ni_2In (c), MgCu_2 (d)

IV.5.2. La densité d'état électronique :

Pour bien expliquer les caractères des structures de bandes de nos matériaux, nous avons calculé les densités totales et partielles. L'origine du gap dans la structure cubique anti fluorite pour les deux composées est due essentiellement aux contributions des états p-(Si,Sn) et s-Mg. Les figures 8(a)-9(a), indique que les bandes de valence proches du niveau de Fermi sont principalement dérivées des états Si-3s et Si-3p et qu'une faible contribution des états Mg-3s et Mg-2p. Le fond des bandes de conduction est constitué principalement d'états de Mg-3s. La bande de conduction est principalement dominée par les états Mg-3s, Mg-2p, Si-3s et Si-3p. Ce dernier montre que les électrons de valence sont principalement autour des atomes de Si, bien qu'il y ait une indication d'une faible covalence entre Mg et Si, et possèdent un petit intervalle d'hybridation au niveau de Fermi qui est dû au mélange de la bande de conduction avec des états s et p. C'est une caractéristique très importante pour une grande puissance thermoélectrique.

Pour les structures de bande des composés $Mg_2(Si,Sn)$ dans les structures types $PbCl_2$, Ni_2In et $MgCu_2$, montrent des tendances similaires à l'intermétallique pur (voir les figures 8(b)-(d), 9(b)-(d)). Par conséquent, la métallicité est bien confirmée par la structure de la bande. Le même profil de densité d'états est observé pour toutes ces structures. Cette perspective énergétique révèle la stabilité relative sous haute pression. L'analyse indique que la métallisation des composés $Mg_2(Si,Sn)$ est due à la présence de liaisons Mg-Si. La diminution de la longueur de la liaison Mg-Si avec la pression provoque des distorsions de la bande d'énergie dans le processus de contention des états métalliques. Ceux-ci sont plus courts que la longueur de la liaison Mg-Si dans le type CaF_2 aux conditions ambiantes.

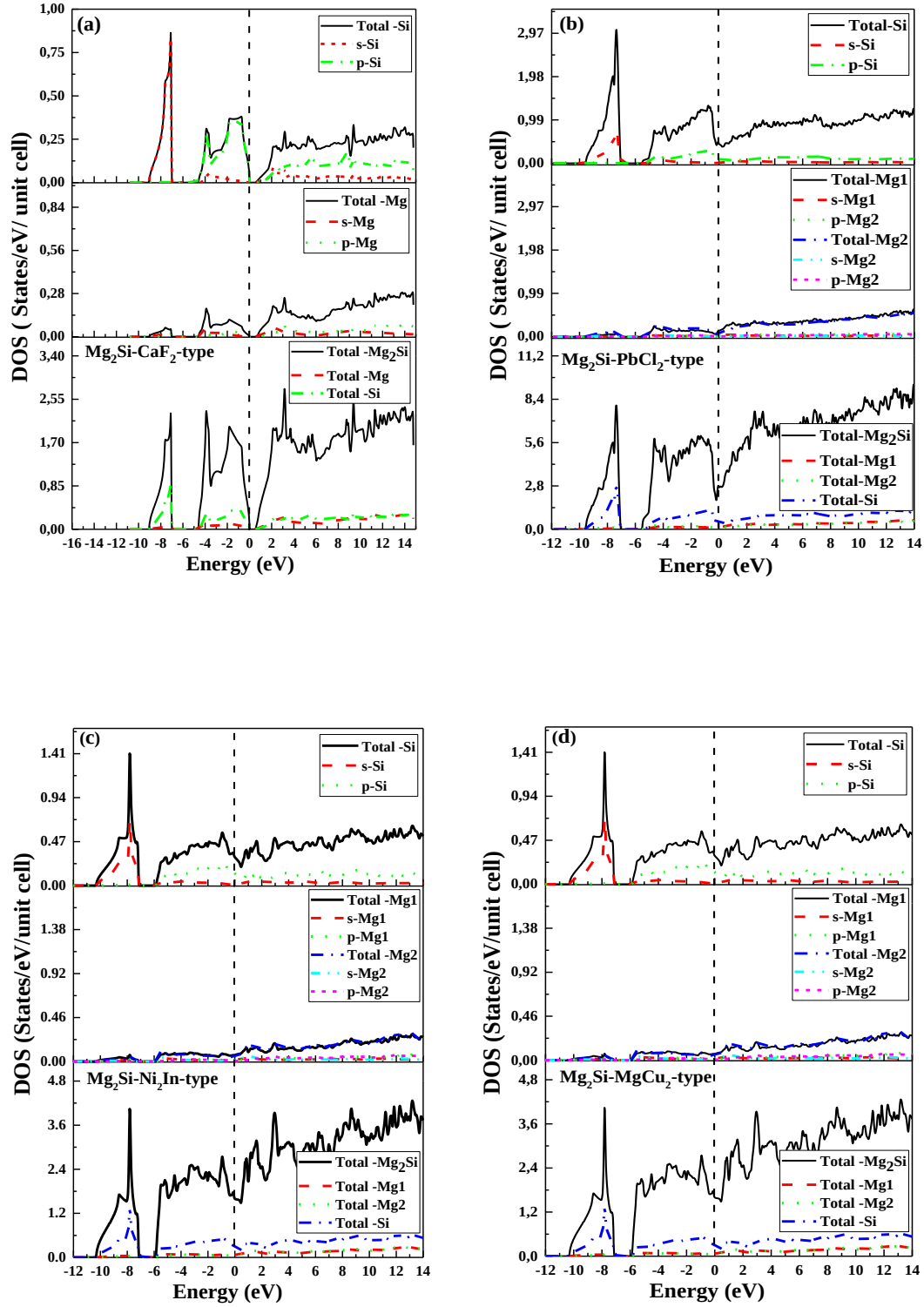


Figure 8 : Les densités totales et partielles des états (DOS) de Mg_2Si dans les structures (a) type CaF_2 , (b) type PbCl_2 , (c) type Ni_2In et (d) type MgCu_2

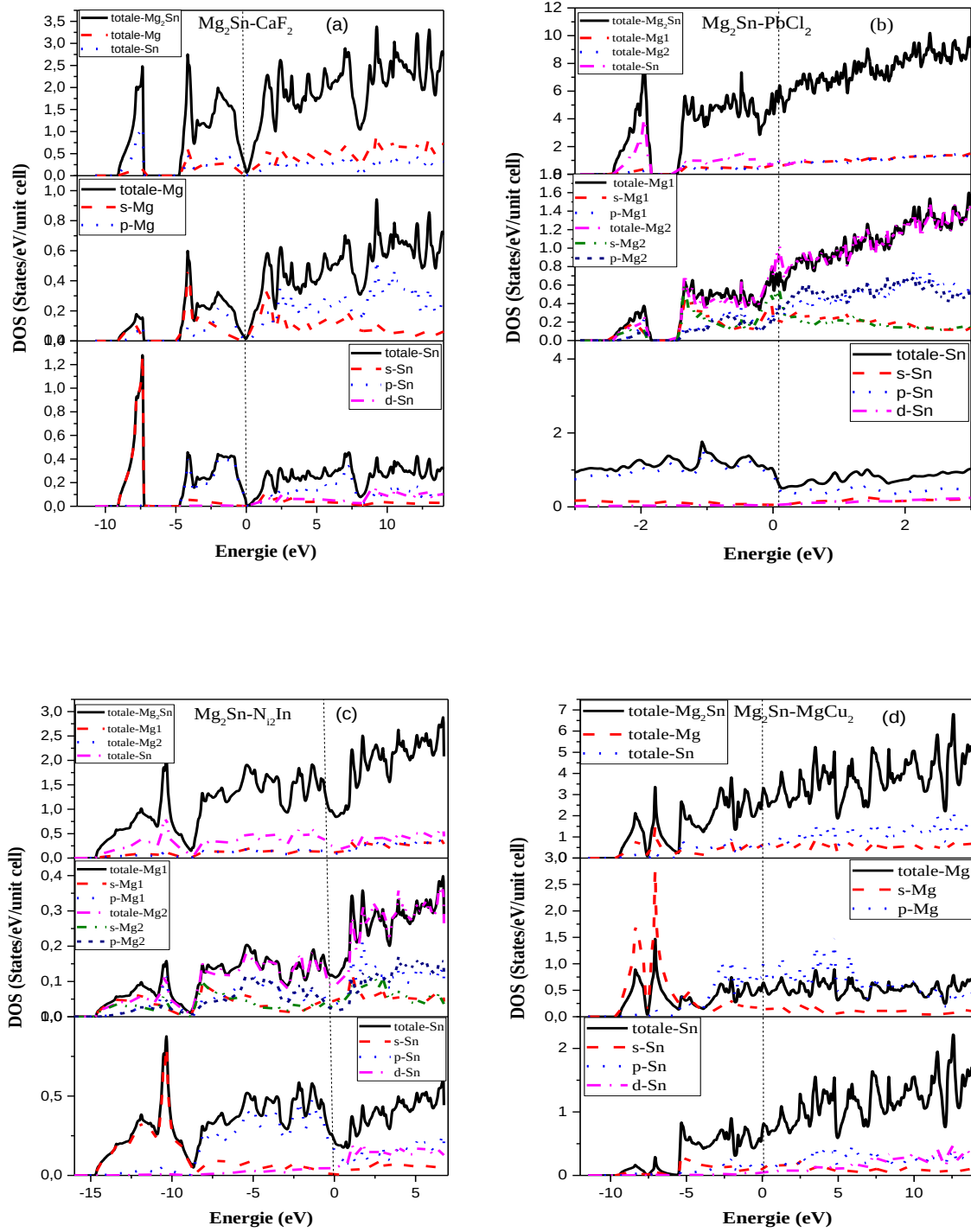


Figure 9 : Les densités totales et partielles des états (DOS) de Mg_2Sn dans les structures (a) type CaF_2 , (b) type PbCl_2 , (c) type Ni_2In et (d) type MgCu_2

IV.5.3. Densité de charge :

Nous avons tracé les densités de charge électronique pour mieux comprendre la nature des liaisons électronique et la distribution des charges dans les quatre phases stable des composés $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ voir (figures 10-11). On constate que les distributions de densités de charge sont similaires pour les deux composés $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ et nos résultats montrent un mélange de caractères ioniques et covalents dans la structure CaF_2 ou les électrons de valence sont principalement autour des atomes de (Si/Sn) tandis que les couches de valence de Magnésium sont largement étendues. Il existe aussi une indication d'une faible covalence entre les liaisons (Si-Mg) et (Sn-Mg) qui marque essentiellement le caractère ionique dans ces liaisons. En outre, nos calculs révèlent un caractère semi-métallique dans les structures types PbCl_2 , Ni_2In et MgCu_2 à la limite d'un caractère métallique. En adéquation avec ce qui est visible sur la densité d'états électronique et la structure de bande ou la bande de valence devient plus large et la bande de conduction pénètre dans la bande de valence, cette bande de chevauchement explique la métallisation.

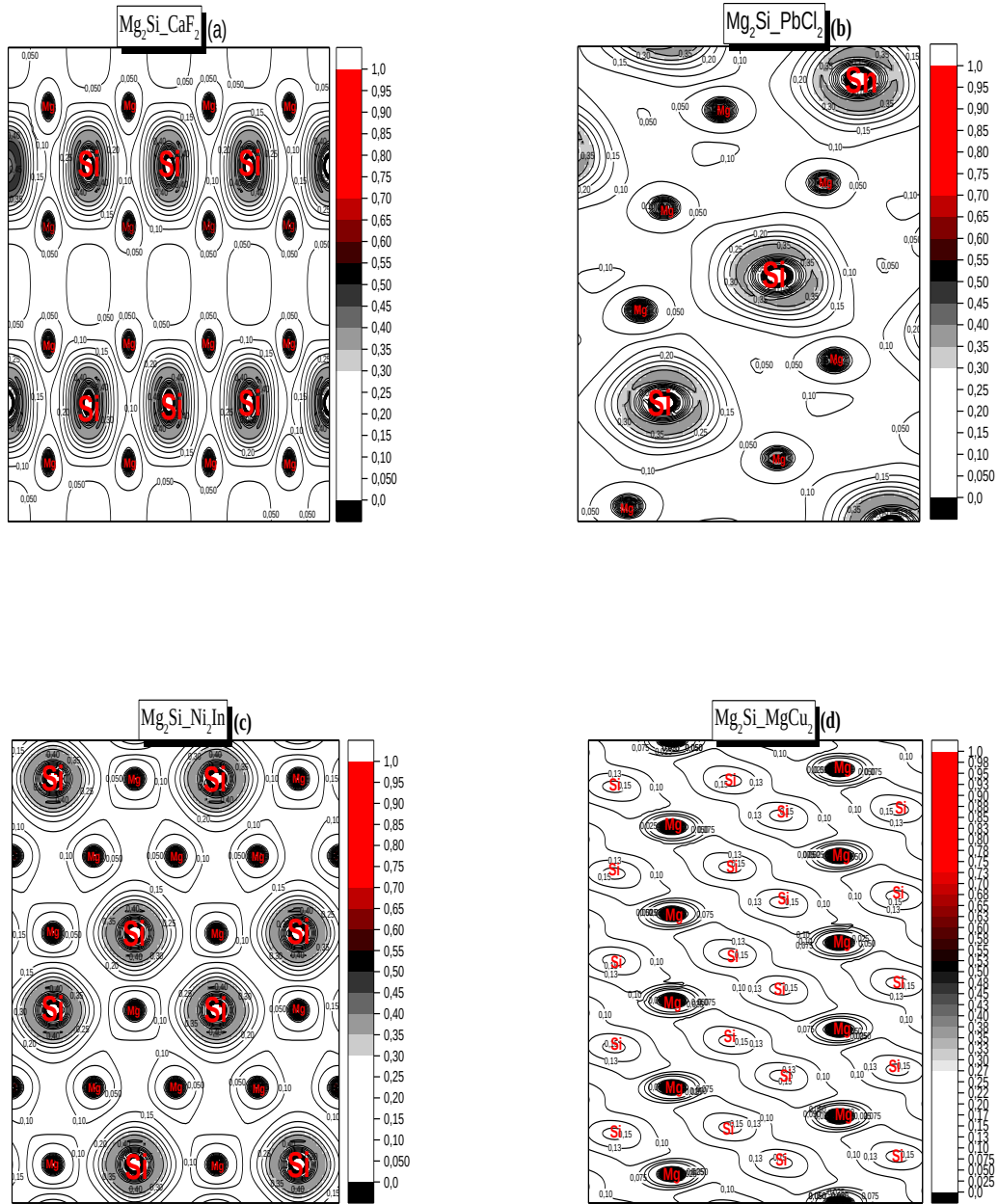


Figure 10 : Densités de charges électroniques de Mg_2Si dans les structures : (a) type CaF_2 , (b) type PbCl_2 , (c) type Ni_2In et (d) type MgCu_2

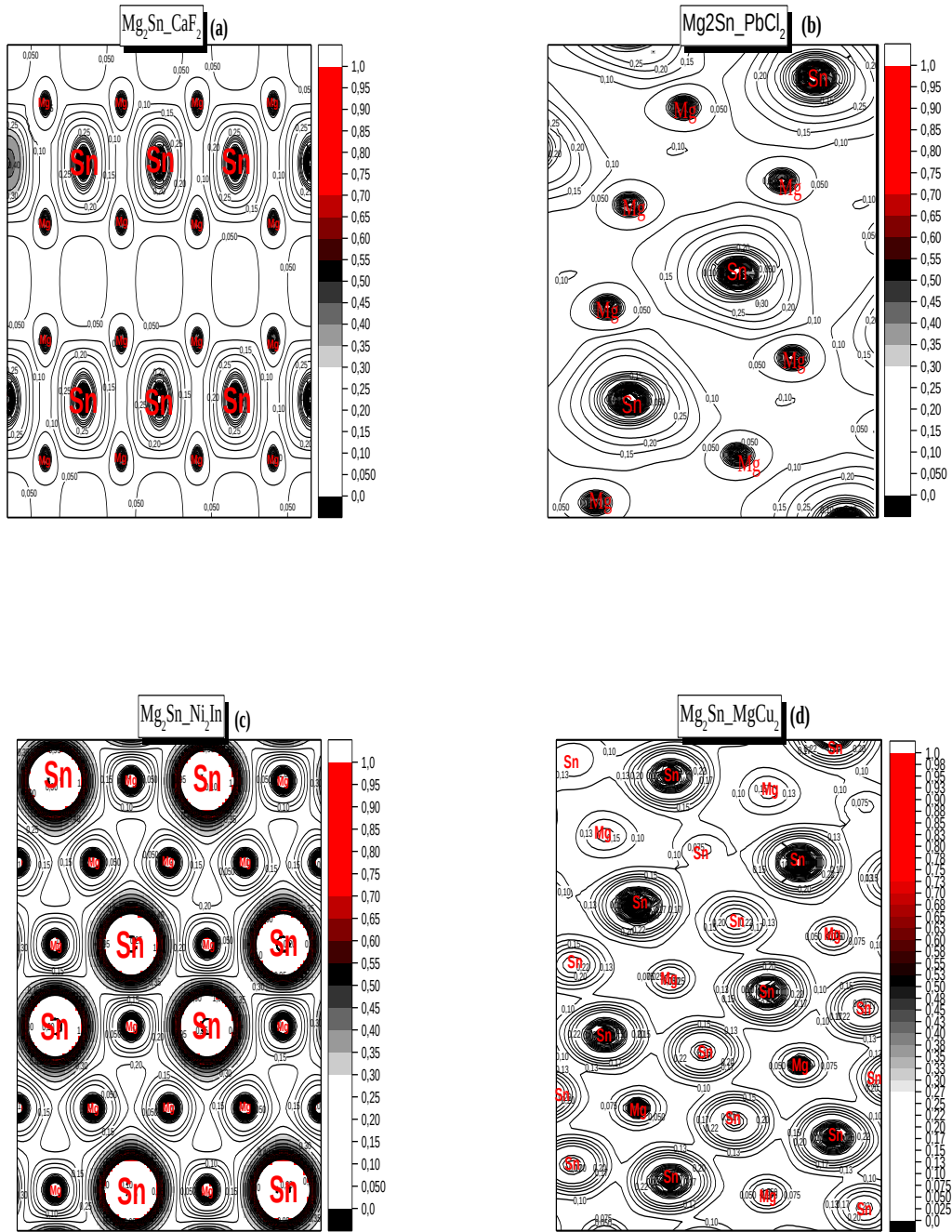


Figure 11 : Densités de charges électroniques de Mg_2Sn dans les structures : (a) type CaF_2 , (b) type PbCl_2 , (c) type Ni_2In et (d) type MgCu_2

IV.6. Propriétés thermoélectriques :

Dans cette section, nous présentons et analysons les résultats des propriétés de thermoélectriques de chaque structure stable des composés $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$, sur la quête pour trouver des phases stables sous haute pression avec des performances thermoélectriques élevées. Il est bien connu que les propriétés thermoélectriques sont très sensibles aux détails de la structure de la bande. Dans ce cas, nous avons l'intention de combiner les calculs de la structure électronique avec la théorie du transport de Boltzmann incorporée dans le code BoltzTraP avec un maillage dense de la première zone de Brillouin (80 000 points k), pour interpréter et prédire la performance thermoélectrique de chaque phase stable.

IV.6.1. Coefficient Seebeck :

Le coefficient de Seebeck positif est lié au porteur de charges de type $-p$, et le coefficient de Seebeck négatif représente le support de charge de type $-n$. Au voisinage du niveau de Fermi, le coefficient de Seebeck présente deux pics prononcés pour les types n / p . D'après la figure.12 (a) pour la structure Mg_2Si type CaF_2 , on trouve une valeur de thermopower égale à $|S| = 200 \mu\text{V/K}$ à température ambiante avec bon accord avec les calculs effectués par Murtaza et al. [41]. En effet, cette valeur de coefficient Seebeck est aussi observée expérimentalement dans le type p et n par Akasaka et al. [42]. Nous concluons que le grand coefficient de Seebeck obtenu dans la structure type CaF_2 provient de la bande plate ondulée fournie principalement par les orbitales Si-p et Mg-s donnant une grande masse effective. Mais les petites valeurs du coefficient de Seebeck $|S|$ typiquement quelques $\mu\text{V/K}$ sont observés sur les figures 12(b)-(d) à température ambiante à proximité du niveau de Fermi, elles sont diminuées de 9,14, 0,21 et 0,14 $\mu\text{V/K}$ respectivement. Les diminutions des coefficients de Seebeck dans ces structures indiquent également un degré prononcé de métallicité des phases stables de Mg_2Si sous haute pression. Ici, la contribution des électrons au-dessus du niveau de Fermi est largement compensée par la contribution des électrons au-dessous du niveau de Fermi, conduisant à un petit coefficient de Seebeck.

L'évolution du coefficient Seebeck en fonction du potentiel chimique à des températures différentes des quatre phases stable de la structure Mg_2Sn est représentée dans la figure 13. D'après nos résultats une valeur de $|S|=351 \mu\text{V/K}$ à température ambiante pour la structure type MgCu_2 suivi par une valeur de $|S|=294 \mu\text{V/K}$ remarqué dans la figure 12 (d) pour la structure CaF_2 , toujours, à température ambiante par contre les petites valeurs du coefficient de Seebeck $|S|$ sont observés dans les deux structure PbCl_2 et Ni_2In qui sont représentés dans la figure. 13(a)-(b) égale a $3.18 \mu\text{V/K}$ et $1.4 \mu\text{V/K}$ respectivement.

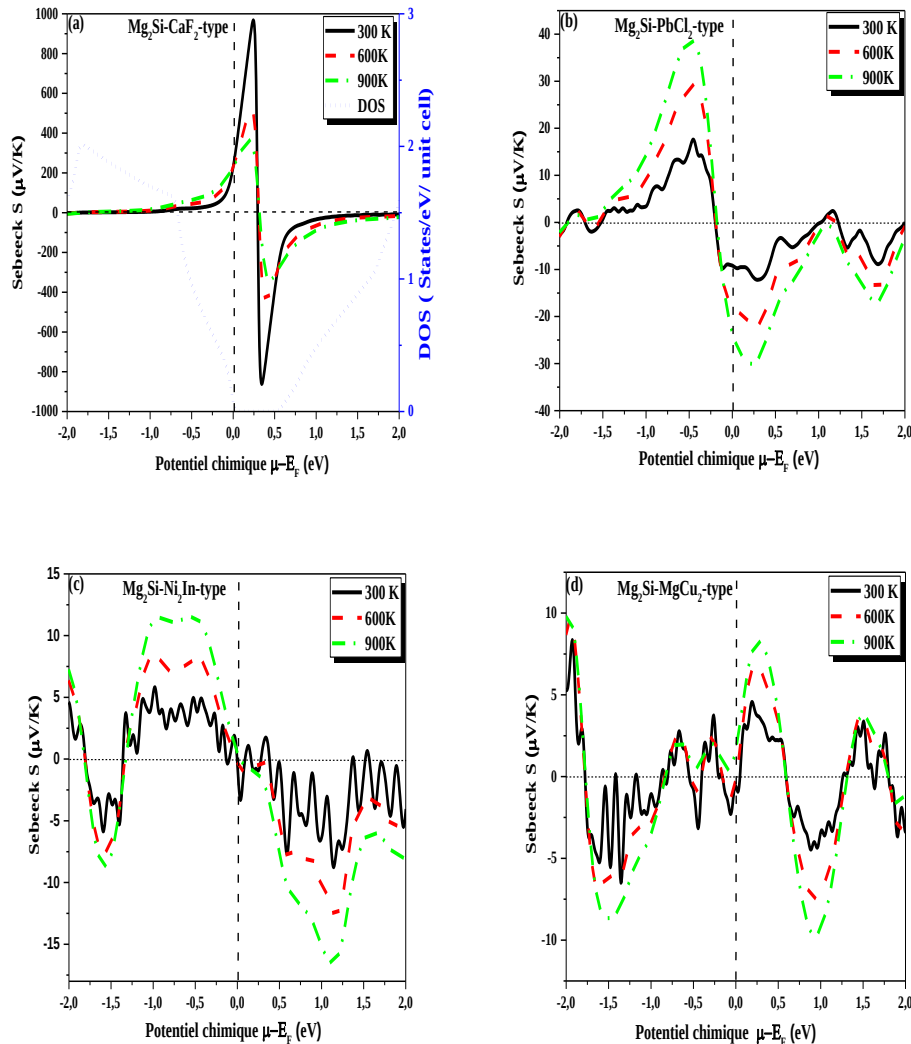


Figure 12 : Variation du coefficient Seebeck S ($\mu\text{V/K}$) de Mg_2Si en fonction du potentiel chimique (eV) à trois températures dans les structures (a) type CaF_2 , (b) type PbCl_2 , (c) type Ni_2In et (d) type MgCu_2

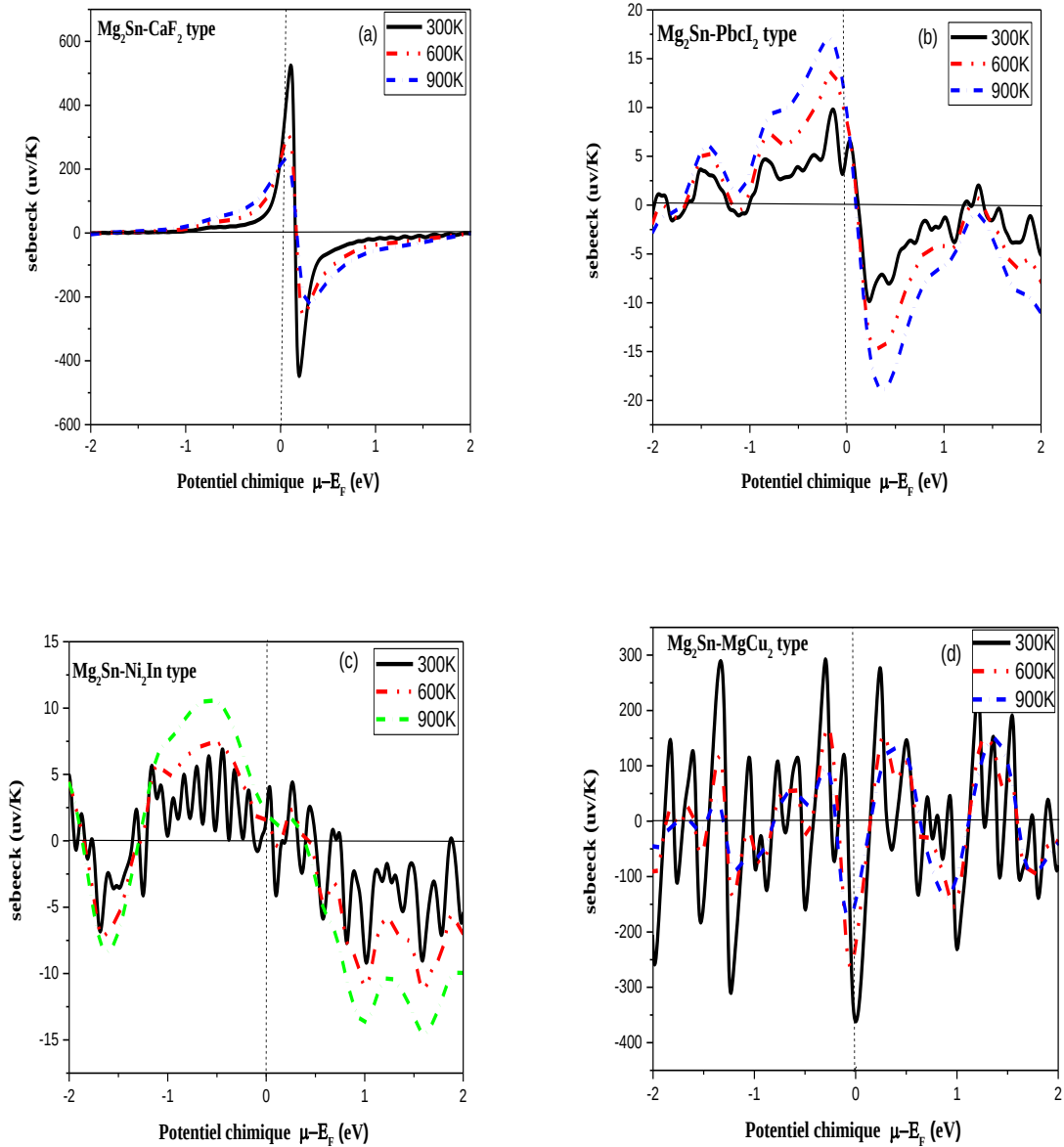


Figure 13 : Variation du coefficient Seebeck S ($\mu\text{V/K}$) de Mg_2Sn en fonction du potentiel chimique (eV) à trois températures dans les structures (a) CaF_2 , (b) PbCl_2 , (c) Ni_2In et (d) MgCu_2 .

IV.6.2. Conductivité électrique :

La conductivité électrique est également calculée et représentée sur les figures 14 (a) - (d) pour les quatre phases stables de Mg_2Si . On peut voir que l'augmentation de la température conduit à une augmentation de la mobilité des porteurs de charges pour les systèmes $-p$ et $-n$ et par conséquent une augmentation de la conductivité électrique.

La valeur la plus basse de la conductivité électrique est dans la structure de type CaF_2 a été prouvée expérimentalement [45], tandis que les valeurs les plus élevées sont dans les structures types PbCl_2 , Ni_2In et MgCu_2 correspondent au caractère métallique, ce qui est confirmé par plusieurs études expérimentales. Par conséquent, pour de bonnes performances thermoélectriques, nous avons besoin de phases ayant des valeurs élevées de conductivité électrique. La chaleur est transférée dans un matériau par des électrons et des vibrations du réseau. Seules les contributions électroniques pour la conductivité thermique κ_e sont prises en compte dans nos résultats.

Les courbes de conductivité électrique en fonction de potentiel chimique sont illustrées dans les figures 15(a)-(d) pour les quatre phases stable de Mg_2Sn . Pour les trois structures types PbCl_2 , Ni_2In et CaF_2 en remarque qu'il n'y a pas de variation de la valeur de σ malgré l'augmentation de la température par contre dans la structure MgCu_2 il y'a une variation de la conductivité électrique avec la variation de la température.

La valeur la plus élevée de la conductivité électrique σ a été observé dans la structure de type PbCl_2 (voir figure 15(a)), correspondant à un comportement de matériau métallique ou d'un semi-conducteur fortement dopé. Dans les semi-conducteurs, les vibrations du réseau sont principalement responsables de la conduction de la chaleur, alors que dans les métaux, les électrons qui se déplacent librement ne se contentent pas de transférer le courant électrique, mais aussi l'énergie thermique.

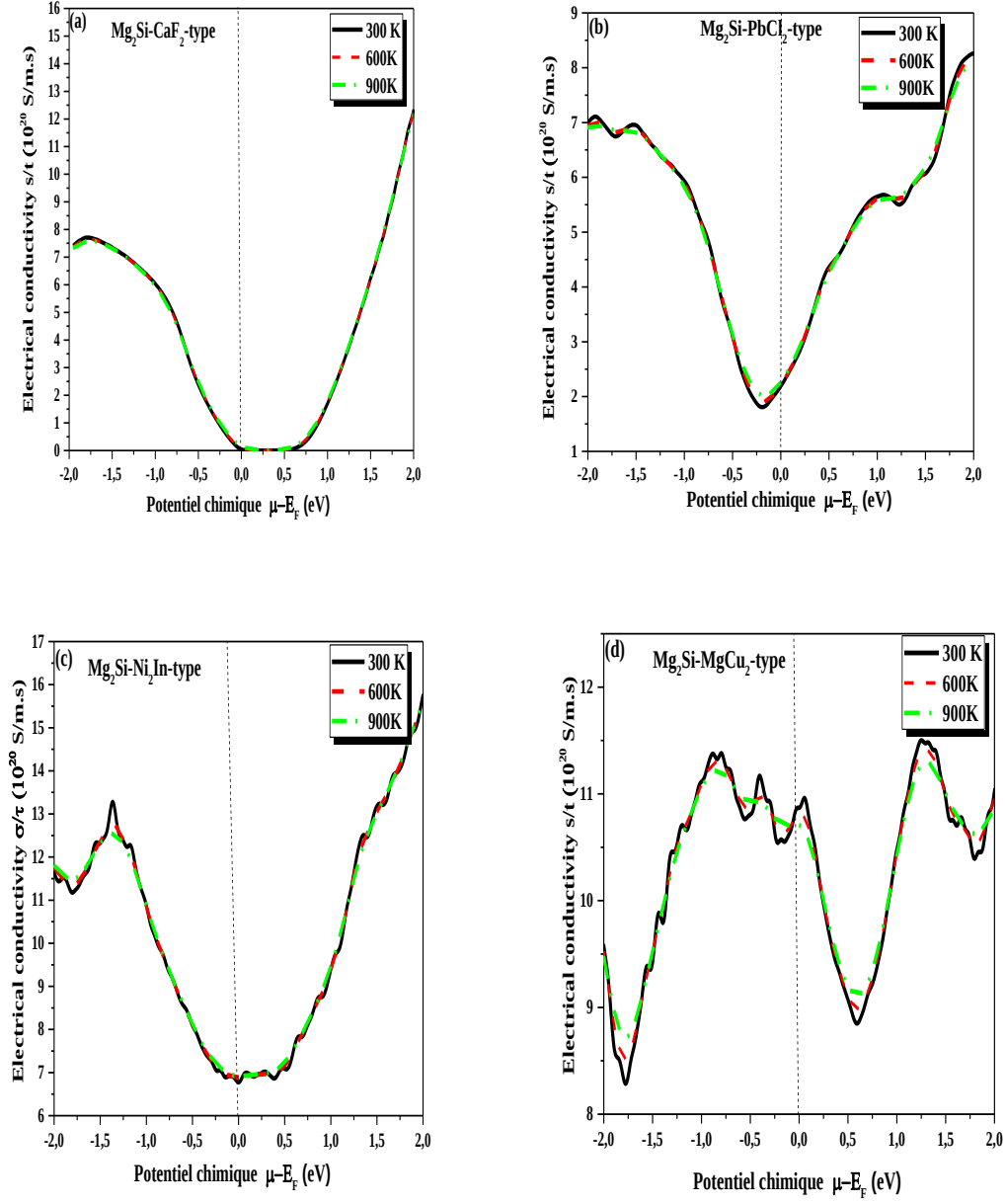


Figure 14 : Evolution de la conductivité électrique (σ/τ) de Mg_2Si en fonction du potentiel chimique (eV) à trois températures dans les structures (a) type CaF_2 , (b) type $PbCl_2$, (c) une type Ni_2In et (d) type $MgCu_2$.

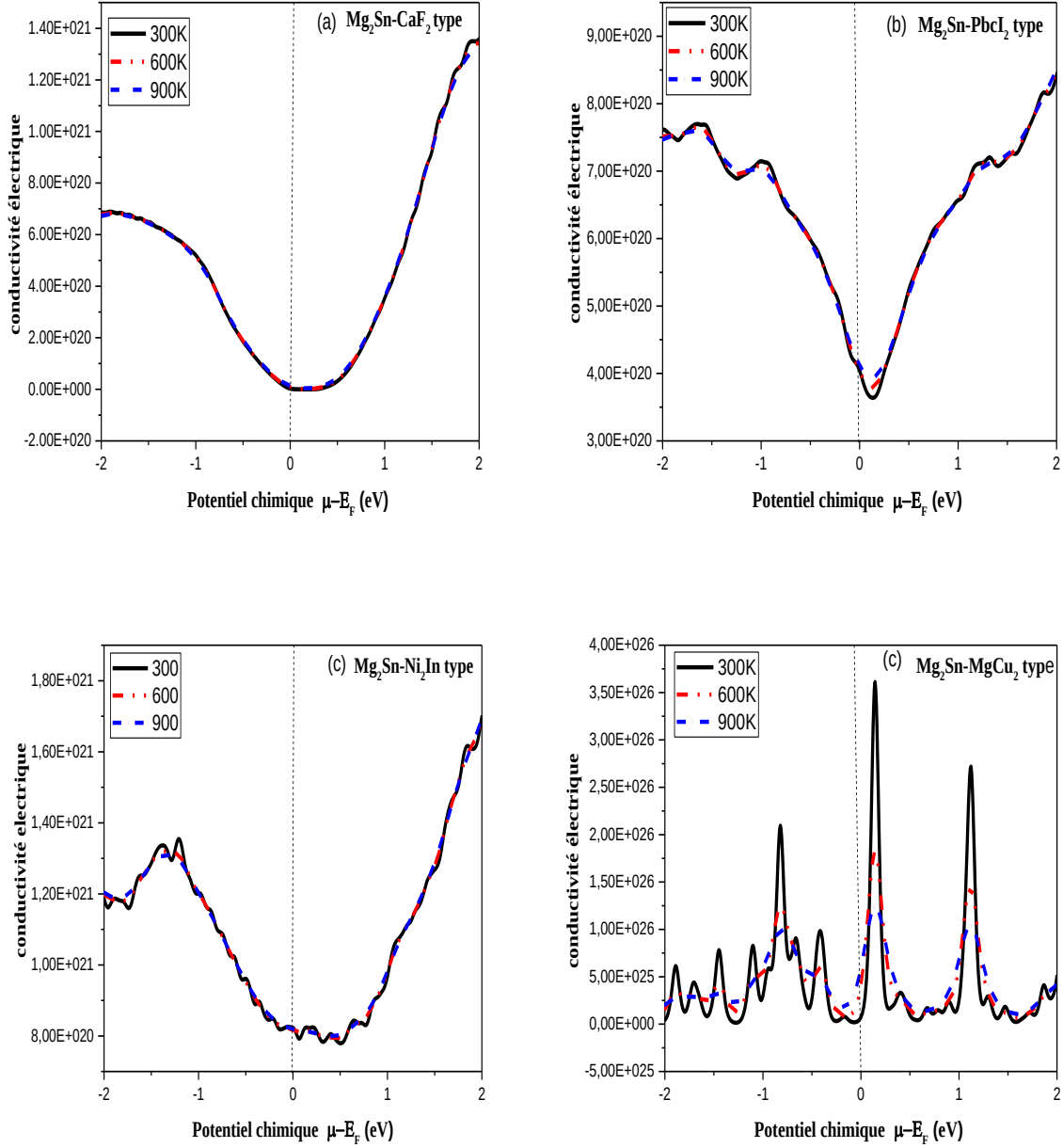


Figure 15 : Evolution de la conductivité électrique (σ/τ) de Mg₂Sn en fonction du potentiel chimique (eV) à trois températures dans les structures (a) type CaF₂, (b) type PbCl₂, (c) une type Ni₂In et (d) type MgCu₂.

IV.6.3. Conductivité thermique :

La conductivité thermique électronique pour chaque phase stable de Mg_2Si est présentée dans les figures 16(a)-(d). Le même comportement est observé pour toutes les structures qui ont une conductivité thermique minimale au voisinage du niveau de Fermi, cette conductivité thermique augmente à mesure que le potentiel chimique est augmenté. Comme nous avons besoin de petites valeurs de conductivité thermique pour obtenir une plus grande valeur de facteur mérite ZT , il est clair à partir de la figure.16(a), que la structure de type CaF_2 donnera une bonne réponse thermoélectrique, vu qu'elle possède la valeur minimal de la conductivité thermique.

Par contre, sur les figures.16(b)-(d), on voit que la conductivité thermique augmente avec la température pour les structures types PbCl_2 , Ni_2In et MgCu_2 , alors les électrons libres obtiennent de l'énergie et entraînent un transfert de chaleur plus important. La conductivité thermique des quatre phases stable de Mg_2Sn est représentée aux figures.17(a)-(d). Les résultats montrent que la conductivité thermique augmente avec l'augmentation de la température avec des valeurs minimale au voisinage du niveau de Fermi pour toutes les structures. Cette conductivité thermique augmente aussi à mesure que le potentiel chimique est augmenté pour toutes les structures sauf dans la structure type MgCu_2 , on remarque le contraire.

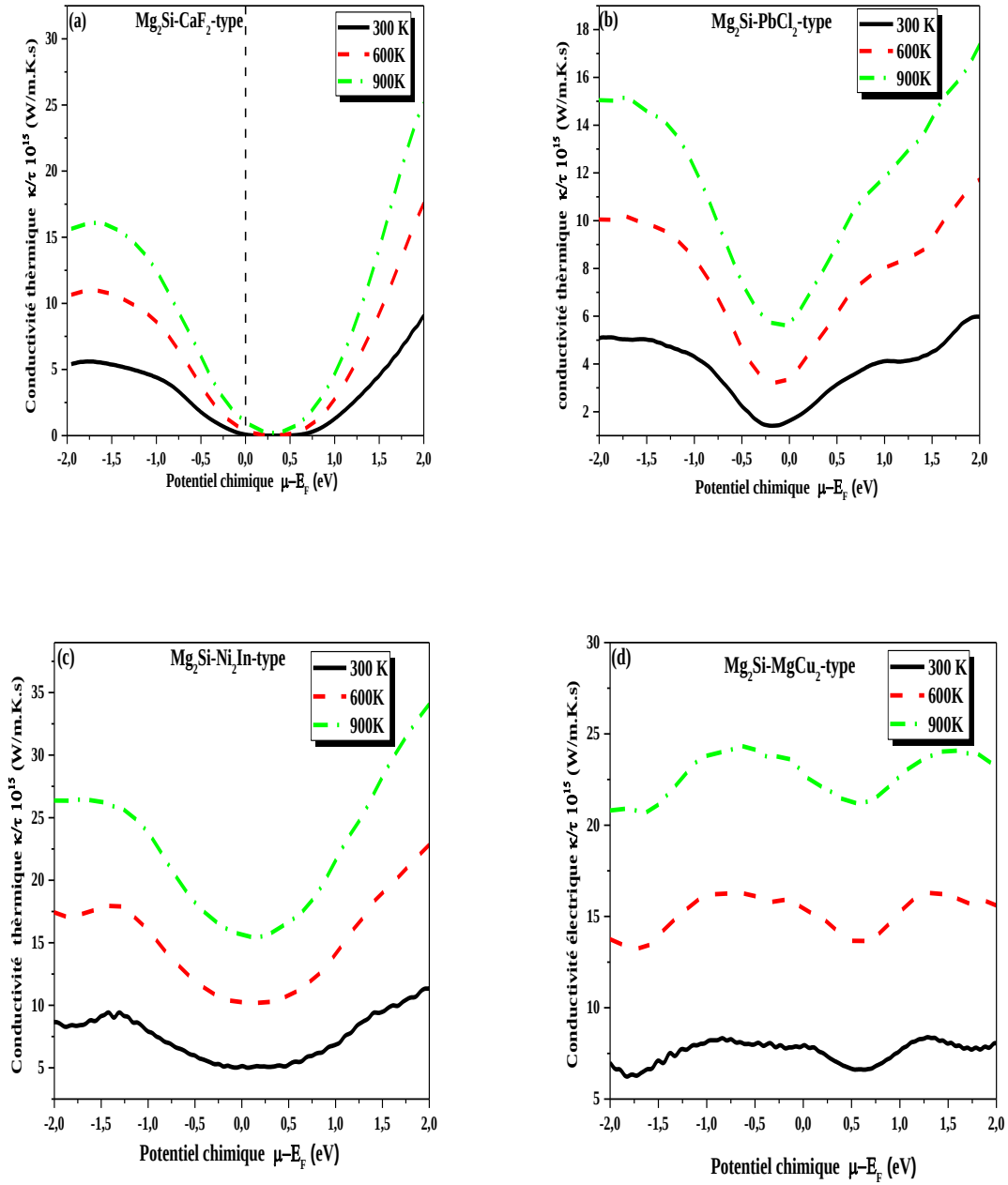


Figure 16 : Evolution de la conductivité thermique (κ/τ) de Mg_2Si en fonction du potentiel chimique (eV) à trois températures dans les structures (a) type CaF_2 , (b) type $PbCl_2$, (c) une type Ni_2In et (d) type $MgCu_2$.

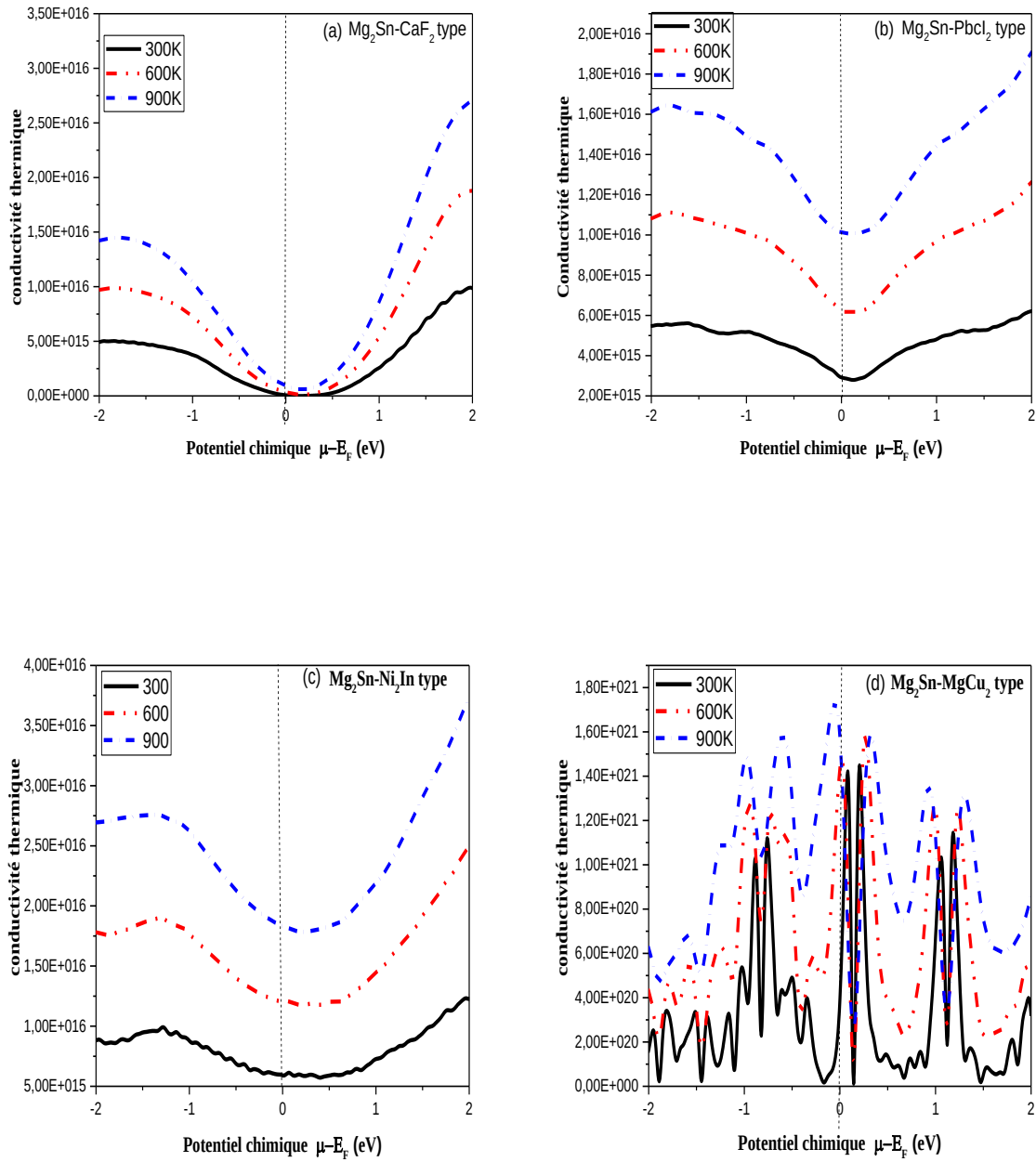


Figure 17 : Evolution de la conductivité thermique (κ/τ) de Mg_2Sn en fonction du potentiel chimique (eV) à trois températures dans les structures (a) type CaF_2 , (b) type $PbCl_2$, (c) une type Ni_2In et (d) type $MgCu_2$.

IV.6.4.Facteur de mérite ZT :

L'efficacité d'un générateur thermoélectrique peut être mesurée par sa valeur de facteur de mérite ZT, qui est importante pour un coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique. Les calculs sont présentés sur la figure.18(a) représentent les valeurs du facteur de mérite ZT de Mg_2Si dans la structure cubique anti-fluorite CaF_2 , on remarque que ZT augmente d'une façon raisonnable jusqu'à un maximum d'environ 0,75, puis diminue brusquement et devient nulle simultanément avec le coefficient de Seebeck S qui passe de positif au négatif. Nous constatons qu'il existe un bon accord entre nos résultats et les données expérimentales. Le facteur de mérite ZT pour les structures Mg_2Si pour PbCl_2 type, Ni_2In type et MgCu_2 type est illustrée sur les figures 18(b)-(d), on constate qu'à température ambiante les valeurs ZT sont relativement faibles à environ $0,003$, 5.10^{-4} et 6.10^{-5} respectivement, À proximité du niveau de Fermi. C'est pourquoi les métaux ont de petits coefficients de Seebeck, ce qui est dû au fait que le niveau de Fermi est profondément à l'intérieur de la bande et que les distributions d'électrons au-dessus et en dessous de E_F sont presque symétriques, négligeant la chaleur qu'ils portent avec eux. Il est évident que la performance thermoélectrique du composé Mg_2Si est très sensible aux changements structuraux induits dans le système. Par conséquent, Mg_2Si avec une structure de type CaF_2 serait intéressante pour des applications thermoélectriques spéciales.

Le facteur de mérite ZT des structures Mg_2Sn est illustré sur les figures 19(a)-(d). On remarque que les valeurs de ZT à température ambiante sont assez faibles au voisinage de niveau de Fermi pour les deux structures types Ni_2In et PbCl_2 les figures 19(a)-(b) respectivement dû à leurs caractères métalliques prédominants. Par contre pour les structures MgCu_2 et CaF_2 sur les figures 19(c)-(d) de mérite atteint des valeurs maximales à température ambiante de 0.78 et 0.77 respectivement. Ces valeurs de ZT révèlent que les deux structures CaF_2 et MgCu_2 de Mg_2Sn présentent les meilleures caractéristiques destinées aux applications thermoélectriques.

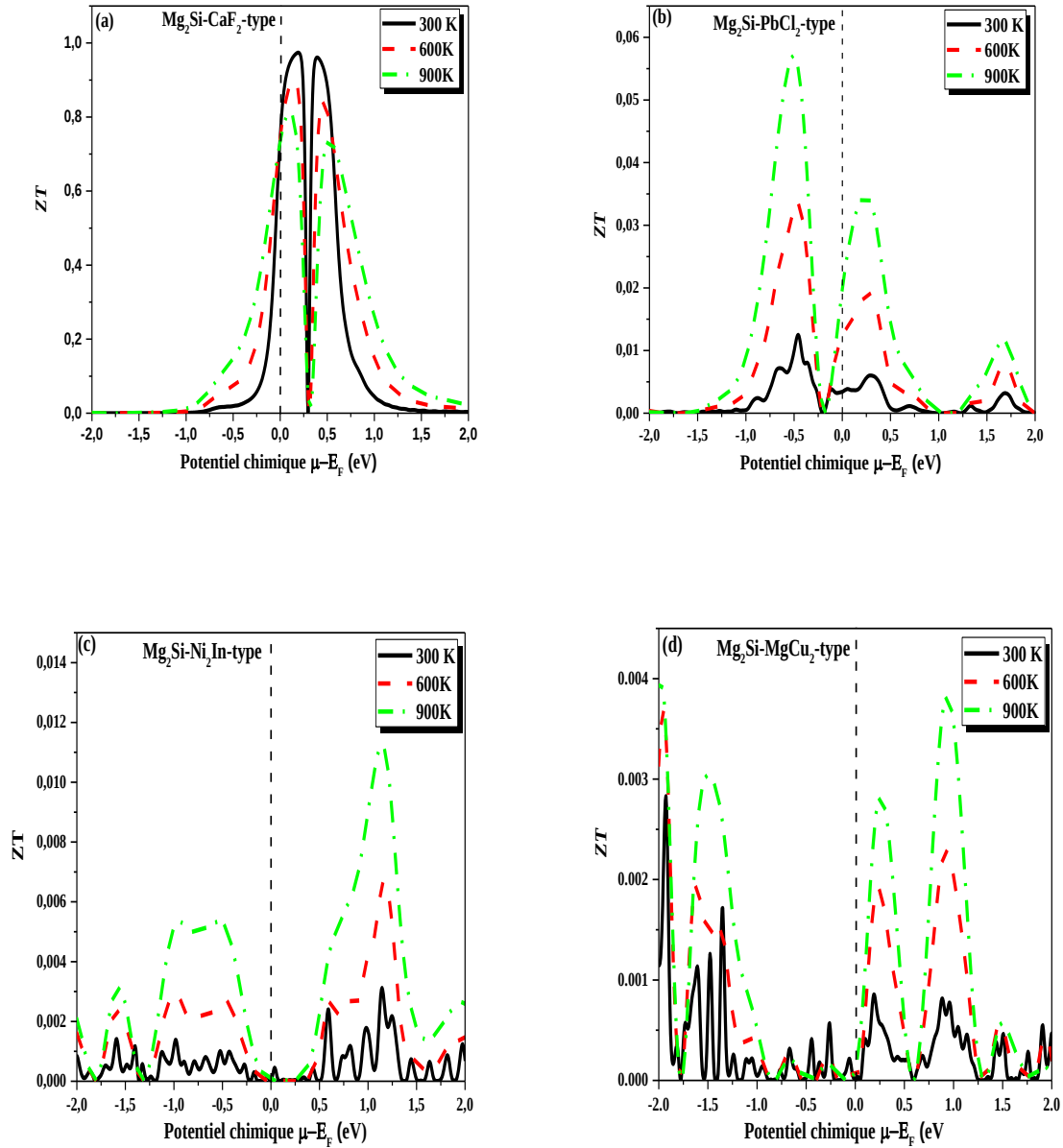


Figure 18 : Evolution de facteur de mérite (ZT) de Mg_2Si en fonction du potentiel chimique (eV) à trois températures dans les structures (a) type CaF_2 , (b) type $PbCl_2$, (c) type Ni_2In et (d) type $MgCu_2$.

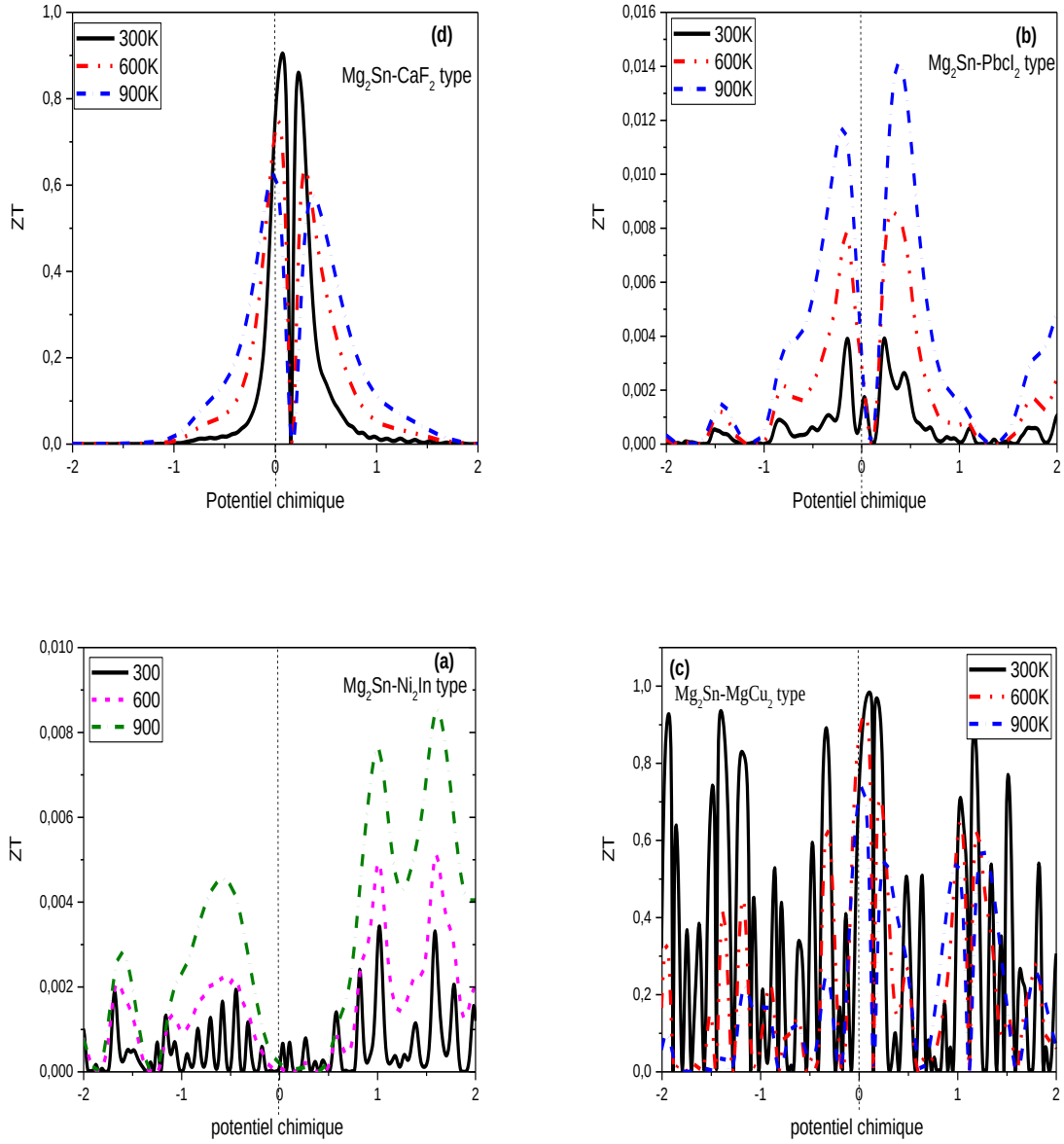


Figure 19 : Evolution de facteur de mérite (ZT) de Mg_2Sn en fonction du potentiel chimique (eV) à trois températures dans les structures (a) type CaF_2 , (b) type PbCl_2 , (c) type Ni_2In et (d) type MgCu_2 .

On se basant sur ces résultats et afin de confirmer la stabilité énergétique de la phase cubique lave phase MgCu_2 à haute pression pour Mg_2Sn . Sur les figures 20-21, on a tracé les courbes l'évolution de coefficient Seebeck et la figure de mérite (ZT) respectivement, en fonction du potentielle chimique μ (eV) dans les quatre phases stables.

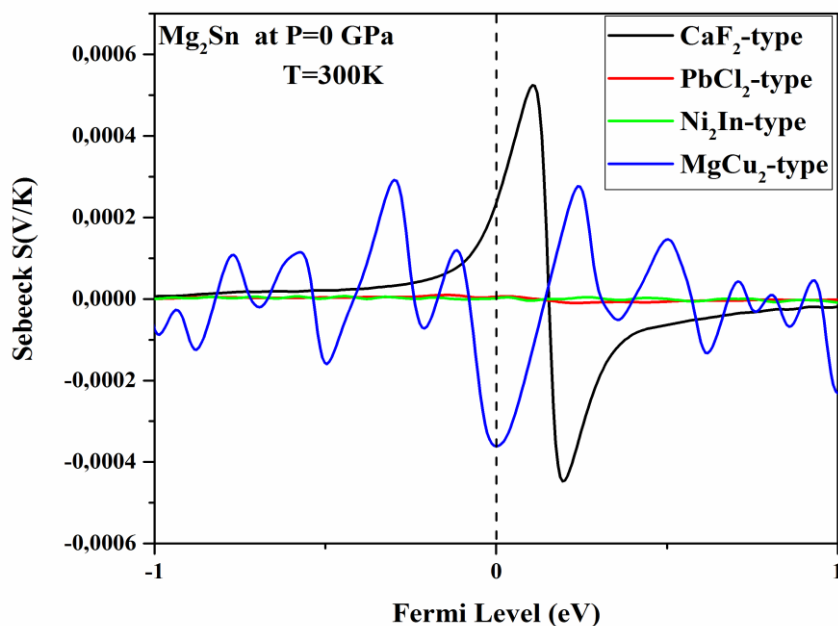


Figure 20 : Evolution du coefficient Seebeck S (V / K) de composé Mg_2Sn en fonction du potentiel chimique à température ambiante dans les structures stables CaF_2 , $PbCl_2$, Ni_2In et $MgCu_2$.

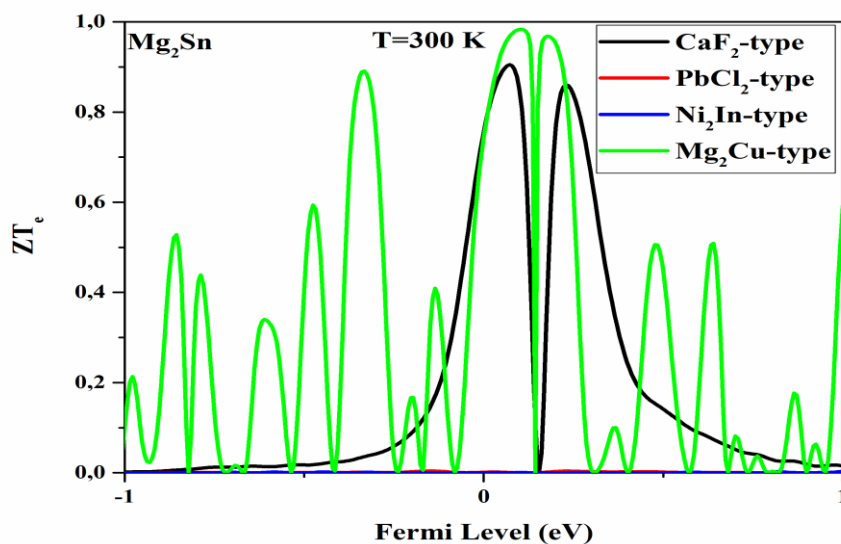


Figure 21 : Evolution du facteur de mérite (ZT) de composé Mg_2Sn en fonction du potentiel chimique à température ambiante dans les structures stables CaF_2 , $PbCl_2$, Ni_2In et $MgCu_2$.

Nous avons calculé le coefficient Seebeck S et figure de mérite ZT de la structure cubique lave phase de type MgCu_2 a pression de 97,32 GPa par rapport à la structure cubique anti-fluorite du type CaF_2 a pression 0 GPa, une grande valeur 0.99 de facteur de mérite ZT a été observé dans la structure cubique du type MgCu_2 . Sur les figures (22-23), donc on peut dire que sauf les deux structures cubiques type CaF_2 , MgCu_2 ayants des coefficients de Seebeck et des valeurs de facteur de mérite ZT importants. Nos résultats révèlent une nouvelle phase prédite à haute pression avec des performances thermoélectriques élevées.

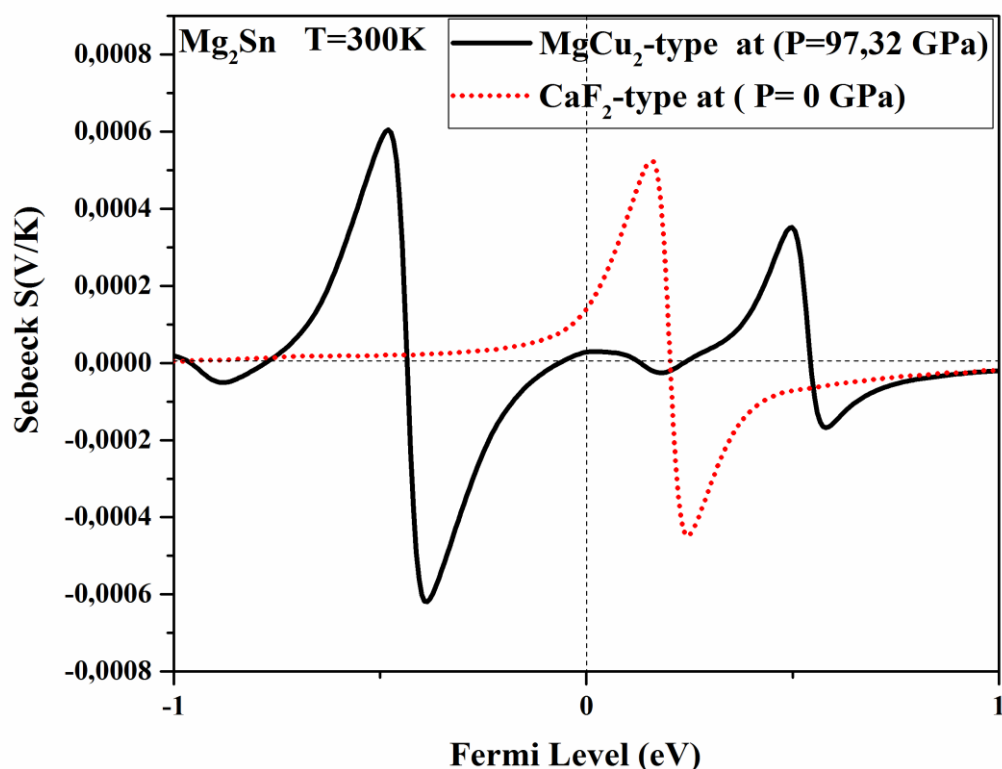


Figure 22 : Evolution de coefficient Seebeck S (V / K) de composé Mg_2Sn en fonction du potentiel chimique (eV) à température ambiante dans les structures stables CaF_2 et MgCu_2 à la pression $P = 0$ GPa et 97,32 GPa respectivement.

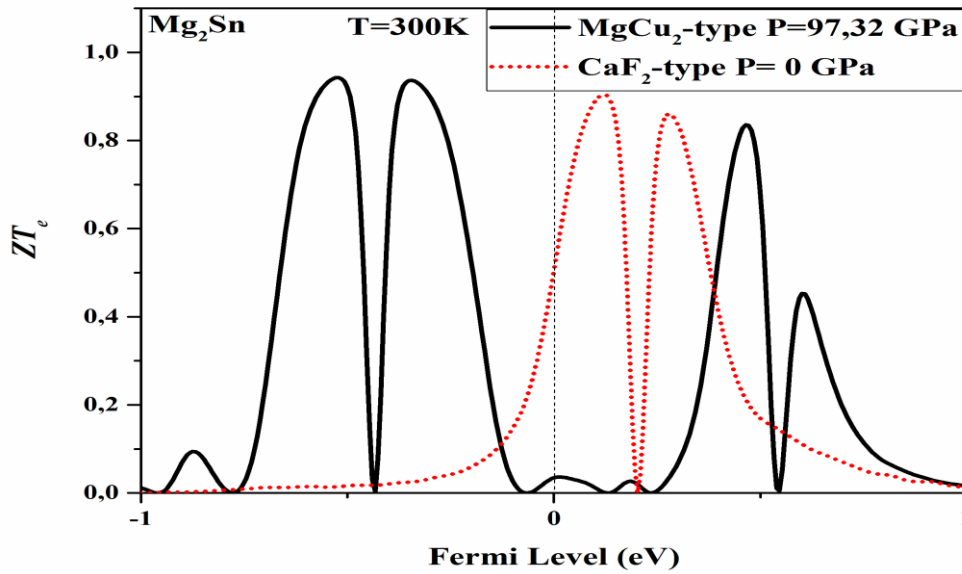


Figure.23 : Evolution de facteur de mérite (ZT) de composé Mg_2Sn en fonction du potentiel chimique à température ambiante dans les structures stables CaF_2 et MgCu_2

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et thermométriques des composés Mg_2Si et Mg_2Sn . Les calculs montrent qu'à haute pression le Mg_2Si subit une transition à la phase stable cubique Lave phase de type MgCu_2 cette phase n'a pas été observé auparavant dans d'autres calculs ab-initio ni dans les données expérimentales. Nous avons confirmé aussi que le Mg_2Si a subi une phase intermétallique induite par la pression. Les performances thermoélectriques ont été calculées par le code BoltzTraP et nous avons trouvés des valeurs élevées de la figure de mérite (ZT) dans une structure cubique type CaF_2 de Mg_2Si qui pourrait promettre un excellent candidat pour des applications thermoélectriques. Par contre pour Mg_2Sn la valeur la plus élevée de facteur de Mérite (ZT) a été trouvée pour la structure cubique lave phase de type MgCu_2 prédit stable énergétiquement à haute pression.

Références :

- [1] U. Winkler. *Helv. Phys. Acta.* 28, 63374(4), (1955)
- [2] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, I. S. Eremin, et E. A. Gurieva, «Thermoelectrics on the base of solid solutions of Mg_2BIV compounds ($BIV = Si, Ge, Sn$) », in *Thermoelectrics handbook: macro to nano* D.M. Rowe, p. 29–1, (2006).
- [3] Nikitin EN, Bazanov VG, Tarasov VI.: The thermoelectric properties of solid solution Mg_2Si-Mg_2Sn . *Soviet Physics of Solid State*; 3(12):2648–2651. (1961)
- [4] RJ. Labotz, DR Mason, DF. O'Kane. Efficient Thermoelectric Materials Based on Solid Solutions of Mg_2X Compounds ($X = Si, Ge, Sn$) doi.org/10.5772/65864279 (1963).
- [5] Nicolau MC. Material for direct thermoelectric energy conversion with a high figure of merit. In: *Proceedings of International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*;Arlington, Texas. p. 59. (1976)
- [6] Noda Y, Kon H, Furukawa Y, Nishida IA, Masumoto K.: Temperature dependence of thermoelectric properties of $Mg_2Si_{0.6}Ge_{0.4}$. *Materials Transactions, JIM.* 33(9):851–855. (1992)
- [7] N. Espinosa, M. Lazard, L. Aixala, and H. Scherrer, *J. Electron.Mater.* 39, 1446 (2010).
- [8] Sjöstedt, E., Nordström, L., Singh, D.J.: An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Commun.* 114, 15–20 (2000).
- [9] 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).
- [10] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100. 136406 (2008).
- [11] F Tran and P Blaha *Phys. Rev. Lett.* 102 226401 (2009)
- [12] G G. K. H. Madsen, D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175, 67 (2006).
- [13] H J Monkhorst and J D Pack *Phys. Rev. B* 13 5188 (1976)
- [14] James and B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.* 49, 3107 (1927).

- [15] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 –247 (1944).
- [16] F Yu, J X Sun, W Yang, R G Tian, and G F Ji Solid State Commun. 150 620 (2010)
- [17] F Kalarasse and B Bennecer J. Phys.Chem. Solids 69 1775 (2008)
- [18] J L Corkill and M L Cohen Phys. Rev. B 48 17138 (1993)
- [19] J Hao et al. Solid State Commun. 149 689 (2009)
- [20] J I Tani and H Kido Comput. Mater. Sci. 42 531 (2008)
- [21] E Anastassakis, J P Hawranek, Phys. Rev. B 5 4003 (1972)
- [22] Yong Liu et al Phys. Scr. 88 045302, (2013)
- [23] Benhelal O, Chahed A, Laksari S, Abbar B, Bouhafs B and Aourag H . Phys. Status Solidi b 242 2022. (2005).
- [24] J Hao Studies on the characteristics and structure transformation of magnesium silicide under high pressure (China: University of Jilin) (2008).
- [25] F Yu, JX Sun, TH Chen - Physica B: Condensed Matter, 2011 – Elsevier Physica B 406 1789–1794 (2011)
- [26] J H Hao, Z G Guo and Q H Jin Solid State Commun. 150 2299 (2010)
- [28] M. Guezlane , H. Baaziz , Z. Charifi , A. Belgacem-Bouzida , Y. Djaballah, Advanced Materials and Devices 2, 105-114 (2017).
- [29] Fei Yu, Jiu-Xun Sun, Tai-Hong Chen, Physica B 406 1789–1794 (2011).
- [30] W J Scouler Phys. Rev. 178 1353 (1969)
- [31] F Vazquez, R Forman and M Cardona Phys. Rev. 176 905 (1968)
- [32] A. Stella, A. D. Brothers, R. H. Hopkins, and D. W. Lynch, phys. stat. sol. 23, 697 (1967).
- [33] R. F. Blunt, H. P. R. Frederikse, and W. R. Hosler, Phys. Rev. 100, 663 (1955)
- [34] B Arnaud and M Alouani Phys. Rev. B 64 033202 (2001)
- [35] P Koenig, D W Lynch and G C Danielson J. Phys. Chem. Solids 20 122 (1961)
- [36] R G Morris and R D Redin, G C Danielson Phys. Rev. 109 1909 (1958)
- [37] P Boulet, M J Verstraete, J P Crocombette, M Briki and M C Record Comput Mater. Sci. 50 847 (2011)
- [38] M. Y. Au-Yang and M. L. Cohen, Phys. Rev. 178, 1358 (1969).

- [39] Pandit, Premlata & Sanyal, Sankar P , First principles study of electronic, elastic and lattice dynamical properties of Mg_2X (X= Si, Ge and Sn) compounds, NISCAIR-CSIR, India, Vol.49(10) [October 2011]
- [40] San-Dong Guo, EPL 109, 57002 (2015).
- [41] G Murtaza, A Sajid, M Rizwan, Y Takagiwa, H Khachai, M Jibran, R Khenata and S B Omran Mater. Sci. Semicond. Process. 40 429 (2015)
- [42] M Akasaka, T Iida, A Matsumoto, K Yamanaka, Y Takanashi, T Imai and N Hamada J. Appl. Phys. 104 013703 (2008)
- [43] W Ren, Y Han, C Liu, N Su, Y Li, B Ma, Y Ma and C Gao Solid State Commun. 152 440 (2012)
- [44] H Balout, P Boulet and M C Record, J. Solid State Chem. 175 225 (2015)
- [45] J Tani and H Kido Intermetallics 15 1202 (2007).
- [46] J. J. Martin, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 33,1139–1148 (1972).
- [47] N. F. Hinsche, I. Mertig and P. Zahn J. Phys. Condens. Matter. 24, 275501 (2012).

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

Cette thèse a porté sur la recherche de meilleures performances thermoélectriques dans les phases cristallines stables est possible sous haute pression. Les matériaux sélectionnés dans ce travail sont $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$, car ils ont une efficacité optimale autour de la température d'utilisation, entre 30 °C et 600.85 °C. Son étude pour des applications thermoélectriques est assez récente et encore peu répandue, cependant, il existe une littérature mieux fournie sur sa synthèse et la caractérisation de sa structure, en matériau massif.

Pour répondre à la problématique de notre travail, nous avons opté pour une démarche méthodologique s'appuyant sur deux stratégies.

Dans un premier temps, des calculs par des méthodes premier principe ont été réalisés sur les propriétés structurales à l'équilibre en déterminant le paramètre du réseau et le module de compressibilité et sa dérivée dans sept structures différents qui incluent la structure cubique anti-fluorite type CaF_2 , orthorhombique anti-cotunnite type PbCl_2 , hexagonal type Ni_2In , Tétragonale Khatyrkite type Al_2Cu , et des structures de la famille AB_2 couramment appelés phases Laves, cristallisent dans trois structures possibles : cubique a faces centrées (C15) type MgCu_2 et hexagonale (C14) type MgZn_2 qui sont majoritaires et dihexagonal (C36) type MgNi_2 qui est minoritaire. En effet, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW) implémentée par le code WIEN2k basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé développée par Perdew-Burke-Ernzerhor pour les solides (GGA-PBEsol).

Les résultats obtenus de la stabilité relative sous haute pression de la diversité structurale vérifiée par le code Gibbs2, montrent des transitions de phases de $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ de la structure cubique anti-fluorite type CaF_2 vers la structure orthorhombique anti-cotunnite type PbCl_2 à pression (8.38, 5.70) GPa, respectivement puis la structure hexagonale Ni_2In à pression (28.83, 9.50) GPa, respectivement. Nos résultats obtenus par la GGA-PBEsol sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux. Une troisième phase Lave phase de type MgCu_2 est prédit stable dans ce travail à pression proche de (385, 97.32)GPa respectivement après la phase hexagonale type

Ni₂In. Il est à noter que jusqu'à présent la phase type MgCu₂ n'a pas été observée dans d'autres calculs *ab-initio* ni dans les données expérimentales.

Ensuite, dans un second temps, nous avons focalisé sur les phases stables de Mg₂ (Si, Sn), nos calculs de structures de bande sont traités par le potentiel de Becke-Johnson Tran-Blaha modifié (TB-mBJ) pour empêcher la sous-estimation de l'écart énergétique, et elles montrent un écart de bande semi-conducteur pour la phase cubique anti-fluorite type CaF₂. Cependant, l'utilisation de l'approximation (TB-mBJ) a amélioré les valeurs des gaps de façon considérable, ce qui nous rapproche des résultats expérimentaux. Nous avons confirmé que les deux composés Mg₂ (Si, Sn) ont subi la phase intermétallique induite par la pression. D'autre part nous avons trouvé que la métallisation de Mg₂(Si,Sn) se produit à partir de la structure orthorhombique anti-cotunnite type PbCl₂.

Enfin, nous avons exploré théoriquement les propriétés thermoélectriques de ces matériaux, en se basant sur la théorie semi-classique de transport est basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de transport de Boltzmann, avec l'approximation du temps de relaxation constante incorporée dans le code BoltzTraP. En combinant les calculs de la structure électronique effectués par l'approximation (TB-mBJ) pour interpréter et prédire la performance thermoélectrique de chaque phase stable en fonction du potentiel chimique pour différentes températures. Concernant l'analyse quantitative nous avons trouvé une valeur élevée de la figure de mérite (ZT) dans la structure cubique anti-fluorite type CaF₂ de Mg₂Si qui pourrait promettre un excellent candidat pour des applications thermoélectriques. Par contre le cas de Mg₂Sn, il a été trouvé dans la structure cubique Lave phase de type MgCu₂.

Les résultats de notre travail semblent très satisfaisants et nous pouvons témoigner l'influence des propriétés structurales sur les propriétés thermoélectriques. Nous espérons que notre travail stimulera davantage les expérimentateurs pour une étude détaillée des propriétés thermoélectriques de cette phase stable prédite à haute pression. Les perspectives à la suite de ce travail sont nombreuses. Il est donc primordial d'étudier les effets du dopage pour améliorer les performances thermoélectriques.

PUBLICATION

First principles prediction of a new high-pressure phase and transport properties of Mg_2Si

**S. Kessair, O. Arbouche, K. Amara,
Y. Benallou, Y. Azzaz, M. Zemouli,
M. Bekki, M. Ameri & B. S. Bouazza**

Indian Journal of Physics

ISSN 0973-1458

Volume 90

Number 12

Indian J Phys (2016) 90:1403-1415

DOI 10.1007/s12648-016-0876-z



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

First principles prediction of a new high-pressure phase and transport properties of Mg_2Si

S Kessair¹, O Arbouche^{2*}, K Amara³, Y Benallou¹, Y Azzaz², M Zemouli³, M Bekki³, M Ameri² and B S Bouazza¹

¹Laboratory Technology of Communications, Faculty of Technology, University of Saïda Dr Tahar Moulay, P. O. Box 20000, Saïda, Algeria

²Laboratory Physico-Chemistry of Advanced Materials, Faculty of Sciences, University of Djillali Liabes, P. O. Box 22000, Sidi Bel Abbes, Algeria

³Laboratoire d'Etudes Physico Chimiques, Faculty of Sciences, University of Saïda Dr Tahar Moulay, P. O. Box 20000, Saïda, Algeria

Received: 16 March 2016 / Accepted: 18 April 2016 / Published online: 1 June 2016

Abstract: We have investigated the structural properties of seven different structure types of Mg_2Si which include the cubic CaF_2 , orthorhombic PbCl_2 , hexagonal Ni_2In , tetragonal Al_2Cu , Laves phase (cubic MgCu_2), hexagonal MgZn_2 and dihexagonal MgNi_2 type of structures, using a full potential linearized augmented plane wave method as implemented in WIEN2k within the framework of density functional theory. The exchange–correlation potential is treated by the new form of generalized gradient approximation (GGA-PBEsol). In total energy calculations it is clearly seen that cubic CaF_2 -type structure is stable at ambient conditions, and it undergoes a first-order phase transition to orthorhombic PbCl_2 -type, then to the hexagonal Ni_2In -type structure and finally to the cubic Laves phase MgCu_2 -type. A new structure type is predicted to be stable at high pressure. Moreover, we intend to combine the electronic structure calculations performed by mean of generalized gradient approximation and modified Becke–Johnson potential with Boltzmann transport theory as incorporated in BoltzTraP code to interpret and predict the thermoelectric performance of each stable phase as a function of the chemical potential at various temperatures. We find a high thermoelectric thermopower values in cubic CaF_2 -type structure that could promise an excellent candidate for potential thermoelectric applications.

Keywords: Mg_2Si polytypes; Thermoelectric properties; Electronic properties; Anti-Laves phase; Phase transformations; GGA-PBEsol; TB-mBJ

PACS Nos.: 71.15.Mb; 61.82.Fk; 71.15.-m; 71.20.Nr; 71.20.- b

1. Introduction

Structure prediction is relevant to all areas of science in which one would like to know the relative positions of atoms. The low-energy metastable minima are also interesting as they can be accessed under high pressure. Computational searching can be much easier and cheaper than experiments since a range of systems can quickly be searched, often obtaining interesting results and sometimes discovering promising new materials phases thermoelectric. Magnesium silicide Mg_2Si , proposed by Nikitin et al. [1], has long been regarded as a promising thermoelectric material, and has attracted much attention

in recent years due to its very high thermoelectric figure of merit values [2]. Hao et al. [3] have experimentally investigated this material and found that the transition pressure from the cubic anti-fluorite structure to the anti-cotunnite structure started at about 7.5 GPa at room temperature and completed at 10.4 GPa, and from orthorhombic anti-cotunnite PbCl_2 -type to hexagonal Ni_2In -type structure at 21.3 GPa. Kalarasse and Bennecer [4] have studied the anti-fluorite structure of Mg_2Si using a full potential linearized augmented plane wave method and found that Mg_2Si became metallic at 6.1 GPa. Yu et al. [5], through the first principles density functional theory, have found that the metallization of Mg_2Si took place at 8 GPa. Magnesium silicide can also be identified as a semiconductor [6–8]. On the other hand, the solid-state syntheses of Mg_2Si compounds are found in

*Corresponding author, E-mail: arbouche_omar@yahoo.fr

intermetallic phase by in situ powder metallurgy process [9]. Illustrating the discussion with a variety of structure of Mg_2Si , it is possible to find a desirable candidate for the generation of high thermoelectric power. Having a wide Seebeck coefficient, high electrical resistivity, low lattice thermal conductivity and high melting temperature [10]. Besides, Mg_2Si is a benign material due to its non-toxicity and large abundance [11–13]. As promising devices for heat into electricity conversion in the middle temperature range of 500–800 K, because of their attractive figure of merit $ZT = 1.3$ [14]. Thus, our motivation in the present paper is to study the structural stability under high pressure of Mg_2Si using the Gibbs equation for comparing their enthalpies. We have focused on stable phase with high thermoelectric performance by employing semi-classical Boltzmann transport theory as implemented in the BoltzTrap code [15]. The high pressure structural stability are mostly limited to the same pressure range as the experiments, and do not consider any possible structures of Mg_2Si except CaF_2 -type, PbCl_2 -type, and Ni_2In -type. In this work, we first present the results of quantum mechanical first principle calculations on the ground state properties of the anti-fluorite face centered cubic CaF_2 -type, anti-cotunnite orthorhombic PbCl_2 -type and hexagonal Ni_2In -type structures. In the next step, new possible Mg_2Si with binary Laves phase structures are proposed belonging to the largest family of intermetallic compounds with general formula of A_2B . These systems crystallize in three structures: the compact closely related cubic MgZn_2 -type, hexagonal Cu_2Mg -type and dihexagonal MgNi_2 -type structures. These compounds are discovered in 1927 by Friauf [16, 17]. Their names derive of the names of these two researchers, “Friauf Laves phases” or generally “Laves phases”. A third consideration is the tetragonal Al_2Cu -type structure where a number of A_2B intermetallic, namely the Khatyrkite structure are observed. These various crystal structures are particularly used to explain the sequence of these structures as a function of pressure, and are selected in order to check if they can be intermediate structures. We study the transport properties calculated accurately by combining the first principles band structure calculations and the Boltzmann transport theory in conjunction with rigid band and constant relaxation time τ approximations for charge carriers. The performance of a thermoelectric material is determined by the dimensionless figure of merit, $ZT = S^2\sigma T/(\kappa_e + \kappa_L)$, where S , σ , κ_e , κ_L , and T are the Seebeck coefficient, electrical conductivity, electronic thermal conductivity, lattice thermal conductivity and absolute temperature respectively.

2. Theoretical methodology

In our investigation, we use the density functional theory (DFT) [18, 19] by applying the full potential linear augmented plane waves (FP-LAPW) method [20] as implemented in WIEN2K code [21]. The exchange–correlation energy is treated by the generalized gradient approximation developed by Perdew–Burke–Ernzerhor for solids (GGA-PBESol) [22] to calculate the total energy and allow us to study the structural properties of Mg_2Si . The electronic configurations are $[\text{Ne}] 3s^2$ for Mg and $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ for Si. The size of basis sets is controlled by the parameter $R_{MT} \times K_{max}$, where R_{MT} is the smallest muffin tin radius in the unit cell and K_{max} is the magnitude of the largest K vector in reciprocal space. In our calculations, we have expanded the basis function up to $R_{MT} \times K_{max} = 8$. The maximum value for partial waves inside atomic spheres is $l_{max} = 10$. The core energy cutoff is taken as -6.0 Ryd. The self-consistent calculations are considered to converge when the total energy difference between successive iterations is less than 10^{-6} Ry per formula unit. The choice of muffin-tin (MT) radii for the various atoms in the crystal shows small differences that do not affect our results. We have adopted the value of 2.0 Bohr for atomic spheres Silicon (Si) and 1.8 Bohr for atomic spheres Magnesium (Mg). For the Brillouin zone sampling, we use a Monkhorst and Pack [23] mesh with $15 \times 19 \times 13$, $17 \times 17 \times 12$, $21 \times 21 \times 8$ and $19 \times 19 \times 10$ k-points for orthorhombic anti-cotunnite PbCl_2 -type, hexagonal Ni_2In -type, dihexagonal MgNi_2 -type, and hexagonal MgZn_2 -type structures respectively, and $15 \times 15 \times 15$ k-points for cubic anti-fluorite CaF_2 -type, cubic Laves phase MgCu_2 -type and tetragonal Al_2Cu -type structures, is used as the accurate calculations of structural properties. The total energies are computed with full relaxation of the lattice parameters (volume of all cells and atom positions) by minimizing the Hellmann–Feynman forces using the conjugate gradient algorithm such that all the forces acting on the atoms are less than (1mRy/au). Present two-step optimization has to be repeated iteratively until geometric self-consistency is achieved. For the electronic properties calculations, the recent Tran and Blaha-modified Becke–Johnson potential (TB-mBJ) [24] is also used to avoid the well-known GGA underestimation of the band gap. All of the angular momentum projections (s, p) on all the atoms are also performed to give a partial density of states (PDOS). Units of DOS are electrons/(cell eV) for total DOSs and electrons/(atom eV) for PDOSs. Site dependence of PDOS of the same kind of atoms could be roughly ignored. The BoltzTraP code uses the interpolated band structure to calculate the derivatives necessary to evaluate the transport

properties, within the rigid band approximation and the constant relaxation time approximation τ for charge carriers which assumes that the relaxation time of electrons τ is independent of the energy levels and k-points. For this type of calculations, a very dense k-point sampling is required, well beyond what is needed for a self-consistent FP-LAPW calculation. We have applied 80,000 k-points mesh in the whole Brillouin zone of each stable phase. Seebeck coefficient S , electrical conductivity σ , electronic thermal conductivity κ_e , and the figure of merit ZT are calculated at different temperatures 300, 600 and 900 K as a function of the chemical potential μ ranging from -2 to 2 eV corresponds to p- and n-type doping respectively. On the other hand, all these parameters are also calculated as a function of temperature varying from 50 to 900 K at the vicinity of Fermi level ($\mu = E_F$ at zero Kelvin).

3. Results and discussions

3.1. Crystal structure

For each structure of Mg_2Si , we have performed structural optimizations of the volume cell as a function of the total energy. Table 1 summarizes our optimal structural properties as the lattice constant, the bulk modulus and its pressure derivative computed by fitting the total energy versus volume according to the Murnaghan's equation of state [25]. Our calculated results by mean of the (GGA-PBEsol) approximation are in good agreement with selected experimental data and with some previous first principal calculations. But for now we present crystallographic study of proposed structures in this work. The (C1/cF12) crystal is termed an anti-fluorite CaF_2 -type cubic structure, which can be considered as zinc-blende. Each unit cell has the highest point symmetry (O_h^5) with space group 225: (Fm3m, $Z = 2$), the cubic unit cell is composed of twelve atoms, the Si atom occupies the 4a (0, 0, 0) site is surrounded by eight Mg atoms occupying the 8c (1/4, 1/4, 1/4) sites. The complicated anti-cotunnite PbCl_2 -type orthorhombic structure (oP12), with space group 62: (Pnma, $Z = 4$), and the highest point symmetry (D_{2h}^{16}), possesses three crystalline parameters (a, b, c) and six atomic positions (x_{Si} , x_{Mg1} , x_{Mg2} , z_{Si} , z_{Mg1} , z_{Mg2}). Each elementary cell contains four Mg_2Si molecules with two *non-equivalent* sites, Mg1 atom occupying 4c (x , 1/4, z) site with $x = 0.8567$ and $z = 0.0608$, and Mg2 atom occupying 4c (x , 3/4, z) site with $x = 0.9657$ and $z = 0.6720$, while the Si atom occupies 4c (x , 1/4, z) site with $x = 0.250$ and $z = 0.080$. The Ni_2In -type structure is hexagonal hP6 with space group 194: ($P6_3/\text{mmc}$, $Z = 2$) (D_{6h}^4), is formed by a different equivalent Mg atoms in the unit cell where the Mg1 atom lies in the 2d (2/3, 1/3, 1/4)

site, Mg2 atom in the 2a (0, 0, 0) site, whereas the Si atom is located at the 2c (2/3, 1/3, 3/4) site. The structure of (C15/cF24) (majority) is a face-centered cubic structure of the archetype of Cu_2Mg -type, with space group 227: ($\text{Fd}3\text{m}$, $Z = 8$) (O_h^7), and whose atoms occupy the Wyckoff positions 16d (5/8, 5/8, 5/8) site for Mg, and 8a (0, 0, 0) site for Si atom, there are therefore a total of 24 atoms per cell. The (C14/hP12) MgZn_2 -type structure is hexagonal with space group 194: ($P6_3/\text{mmc}$, $Z = 4$) (D_{6h}^4) and containing eight Mg atoms and four Si atoms in a unit cell. The Mg atoms are situated at the 2a (0, 0, 0), and 6 h (x , $2x$, 1/4) sites with $x = 0.8305$ and Si atoms are located in the 4f (1/3, 2/3, z) sites with $z = 0.0629$. The dihexagonal MgNi_2 -type structure (C36/hP24) (minority) with space group 194: ($P6_3/\text{mmc}$, $Z = 8$), (D_{6h}^4), possesses 16 Mg atoms per unit cell occupying 4f (1/3, 2/3, z) with $z = 0.125$, 6g (1/2, 0, 0) and 6h (1/6, 1/3, 1/4) sites, and eight Si atoms per unit cell located at 4e (0, 0, z) sites with $z = 0.094$ and 4f (1/3, 2/3, z) sites with $z = 0.844$. Finally the (C16/tI12) is a body centered tetragonal Al_2Cu -type structure with space group 140: ($\text{I}4\text{mcm}$, $Z = 4$) (D_{4h}^{18}), the Mg atoms are situated at the 8h (x , y , 0) site with $x = 0.164$, $y = 0.664$ and the Si atoms occupy the 4a (0, 0, 1/4) sites. The optimization results are illustrated in Fig. 1, it can be seen that the energy ordering of the all predicted phases is $E_{\text{CaF}_2\text{-type}} < E_{\text{PbCl}_2\text{-type}} < E_{\text{Ni}_2\text{In-type}} < E_{\text{Al}_2\text{Cu-type}} < E_{\text{MgCu}_2\text{-type}} < E_{\text{MgNi}_2\text{-type}} < E_{\text{MgZn}_2\text{-type}}$, which tends to support previous ab initio results. Furthermore, we find that the ordering of the total energies follows the one suggested by their temperature and pressure ordering. Thus, our calculated values are in excellent agreement with theoretical and experimental values.

3.2. Prediction phase transition at high pressures

Mg_2Si compound thermodynamically stable with cubic anti-fluorite CaF_2 -type structure, under high pressure, adopts a sequence of phase transition and tends to undergo an orthorhombic anti-cotunnite PbCl_2 -type structure and hexagonal Ni_2In -type structure consistently that have been reported in literature with experiments [3, 31] and other calculations [5, 30]. To determine the most stable phase transition when increasing the pressure, Gibbs free energies G is calculated as a function of pressure for the seven phases which is given as:

$$G = E_{\text{total}} + PV + TS \quad (1)$$

Since all our calculations are performed at zero temperature, the Gibbs free energy is equal to the enthalpy H ,

$$H = E_{\text{total}} + PV \quad (2)$$

We can obtain pressure versus volume by Murnaghan

Table 1 Calculated structural parameters lattice constants, bulk moduli their first derivatives, and space group and Wyckoff positions for Mg₂Si in different types of structures

Structure type of Mg ₂ Si	Lattice parameters (Å) (GGA-PBEsol)	Other calculation	Experimental data	B'	B ₀ (GPa)	Space group and Wyckoff positions
Cubic anti-fluorite CaF ₂ -type	a = 6.321 ^a	6.331 ^b	6.338 ^f	3.81 ^a	55.50 ^a	(C1/cF12) 225: Fm3m (O _h ⁵)
		6.260 ^c	6.350 ^g	4.0 ^h	57.03 ^h	Z = 2
		6.090 ^d	6.294 ⁱ	3.94 ^b	55.64 ^b	Mg 8c (1/4, 1/4, 1/4)
		6.295 ^e		3.97 ^c	46.3–55 ^d	Si 4a (0, 0, 0)
		6.346 ^j		4.0 ^j	55.35 ^j 56.20 ^e	
Orthorhombic anti-cotunite PbCl ₂ -type	a = 7.09 ^a	a = 7.007 ^j	a = 6.305 ⁱ	4.07 ^a	55.58 ^a	(oP12) 62 : Pnma (D _{2h} ¹⁶)
	b = 4.21 ^a	b = 4.201 ^j	b = 4.591 ⁱ	4.0 ^{h, i}	102.65 (5) ^{h, i}	Z = 4
	c = 7.97 ^a	c = 7.962 ^j	c = 6.784 ⁱ	3.88 ^b	56.48 ^b 52.5 ^b	Mg1 4c (0.8567, 0.250, 0.0608) Mg2 4c 0.9657, 0.750, 0.6720) Si 4c (0.2500, 1/4, 0.080)
Hexagonal Ni ₂ In-type	a = 4.57 ^a	a = 4.537 ^j	a = 4.166 ^h	4.28 ^a	58.43 ^a	(hP6) 194: P63/mmc (D _{6h} ⁴)
	c = 5.79 ^a	c = 6.276 ^j	c = 5.287 ^h	4.0 ⁱ	163.83 (19) ^h	Z = 2
				4.0 ^j	49.05 ^j	Mg1 2d (2/3, 1/3, 1/4)
				3.99 ^b	56.07 ^b	Mg2 2a (0,0,0) Si 2c (2/3, 1/3, 3/4)
Cubic kubische Laves-Phase MgCu ₂ -type	a = 7.835 ^a			3.83 ^a	44.58 ^a	(C15/cF24) 227 :Fd3m (O _h ⁷)
						Z = 8
						Mg 16d (5/8, 5/8, 5/8) Si 8a (0, 0, 0)
Dihexagonal Laves Phase MgNi ₂ -type	a = 6.551 ^a			3.97 ^a	37.90 ^a	(C36/hP24) 194: P63/mmc (D _{6h} ⁴)
	c = 14.193 ^a					Z = 8
						Mg 4f (1/3, 2/3, z) with z = 0.125
						6g (1 2,0,0); 6h (1/6, 1/3, 1/4)
						Si 4e (0,0,z) with z = 0.094
						4f (1/3, 2/3, z) with z = 0.844
Hexagonal Laves Phase MgZn ₂ -type	a = 5.620 ^a			3.82 ^a	40.67 ^a	(C14/hP12) 194: P63/mmc (D _{6h} ⁴) Z = 4
	c = 9.368 ^a					Mg1 2a (0,0,0)
						Mg2 6h (x,2x, 1/4) with x = 0.8305
						Si 4f (1/3, 2/3, z) with z = 0.0629
						(C16/tI12) 140 :I4mcm (D _{4h} ⁸)
Tetragonal Khatyrkite Al ₂ Cu-type	a = 6.801 ^a			4.16 ^a	54.29 ^a	Z = 4
	c = 5.765 ^a					Mg 8h (x, y, 0) with x = 0.164
						y = 0.664
						Si 4a (0,0,1/4)

^a This work, ^b Ref. [5], ^c Ref. [4], ^d Ref. [26], ^e Ref. [27], ^f Ref. [28], ^g Ref. [29], ^h Refs. [3, 31], ⁱ Ref. [3], ^j Ref.[30]

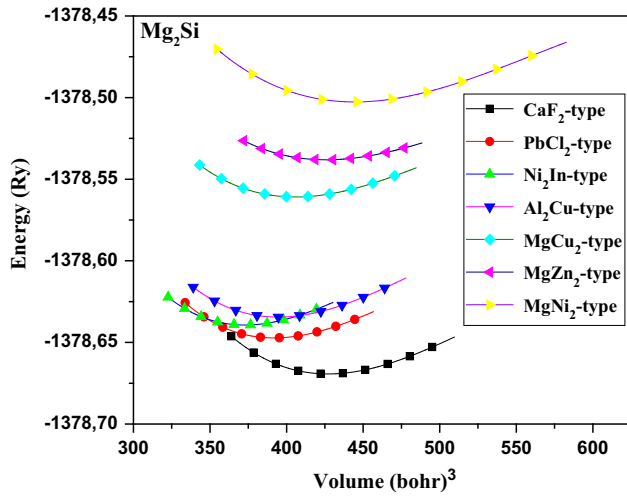


Fig. 1 Computed total energy versus unit-cell volume for Mg_2Si in different types of structures

[25] equation; hence the Gibbs free energy can be expressed as (per formula unit).

$$G(p) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B' - 1} \left[\left(1 + \frac{B'}{B_0} P \right)^{(B' - 1)/B'} - 1 \right] \quad (3)$$

At a given pressure, a stable structure is one for which enthalpy has its lowest value and the transition pressures are calculated at which the enthalpies for the phases are equal. The calculated transition pressures P_t are also given in Table 2. The relative stability of different phases of Mg_2Si can be deduced from the pressure dependence of the enthalpy. As shown in Fig. 2, the CaF_2 -type phase likes a reference, it is also found that all these phases are energetically stable at high pressure, the calculation suggests that there exists a phase transition: the first transformation from the cubic anti-fluorite CaF_2 -type structure to the orthorhombic anti-cotunnite PbCl_2 -type structure at 8.81 GPa, and the second transformation from the orthorhombic anti-cotunnite PbCl_2 -type structure to the hexagonal Ni_2In -type structure at 28.83 GPa. As shown in Table 2, the theoretical and experimental results are in very good agreement with each other. For the third phase

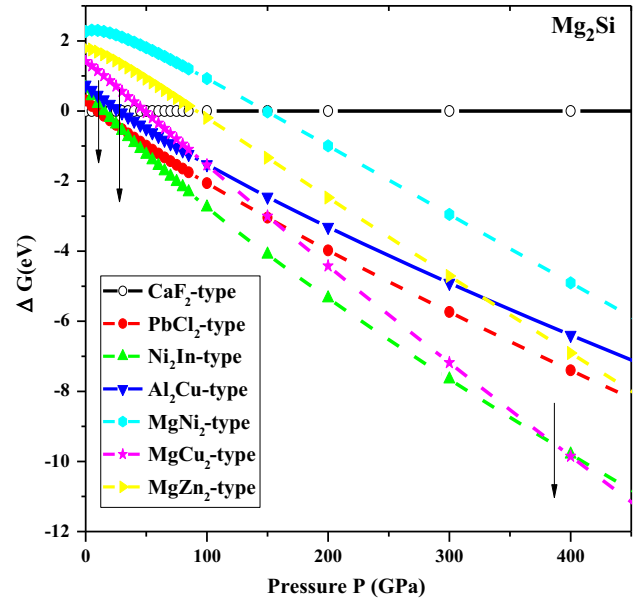


Fig. 2 The variation of the Gibbs free energies ΔG (eV) with pressure P (GPa) for Mg_2Si in the different type of structures. The reference Gibbs free energy is set for the cubic anti-fluorite CaF_2 -type

transition, we can see that the Gibbs free energy in the cubic Laves phase MgCu_2 -type structure becomes the lowest when the pressure increases up to above 385 GPa and hence it becomes the stable phase indicating the existence a transition from the hexagonal Ni_2In -type to cubic MgCu_2 -type structure. Our predicted results for this phase could not be compared because no other experimental and theoretical reports are available.

3.3. Electronic properties

The calculated electronic structure of the studied stable structures of Mg_2Si indicate, for CaF_2 -type structure, the existence of an indirect gap $E_{\Gamma-X}$ of 0.56 eV which is close to the experimental values of 0.66–0.78 eV [32–34]. The corresponding direct gap $E_{\Gamma-\Gamma}$ is found to be 2.48 eV comparable to the one of 2.27 eV determined under ambient conditions by Vazquez et al. [35] using electro reflectance (ER), with a no aqueous electrolyte. Comparing

Table 2 Transition pressures P_t (GPa) and Enthalpy H (eV) at $P = P_t$ for Mg_2Si -polytypes

Structure type of Mg_2Si	Present P_t (GPa)	Other calculation P_t (GPa)	Experiment P_t (GPa)	Enthalpy H (eV) at $P = P_t$
$\text{CaF}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2$	8.81	8.38 ^b 12.8 ^c	7.5–10.4 ^a 7.5 ^d	−18746.625
$\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$	28.83	19.6 ^c 28.84 ^b	21.3–37.8 ^a 21.3 ^d	−18740.676
$\text{Ni}_2\text{In} \rightarrow \text{MgCu}_2$	385	—	—	−18674.686

^a Ref. [3], ^b Ref. [5], ^c Ref. [30], ^d Ref. [31]

Table 3 Calculated electronic band gaps of Mg_2Si anti-fluorite CaF_2 -type structure in comparison with previous theoretical and experimental results (All in eV)

Band gap	This work TB-mBJ	Previous calculations	Experimental values
Indirect $E_{\Gamma-X}$	0.56	0.12 ^a LDA result	0.6 ^c
		0.118 ^b LDA result	0.77 ^d
		0.19 ^g LDA result	0.78 ⁱ
		0.21 ^d GGA result	
		0.65 ^e GW result	
Direct $E_{\Gamma-\Gamma}$	2.48	1.55 ^a LDA result	2.17 ^c
		1.75 ^h GGA result	2.27 ^f
		2.20 ^a GW result	

^a Ref. [7], ^b Ref. [26], ^c Ref. [32], ^d Ref. [33], ^e Ref. [38], ^f Ref. [35],

^g Ref. [36], ^h Ref. [37], ⁱ Ref. [34]

our present results to other available theoretical calculations, the band gaps $E_{\Gamma-X}$ and $E_{\Gamma-\Gamma}$ for this phase are largely corrected by (TB-mBJ) approximation. These results are summarized in Table 3 with available experimental data and other works. To elucidate the electronic structure, the density of states of Mg_2Si in each stable phase has been calculated. The total and partial densities of states are shown in Figs. 4(a)–4(d). The valence band maximum is located at the Γ point and the conduction band minimum at the X point with a multi-valley character, that is favorable for thermoelectric. Two sub-bands of the conduction band separated by small gap ($\Delta E < 0.38$ eV) created by Mg-3s and Si-3p states. In this case the electrons of both sub-bands take part in transport phenomena. The Fermi level E_F in Mg_2Si ant-fluorite CaF_2 -type semiconductor lies in the energy gap near the top of the valence band. The valence bands near the Fermi level are mainly derived from Si atom, while the conduction bands from Mg atoms. This can be understood by the fact that Mg atom is disposed to lose electrons and thus creates empty states for electron transport. The plots of orbital resolved density of states of Mg_2Si ant-fluorite CaF_2 -type are presented in Fig. 3(a) which indicates that the valence bands near the Fermi level are mainly derived by Si-3s and Si-3p states and a small portion of Mg-3s and Mg-2p states. The bottom of the conduction bands consists primarily of Mg-3s states. The conduction band is mainly dominated by Mg-3s, Mg-2p, Si-3s and Si-3p states. This figure shows that the valence electrons are mainly around the Si atoms, although there is an indication of a weak covalence between Mg and Si, and possess a small hybridization gap at the Fermi level which is due to the mixing of the conduction band with narrow s or p bands. This is a very important characteristic for a large thermoelectric power. For PbCl_2 -type, Ni_2In -type and MgCu_2 -type structures of Mg_2Si compound, electronic structure

calculations show that the valence-band exhibits a complex behavior. This is shown in Figs. 3(b)–3(d) where the high-energy valence band and the conduction band overlap each other and the band gap disappears of each structure type. Therefore, metallicity is well confirmed by the band structure. The same profile of the density of states is observed for all these structures. This energetic perspective reveals the structural change with high pressure. Analysis indicates that the metallization of Mg_2Si is due to the presence of Mg–Si bonds. The decrease of the Mg–Si bond length with pressure causes the energy band distortions in the process of containing the metallic states. These are shorter than the Mg–Si bond length in the CaF_2 -type at ambient conditions. This behavior is due to the fact that the semiconducting behavior is lost and metallic character predominates in the transition from semiconductor to metal.

3.4. Transport properties

In this section we present and analyze the results of the transport properties of each stable structure of Mg_2Si compound, on the quest to find stable phases with good thermoelectric properties. The positive Seebeck coefficient is related to p-type charge carrier, and the negative Seebeck coefficient represents the n-type charge carrier. At the vicinity of Fermi level, the Seebeck coefficient exhibit two pronounced peaks for n/p-types. From the result of Fig. 4(a) for CaF_2 -type structure, we have a value of thermopower $|S| = 200 \mu\text{V/K}$ at room temperature. The overall feature for this structure is in good agreement with the calculations performed by Murtaza et al. [39]. Indeed, this trend is observed experimentally in both p- and n-type by Akasaka et al. [40]. We conclude that the large Seebeck coefficient obtained in Ca_2F -type structure originates from the corrugated flat band provided mainly by the Si-p and Mg-s orbitals giving large effective mass. But small values of Seebeck coefficient $|S|$ typically a few $\mu\text{V/K}$ are observed in Figs. 4(b)–4(d) at room temperature in the vicinity of Fermi level, they are diminished from 9.14, 0.21 and 0.14 $\mu\text{V/K}$ respectively. The decreases of the Seebeck coefficient data in these structures also indicate a pronounced degree of metallicity of the stable phases of Mg_2Si under pressure. Here, the contribution from the electrons above the Fermi level is largely compensated by the contribution from the electrons below the Fermi level, leading to a small Seebeck coefficient. Electrical conductivity of the compound is also calculated and shown in Figs. 5(a)–5(d). We can see that the increase of the temperature leads to an increase in the mobility of the charge carriers for both p- and n-type systems and consequently an increase in the electrical conductivity. The lowest value of electrical conductivity in the Ca_2F -type structure has been

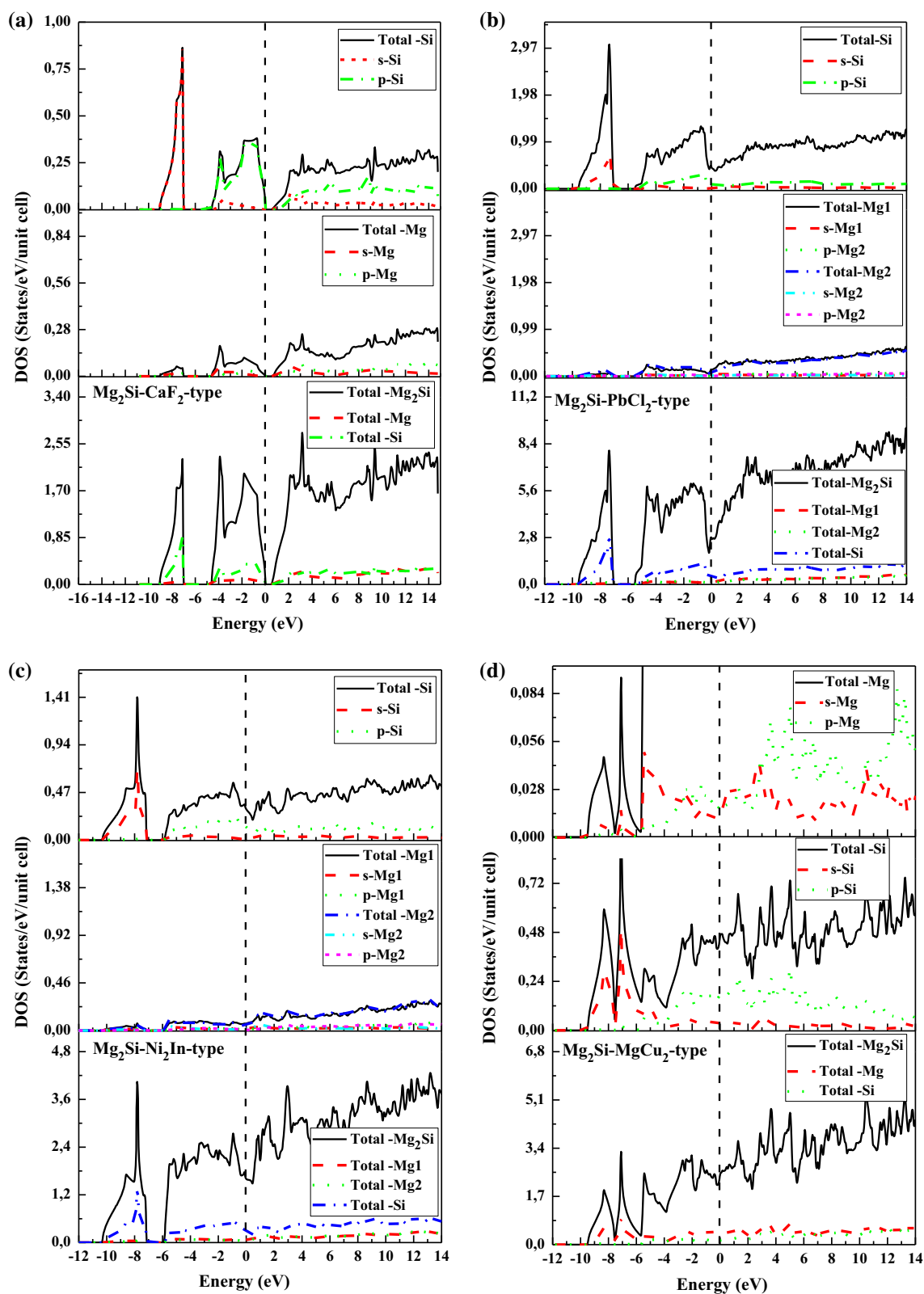


Fig. 3 Total and partial densities of states (DOS) for Mg_2Si in their stable structures (a) CaF_2 -type structure, (b) PbCl_2 -type structure, (c) Ni_2In -type structure and (d) MgCu_2 -type structure. The vertical dotted line at zero indicates the Fermi energy level

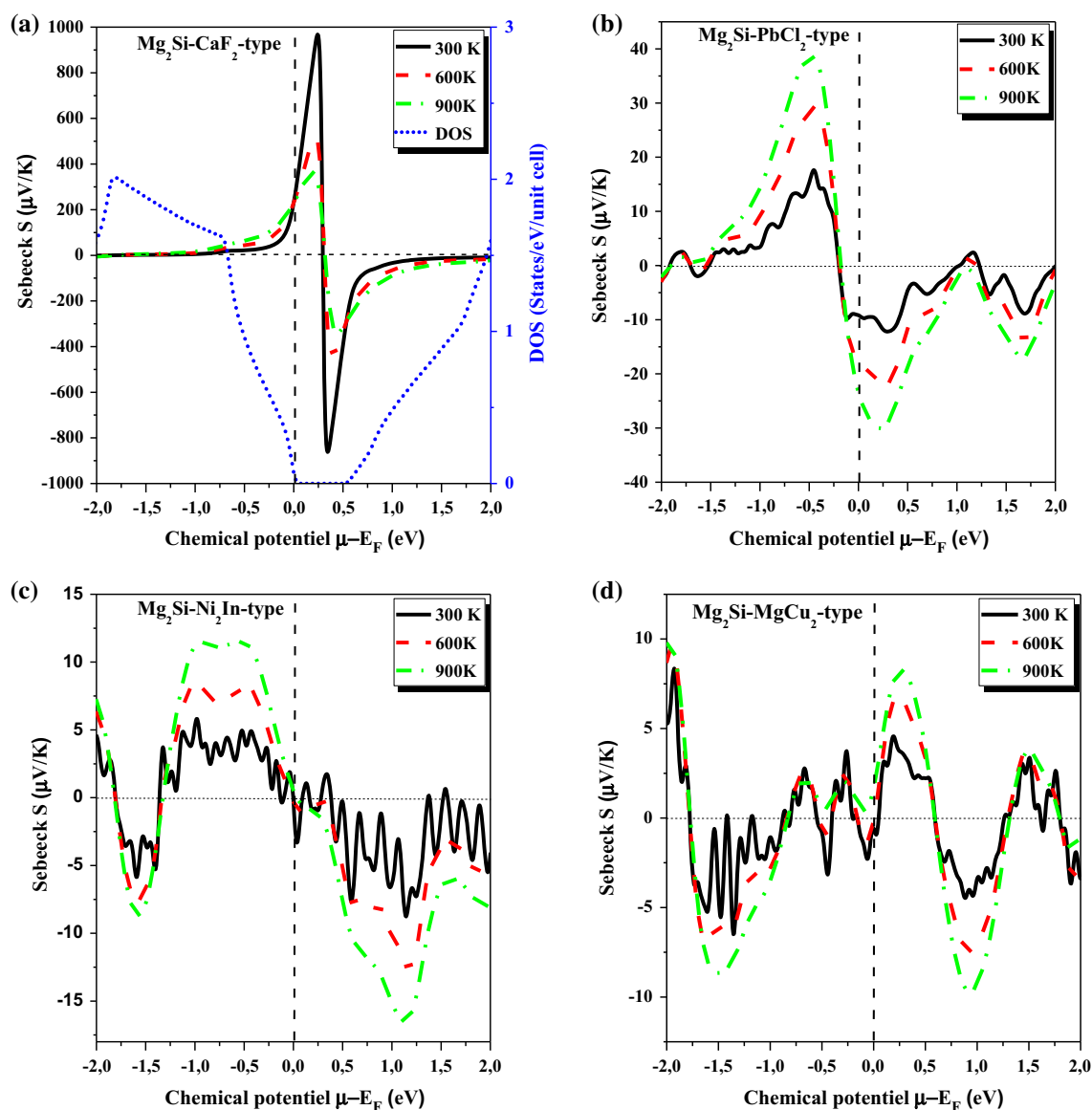


Fig. 4 Calculated Seebeck S ($\mu\text{V/K}$) as a function of the chemical potential (eV) at three constant temperatures (300, 600 and 900) K for Mg_2Si in their stable structures (a) CaF_2 -type structure, (b) PbCl_2 -type structure, (c) Ni_2In -type structure and (d) MgCu_2 -type structure

experimentally proved [2, 41]. The highest values of electrical conductivity in the PbCl_2 -type, Ni_2In -type and MgCu_2 -type structures correspond to metallic character which is confirmed by several experimental techniques [41]. Therefore, for good thermoelectric performance we need phases having high values of electrical conductivity. Heat is transferred in a material through electrons and lattice vibrations. Only electronic contributions for the thermal conductivity κ_e are considered in our results. In semiconductors, lattice vibrations are mostly responsible for the conduction of heat while in metals the freely moving valance electrons are not only transferring the electric current but also heat energy. The electronic thermal conductivity for each stable phase is presented in

Figs. 6(a)–6(d). The same behavior is observed for all structures which have a minimum thermal conductivity at the vicinity of Fermi level, this thermal conductivity increases as chemical potential is increased. As we need small values of thermal conductivity to achieve higher figure of merit ZT , it is clear from the Fig. 6(a), that the Ca_2F -type structure will give good thermoelectric response, as in this value of thermal conductivities is minimum. Further, in Figs. 6(b)–6(d) we see that the thermal conductivity increases with temperature for PbCl_2 -type, Ni_2In -type and MgCu_2 -type structures because increasing temperature, free electrons gain energy and result in more transfer of heat. Thus, Mg_2Si with current structures are detrimental for the thermoelectric

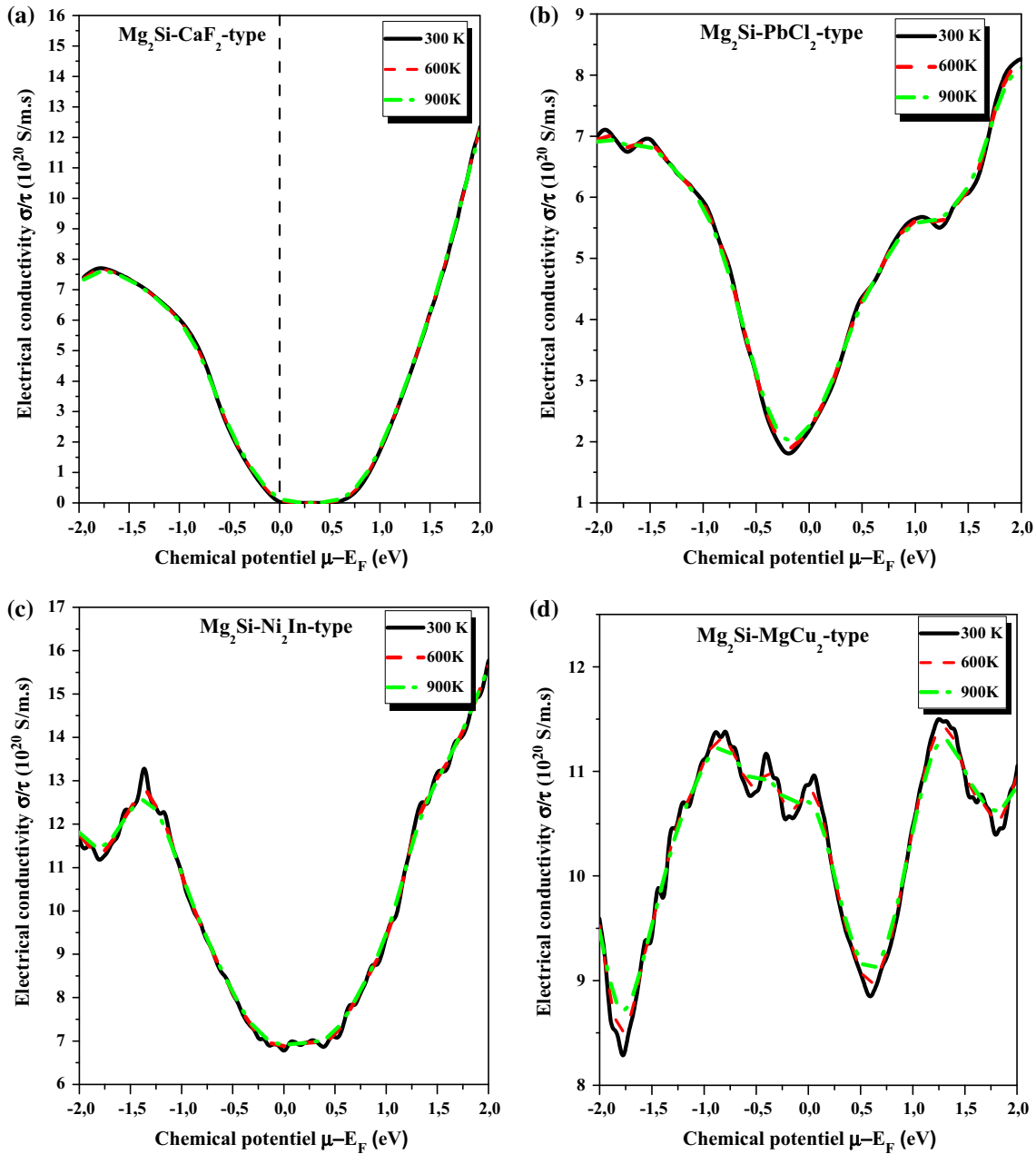


Fig. 5 Calculated *electrical conductivity* σ/τ (10^{20} S/m.s) as a function of the chemical potential (eV) at three constant temperatures (300, 600 and 900) K for Mg_2Si in their stable structures (a) CaF_2 -

type structure, (b) PbCl_2 -type structure, (c) Ni_2In -type structure and (d) MgCu_2 -type structure

performance. The efficiency of a thermoelectric generator can be measured by its figure of merit ZT , which is large for high Seebeck coefficient, high electrical conductivity and low thermal conductivity. Fig. 7(a) depicts the dimensionless figure of merit ZT of CaF_2 -type structure, ZT is reasonably large up slowly to a maximum about 0.75, then it decreases abruptly and becomes zero simultaneously with the Seebeck coefficient S sign changes from positive to negative. We find that there is good agreement

between our results and experimental data [42–44]. The figure of merit ZT for Mg_2Si compound with PbCl_2 -type, Ni_2In -type and MgCu_2 -type structures are illustrated in Figs. 7(b)–7(d), we see that at room temperature the values ZT are fairly low about 0.003, 5.10^{-4} and 6.10^{-5} respectively, at the vicinity of Fermi level. This is why metals have small Seebeck coefficients which is due to the fact that, the Fermi level is deep inside the band, and electron distributions above and below E_F are nearly symmetric,

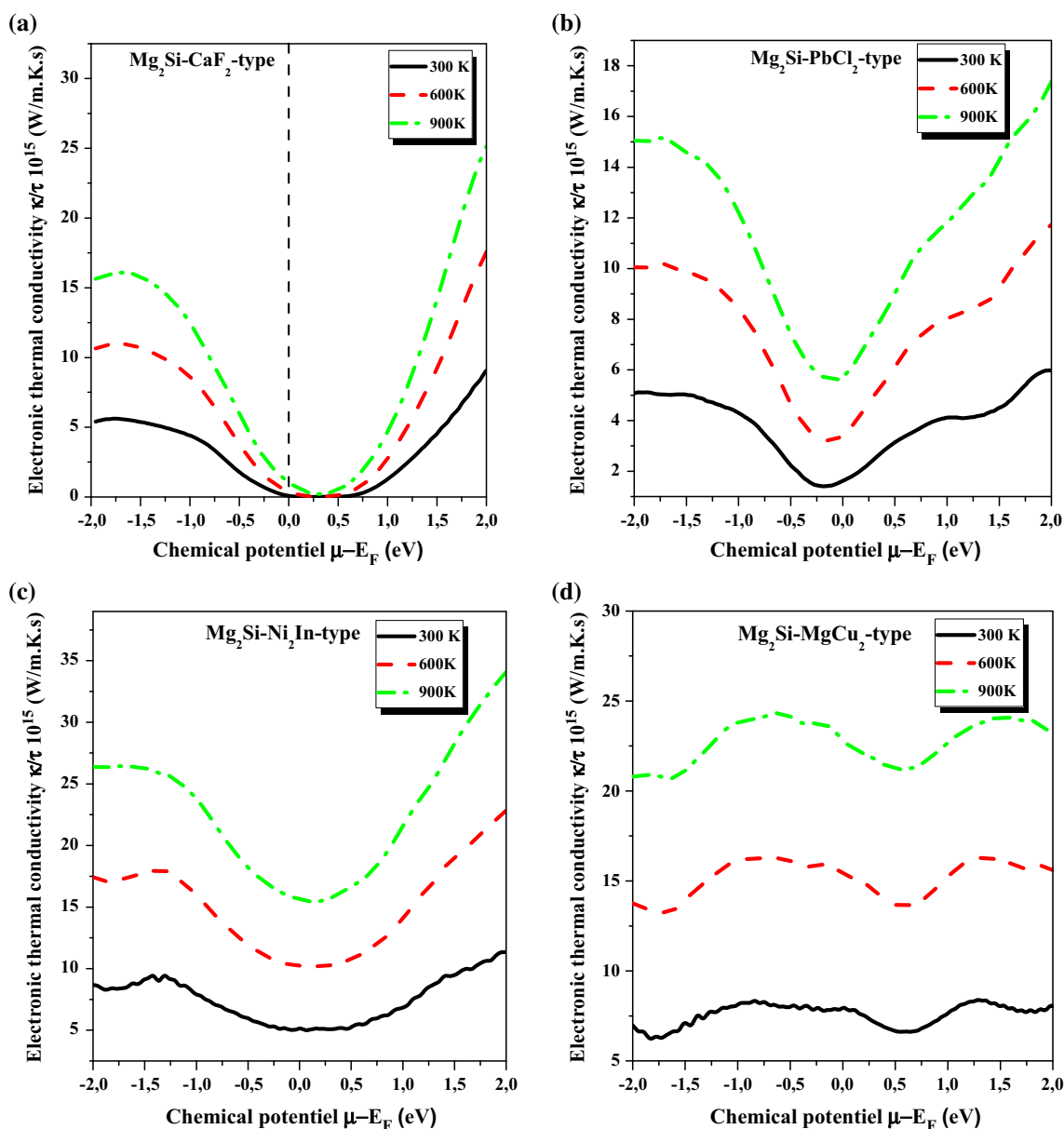


Fig. 6 Calculated electronic thermal conductivity $\kappa/\tau \cdot 10^{15} (\text{W/m.K.s})$ as a function of the chemical potential (eV) at three constant temperatures (300, 600 and 900) K for Mg_2Si in their stable structures

(a) CaF_2 -type structure, (b) PbCl_2 -type structure, (c) Ni_2In -type structure and (d) MgCu_2 -type structure

canceling out the heat they carry with them. Figs. 8(a)–8(d) display the variation of the thermoelectric studied parameters with temperature of these structures at the vicinity of Fermi level. For CaF_2 -type structure [see Fig. 8(a)], we observe that the figure of merit ZT value is achieved to 0.75 at room temperature, when compared to with that in PbCl_2 -type, Ni_2In -type and MgCu_2 -type structures that determine some of the properties of metals [see Figs. 8(b)–8(d)], which achieves very low values of ZT figure of merit. It is obvious that the thermoelectric performance for Mg_2Si compound is very sensitive to the

structural changes induced in the system. Consequently, Mg_2Si with CaF_2 -type structure would be attractive for special thermoelectric applications.

4. Conclusion

Using a highly accurate ab initio FP-LAPW technique within the generalized gradient approximation developed by Perdew–Burke–Ernzerhor for solids (GGA-PBEsol), we

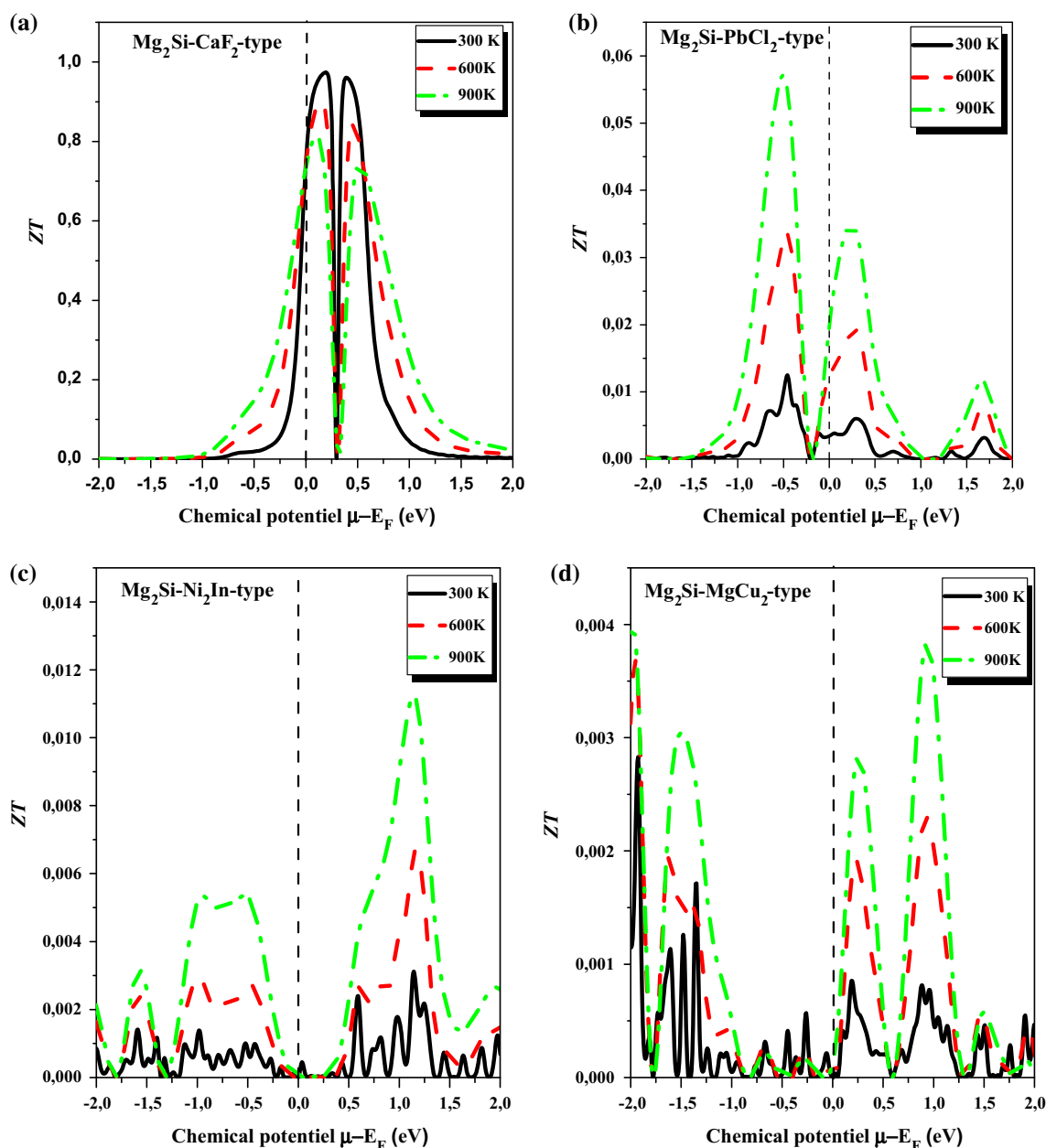


Fig. 7 Calculated Figure of merit (ZT) as a function of the chemical potential at three constant temperatures (300, 600 and 900) K for Mg_2Si in their stable structures (a) CaF_2 -types structure, (b) PbCl_2 -type structure, (c) Ni_2In -type structure, and (d) MgCu_2 -type structure

calculated structural parameters of Mg_2Si as the lattice parameters, the bulk modulus B and their pressure derivative B' , to analyze the relative stability and phase transitions under pressure by mean Gibbs equation for examining a few high-pressure structures and comparing their enthalpies. Our key result is that Mg_2Si will transform from cubic anti-fluorite CaF_2 -type to the orthorhombic anti-cotunnite PbCl_2 -type structure at 8.38 GPa, and from orthorhombic to the hexagonal Ni_2In -type structure at 28.84 GPa. A good agreement between the previous experimental data and calculated results has been found.

The phase cubic (C15) Laves phase MgCu_2 -type predicts stable after the Ni_2In -type phase at a pressure near 385 GPa, so far and has not been observed in other ab initio work and experimental data by ensuring that no other new phase appears first. For the electronic properties calculations, the exchange and correlation effects are treated by the Tran–Blaha modified Becke–Johnson (TB-mBJ) potential to prevent the underestimation of the energy gap. We predict a semiconductor band-gap for the anti-fluorite CaF_2 -type phase reconciling the scattered values reported in experiments and we have confirmed the Mg_2Si

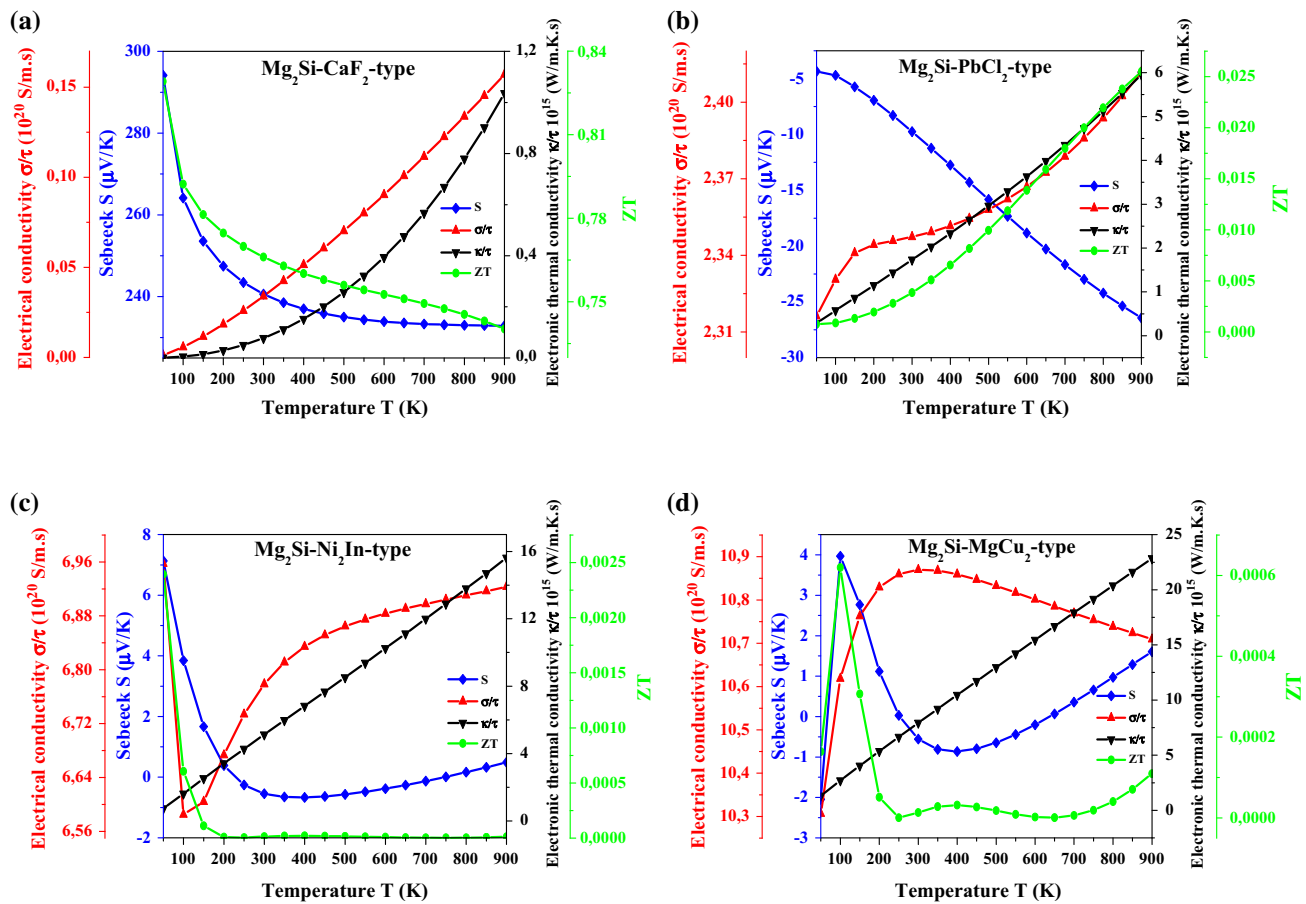


Fig. 8 Calculated Seebeck coefficients S ($\mu\text{V/K}$), electrical conductivity σ/τ (10^{20} S/m.s) and electronic thermal conductivity κ/τ (10^{15} W/m.K.s) and figure of merit ZT as a function of temperature

T (K) at $\mu = E_F$ for Mg_2Si in their stable structures (a) CaF_2 -type structure, (b) PbCl_2 -type structure, (c) Ni_2In -type structure and (d) MgCu_2 -type structure

underwent a pressure-induced semiconductor–metal phase through electronic structure in each stable phase. Therefore, the transport property calculations in each stable phase under pressure can enable us to predict that cubic anti-fluorite CaF_2 -type structure is potentially even better thermoelectric because of a very high figure of merit. We hope that our theoretical results could be useful for further experimental investigations.

References

- [1] E N Nikitin, V G Bazanov and V I Tarasov *Sov. Phys. Solid State* **3** 2648 (1962)
- [2] M I Fedorov *J. Thermoelectr.* **2** 51 (2009)
- [3] J Hao et al. *Solid State Commun.* **149** 689 (2009)
- [4] F Kalarasse and B Bennecer *J. Phys.Chem. Solids* **69** 1775 (2008)
- [5] F Yu, J X Sun, W Yang, R G Tian, and G F Ji *Solid State Commun.* **150** 620 (2010)
- [6] N F Hinsche, I Mertig and P Zahn *J. Phys. Condens. Matter.* **24** 275501 (2012)
- [7] B Arnaud and M Alouani *Phys. Rev. B* **64** 033202 (2001)
- [8] J E Mahan, A Vantomme, G Langouche and J P Becker *Phys. Rev. B* **54** 16965 (1996)
- [9] K Kondoh, H Oginuma, A Kimura, S Matsukawa and T Aizawa *Mater. Trans.* **44** 981 (2003)
- [10] M W Heller and G C Damielson *J. Phys. Chem. Solid* **23** 601 (1962)
- [11] V K Zaitsev, M I Fedorov, E A Gurieva, I S Eremin, P P Konstantinov, Yu A Samunin, and M V Vedernikov *Phys. Rev. B* **74** 045207 (2006)
- [12] H Balout, P Boulet and M C Record *J. Electron. Mater.* **42** 3458 (2013)
- [13] G T Alekseeva, V K Zaitsev, A V Petrov, V I Tarasov and M I Fedorov *Sov. Phys. Solid State* **23** 1685 (1981)
- [14] W Luo, M Yang, F Chen, et al. *Mater. Sci. Eng. B* **157** 96 (2009)
- [15] G K H Madsen and D J Singh *Comput. Phys. Commun.* **175** 67 (2006)
- [16] J B Friauf *J. Am. Chem. Soc.* **49** 3107 (1927)
- [17] J B Friauf *Phys. Rev.* **29** 34 (1927)
- [18] P Hohemberg and W Kohn *Phys. Rev. B* **136** 864 (1964)
- [19] W Kohn and L J Sham *Phys. Rev. A* **140** 1133 (1965)
- [20] K M Wong, S M Alay-e-Abbas, Y Fang, A Shaikat and Y Lei *J. Appl. Phys.* **114** 034901 (2013)

- [21] K M Wong, S M Alay-e-Abbas, A Shaukat, Y Fang and Y Lei *J. Appl. Phys.* **113** 014304 (2013)
- [22] J P Perdew, A Ruzsinszky, G I Csonka, O A Vydrov, G E Scuseria, L A Constantin, X Zhou, and K Burke *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406 (2008)
- [23] H J Monkhorst and J D Pack *Phys. Rev. B* **13** 5188 (1976)
- [24] F Tran and P Blaha *Phys. Rev. Lett.* **102** 226401 (2009)
- [25] F D Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **30** 5390 (1944).
- [26] J L Corkill and M L Cohen *Phys. Rev. B* **48** 17138 (1993)
- [27] J I Tani and H Kido *Comput. Mater. Sci.* **42** 531 (2008)
- [28] E Anastassakis, J P Hawranek, *Phys. Rev. B* **5** 4003 (1972)
- [29] J Zhang, Z Fan, Y Q Wang and B L Zhou *Mater. Sci. Eng. A* **281** 104 (2000)
- [30] J H Hao, Z G Guo and Q H Jin *Solid State Commun.* **150** 2299 (2010)
- [31] J Hao *Studies on the characteristics and structure transformation of magnesium silicide under high pressure* (China: University of Jilin) (2008).
- [32] U Winkler *Helv. Physica. Acta.* **28** 633 (1955)
- [33] P Koenig, D W Lynch and G C Danielson *J. Phys. Chem. Solids* **20** 122 (1961)
- [34] W J Scouler *Phys. Rev.* **178** 1353 (1969)
- [35] F Vazquez, R Forman and M Cardona *Phys. Rev.* **176** 905 (1968)
- [36] O Benhelal, A Chahed, S Laksari, B Abbar, B Bouhafs and H Aourag *Phys. Status Solidi b* **242** 2022 (2005)
- [37] [37] P Boulet, M J Verstraete, J P Crocombette, M Briki and M C Record *Comput Mater. Sci.* **50** 847 (2011)
- [38] R G Morris and R D Redin, G C Danielson *Phys. Rev.* **109** 1909 (1958)
- [39] G Murtaza, A Sajid, M Rizwan, Y Takagiwa, H Khachai, M Jibran, R Khenata and S B Omran *Mater. Sci. Semicond. Process.* **40** 429 (2015)
- [40] M Akasaka, T Iida, A Matsumoto, K Yamanaka, Y Takanashi, T Imai and N Hamada *J. Appl. Phys.* **104** 013703 (2008)
- [41] W Ren, Y Han, C Liu, N Su, Y Li, B Ma, Y Ma and C Gao *Solid State Commun.* **152** 440 (2012)
- [42] H Balout, P Boulet and M C Record, *J. Solid State Chem.* **175** 225 (2015)
- [43] J Bourgeois, J Tobola, B Wiendlocha, L Chaput, P Zwolenski, D Berthebaud, F Gascion, Q Recour and H Scherrer *Funct. Mater. Lett.* **6** 1340005 (2013)
- [44] J Tani and H Kido *Intermetallics* **15** 1202 (2007)

**« Etude ab-initio des propriétés physique des matériaux thermoélectrique du type
(Mg₂Si-Mg₂Sn) »**

Résumé :

L'intérêt de la thermoélectricité est de fournir une conversion directe chaleur-électricité, sans appoint auxiliaire (mécanique, électrique, chimique...). Toutefois le rendement actuel des dispositifs thermoélectricité reste encore trop faible (inférieur à 10%), ce qui restreint pour l'instant leur utilisation à des applications où fiabilité et durabilité sont plus importantes que cout et rendement. Tous les efforts actuels en matière de thermoélectricité sont donc concentrés sur l'amélioration des performances de ces dispositifs dans leur ensemble en particulier, celles des matériaux thermoélectriques qui constituent le cœur de ces dispositifs. Le but de ce travail est d'étudier la structure électronique et les propriétés structurales, thermoélectrique de Mg₂Si-Mg₂Sn. Nous allons utiliser la méthode ab-initio FP-LAPW (méthode des ondes planes augmentées) basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Tout cela est effectué avec les deux codes Wien2k et BoltzTrap.

Mots clés FP-LAPW;DFT; Thermoélectriques, Mg₂Si, Mg₂Sn, BoltzTrap, Wien2k TB-mbj,

**« Ab-initio study of physical properties of thermoelectric materials type
(Mg₂Si-Mg₂Sn) »**

Abstract :

The interest of thermoelectricity is to provide a direct heat-electricity conversion, without auxiliary (mechanical, electrical, chemical ...). However, the current performance of thermoelectric devices is still too low (less than 10%), which for the moment restricts their use to applications where reliability and durability are more important than cost and efficiency. All current efforts to thermoelectricity therefore focused on improving the performance of these devices as a whole and in particular those of thermoelectric materials that form the heart of these devices. The aim of this work is to study the structural, electronic, and thermoelectric properties of Mg₂Si-Mg₂Sn compounds. Using ab-initio full-potential linearized augmented plane wave FP-LAPW within the framework of density functional theory (DFT). All calculations were performed with WIEN2k and BoltzTrap codes.

Key words: FP LAPW; DFT; thermoelectric; Mg₂Si; Mg₂Sn, BoltzTrap, Wien2k; TB-mbj

**« دراسة حسابية للخصائص الفيزيائية لنوع المواد الحرارية
(Mg₂Si-Mg₂Sn) »**

المخلص :

الفائدة من الكهروحرارية هي توفير التحويل الحراري المباشر إلى كهرباء، دون مساعدة (ميكانيكية، كهربائية، كيميائية،). إلا أن الأداء الحالي للأجهزة الحرارية لا تزال منخفضة جدا (أقل من 10٪)، الذي يقيد لحظة استخدامها في التطبيقات حيث الموثوقية والمتانة هي أكثر أهمية من التكلفة والكفاءة. وركزت جميع الجهود المبذولة حاليا للكهروحرارية على تحسين أداء هذه الأجهزة ككل، وعلى وجه الخصوص تلك المواد الحرارية التي تشكل قلب هذه الأجهزة. والغرض من هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية و الكهروحرارية لمادة Mg₂Si -Mg₂Sn باستعمال الحسابات المبادئ الأولى بطريقة الموجة المنبسطة المعززة ذات الاستمرارية الخطية FP-LAPW وبالاعتماد على نظرية وظيفية الكثافة ويتم كل هذا مع كل من برنامج wien2k و BoltzTrap

الكلمات المفتاحية FP-LAPW;DFT; الكهروحرارية, Mg₂Si, Mg₂Sn, BoltzTrap, Wien2k TB-mbj