

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun - Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par
BOUZIANE SOUAAD
Pour obtenir le diplôme de
Master

Filière Physique
Spécialité : Physique des matériaux
Thème :

**Etude des propriétés structurales
électroniques et thermoélectrique de
l'alliage full-Heusler Fe_2V**

Soutenu le :20 ../09../2021....

Devant le jury :

Mr Snouci Djmel
Mr Madani Hassen
Mr LARABI Abdelkrim

Docteur
Professeur
Docteur

Président
Examineur
Encadrant

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2020/2021



DEDICACE



Je dédie ce travail à :

❖ *À mes chers parents :*

Mes très chers parents, vraiment aucune dédicace ne saurait exprimer mon attachement, mon amour et mon affection, je leur offre ce modeste travail en témoignage de tous les sacrifices et l'immense tendresse dont ils ont toujours su me combler.

C'est grâce à ALLAH puis à toi que je suis devenue ce que je suis aujourd'hui. J'espère ne jamais te décevoir, ni trahir ta confiance .

❖ *A mes sœur : Kheira,khadidja ,karima,Douaa*

Toujours présents pour m'écouter et me soutenir dans les moments difficiles mais aussi pour partager avec moi les moments les plus heureux. Vous avez cru en moi et m'avez tout donnée

Je vous aime et vous dois une grande partie de ma réussite. Infiniment merci.

❖ *A mes amis : kheira,Nadjet,souhila, Nadia,Fatiha*

❖ *Je dédie ce travail à mes encadreur **Mr Larabi Abd El Karim** .*

❖ *Toutes les personnes chères sa mon cœur que je n'ai pas cité et qui se reconnaîtront.*

Remerciements

Je remercie ALLAH le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terminer ce présent travail.

Je remercie très sincèrement mon encadreur Dr. Abdelkarim Larabi d'avoir dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires.

Je remercie les membres de jury :Pr Madani Hassene, Snouci Djmel Addine que j'ai le grand honneur de m'accepter l'évaluation de ce travail. Leurs savoirs scientifiques de qualité, leur gentillesse, et disponibilité et leur patience.

Table des matières

Liste des figures	4
Liste des tableaux	6
Introduction générale.....	7
Chapitre I : Généralités sur les alliages d'Heusler et les propriétés thermoélectriques.....	9
I.1. Les alliages d'Heusler	10
I.1.1. Introduction.....	10
I.1.2. Les différents types Alliages d'Heusler :.....	11
I.1.3. Alliages Heusler inverses.....	12
I.1.4. Alliages Heusler quaternaires	12
I.1.5. Alliages Half-Heusler	12
I.1.6. Alliages Full-Heusler	13
I.2. Propriétés structurelles.....	13
I.2.1. La structure cristalline des alliages de Heusler	13
I.2.2. Structure cristalline des alliages Half-Heusler.....	14
I.2.3. Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler	15
I.2.4.a. Structure de type L21	16
I.2.5.b. Structure de type B2 (CsCl)	16
I.2.6. Structure cristalline des alliages full-Heuslers	17
I.2.7. Différents types de désordre dans la structure des Full-Heusler	18
I.2.7.a. Structure B2 de type (CsCl)	18
I.2.7.b. Structure B32a (NaTi).....	19
I.2.7.c. Structure type DO3 (BiF3)	19
I.2.7.d. Structure de type A2 (W)	20
I.2.7.e. Structure X (Hg ₂ CuTi).....	20
I.3. Les propriétés magnétiques :.....	21
I.3.1. Rappel de magnétisme :.....	21
I.3.2 Les différents formes magnétiques	22
I.3.2.1. Diamagnétiques	22
I.3.2.2. Paramagnétiques	22
I.3.2.3. Les ferromagnétiques.....	23
I.3.2.4. Les antiferromagnétiques	24
I.3.2.5. Les ferrimagnétiques.....	24

Sommaire

I.3.3. Règle de Slater Pauling.....	25
I.4. Propriétés thermoélectriques.....	26
I.4.1. Introduction.....	26
I.4.2. L'équation de transport de Boltzmann.....	27
I.4.3. Les effets thermoélectriques	28
I.4.3.1. L'effet Seebeck	28
I.4.3.2. L'effet Peltier	29
I.4.3.3. L'effet Thomson.....	29
I.5. Performances et interdépendance des grandeurs.....	30
I.5.1 La conductivité électrique « σ ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$) ».....	30
I.5.2 Conductivité thermique « λ (W/m. K) ».....	30
I.5.3. Mobilité électronique.....	30
I.5.4. Effet Hall	31
I.5.5. Facteur de mérite	32
I.5.6. Le Rendement de conversion.....	33
I.6. Les modules thermoélectriques.....	34
I.6.1 Le choix des matériaux thermoélectriques	35
I.6.1.a. Les matériaux conventionnels	35
I.6.1.b. Le concept PGEC « Phonon Glass - Electron Crystal ».....	37
I.7. Applications des modules thermoélectriques.....	38
I.7.1. Refroidissement	38
I.7.2. Générateur de Puissance	39
I.7.3. Les applications futures	40
Référence	42
Chapitre II méthode de calcul.	47
II.1 Introduction :.....	48
II.2 Résolution de l'équation de Schrödinger :.....	48
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :.....	50
II.4 Approximation de Hartree	51
II.5 L'approximation de Hartree-Fock :.....	52
Les théorèmes de Hohenberg et Kohn:	54
Théorème 01 :.....	54
Théorème 02 :.....	54

Sommaire

II.6 L'équation de Kohn-sham :	54
II.7 La fonctionnelle d'échange-corrélation :	57
Approximation de la densité locale (LDA) :	57
Approximation du gradient généralisé (GGA)	58
II.8 Code Wien2k :	62
II.9 Conclusion :	65
Bibliographie :	66
Chapitre III résultats et discussion.	69
III.1 Introduction	70
III.2 Détails de calculs :	70
III.3 La structure cristalline des alliages d Heusler :	70
III.4 Les propriétés structurales :	71
III.5 Structure de bandes	73
III.6 L'application du modèle Hubbard sur Fe ₂ VAL	74
III.7 Densité d'états totale et projetées-décomposées.	75
III.8 Propriétés thermoélectriques	77
References	81
Conclusion Générale	84

Liste des figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux d'Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs. [4].	10
Figure I.2:	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [5].	11
Figure I.3	Structure cristalline des alliages Half-Heusler [36].	15
Figure I.4	Structure demi-Heusler : le désordre de type L21 [39].	16
Figure I.5	Structure demi-Heusler : le désordre de type B2 [39].	17
Figure I.6	Structure cristalline des alliages Full-Heusler [36].	17
Figure I.7	Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type B2 de type (CsCl)[37].	19
Figure I.8	Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type B32a (NaTi) [46].	19
Figure I.9	Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type DO3 [46].	20
Figure I.10	Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type tungstène (A2) [46].	20
Figure I.11	Structure de l'alliage Heusler inverse (Hg ₂ CuTi).	21
Figure I.12	Paramagnétiques des atomes libres	23
Figure I.13	Ferromagnétisme	23
Figure I.14	Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins - (b) M(H); (c) $\chi \sim 1$ (T)	24
Figure I.15	Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de $1/\chi$, (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée	25
Figure I.16	Moment magnétique total M_t du spin des composés Heusler en fonction du nombre des électrons de valence Z_t [59]	26
Figure I.17	Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.	28
Figure I.18	Variation schématique des propriétés de transport des solides en fonction de la concentration de porteurs de charge à température ambiante [67].	33
Figure I.19	Représentation schématique d'un module thermoélectrique.	35
Figure I.20	Evolution du facteur de mérite de différents matériaux conventionnels en fonction de la température [71].	37
Figure I.21	(a) siège automobile, (b) réfrigérateur portable.	39
Figure I.22	Biolite Camp stove.	39
Figure I.23	Dispositif Biolite.	40
Figure I.24	Montre Seiko thermique utilisant la différence entre la température ambiante et celle du corps humain.	40
Figure II.1	Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer	50
Figure. II.2	Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des	57

	équations de Kohn- Sham [12].	
Figure II. 3	Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»[25]	59
Figure III.4	L'organigramme des programmes du code Wien2k	64
Figure III.1	la structure cristalline du composé Fe ₂ VAl.	71
Figure III.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) de l'alliage Fe ₂ VAl.	72
Figure III.3	Structure de bandes du composé Fe ₂ VAl	73
Figure III.4	La structure de bandes de composé Fe ₂ VAl suivant un chemin fermi XLGX.	74
Figure III.5	La structure de bandes de composé Fe ₂ VAl suivant un chemin fermi XLGX en ajoutant l'énergie d'Hubbard U=4eV sur l'atome V uniquement.	75
Figure III 6	Densité d'états totale et projetées-décomposées, (Couleur noir) DOS totale, (couleur rouge) les états s, (couleur vert) les états p, (couleur bleu) les états d.	76
Figure III 7	Evolution du coefficient de Seebeck en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température du compose Fe ₂ VAl avec l'inclusion de l'énergie Hubbard U=4eV.	78
Figure III 8	Evolution de la conductivité électrique en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température du compose Fe ₂ VAl avec l'inclusion de l'énergie Hubbard U=4eV.	79
Figure III 9	Evolution de la conductivité thermique en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température du compose Fe ₂ VAl avec l'inclusion de l'énergie Hubbard U=4eV .	79
Figure III 10	Evolution du facteur de puissance en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température du compose Fe ₂ VAl avec l'inclusion de l'énergie Hubbard U=4eV.	80
Figure III 11	Evolution du facteur de mérite ZT en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température du compose Fe ₂ VAl avec l'inclusion de l'énergie Hubbard U=4eV.	80

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Tableau I.1	Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi- Heusler C1b [37].	15
Tableau I.2	Occupation des sites, les formules générales, les différentes structures des ordres atomiques et l'espace groupe des Half-Heusler [38].	16
Tableau I.3	Différentes structures des alliages full-Heuslers [45].	18
Tableau III.1	La constante de réseau d'équilibre a_0 , volume V_0 , l'énergie E_0 , le module structure B du composé full Heusler Fe ₂ VAl	72
Tableau III. 2	Bande interdite indirecte (E_g), coefficient Seebeck (S), la résistivité électrique (σ/τ), la conductivité thermique (κ/τ) et ZT pour une valeur maximale de PF à 300 K du composé Fe ₂ VAl.	78

Introduction générale

Les composés Heulser sont des alliages intéressants qui exhibent des bonnes propriétés thermoélectriques. Ils sont divisés en deux types différents selon la composition chimique. La formule chimique X_2YZ désigne les alliages full-Heusler (FH) et la formule XYZ désigne les alliages half-Heusler (HH), où X représente un métal de transition, Y un métal noble et Z un élément de terre rare. Les deux types d'alliages ont une structure cristalline cubique à faces centrées et sont connus pour leur stabilité thermique et mécanique [48].

Fe_2VAL est un composé intermétallique de type full-Heusler qui a été largement étudié en tant qu'un bon matériau thermoélectrique en raison de ses propriétés écologiques et de la disponibilité en abondance de Fe, V et Al [161-164]. Les alliages Fe_2Val ont un facteur de puissance très élevé comparable à quelques meilleurs matériaux thermoélectriques, par ex. le Bi_2Te_3 . Cependant, leur conductivité thermique qui est 10 fois supérieure à celle du Bi_2Te_3 , se traduit par un faible facteur de mérite thermoélectrique (ZT) [54, 165]. La conductivité thermique élevée de Fe_2VAL est dominée par les phonons et offre une grande possibilité d'améliorer le facteur ZT. Dans cet optique, plusieurs études théoriques et expérimentales qui visent à minimiser la conductivité thermique (k) et augmenter le coefficient Seebeck (S) et la conductivité électrique (σ) ont été menées au cours de ces deux dernières décennies [162, 163, 166-168].

Les chercheurs trouvent des moyens très innovants d'améliorer les performances thermoélectriques. L'étude expérimentale de plusieurs matériaux complexes peut être une tâche très difficile et coûteuse sans résultats garantis. Par conséquent, avoir les moyens théoriques d'étudier différents matériaux thermoélectriques et des idées d'optimisation devient de plus en plus important. L'approche théorique peut être divisée en deux étapes. L'un calcule les propriétés thermoélectriques électroniques, tandis que l'autre estime la conductivité thermique du réseau. Dans les deux cas, les données d'entrée initiales sont obtenues via des calculs de premiers principes.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur une étude prédictive des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de l'alliage de type full-Heusler

Cette recherche s'articule autour de trois chapitres.

Introduction générale

Le premier chapitre présente des généralités sur les alliages Heusler et leurs propriétés et plus particulièrement les composées full-Heusler qui ont connu une grande attention dans le domaine thermoélectrique. Une présentation générale de la thermoélectricité est décrite dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la DFT (Density Functional Theory), les équations de Kohn et Sham, les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation et les mérites respectifs des méthodes LAPW, et APW+Lo.

Le troisième chapitre est consacré à étudier les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée.....) et les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) ainsi que les propriétés magnétiques et enfin les propriétés thermoélectriques des alliages de full-Heusler Fe_2VAI .

**Chapitre I : Généralités sur les alliages
d'Heusler et les propriétés thermoélectriques**

I.1. Les alliages d'Heusler

I.1.1. Introduction

Les alliages de Heusler ont suscité un intérêt scientifique renouvelé parce qu'ils étaient censés être de nouveaux candidats pour des applications futures. Les composés Intermetalliques Heusler sont des composés ferromagnétiques ternaires de formule générale (X_2YZ), découverts pour la première fois il y a un siècle par l'ingénieur allemande Friedrich Heusler à 1903, étudiant l'alliage (Cu_2MnSb), il le trouve qu'il se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes car ils présentent une aimantation non nulle en les combinant [1, 2].

C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement le (Mn) qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages [3]. Il est intéressant de relever que le (Mn) pur présente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages d'Heusler. Ce sont des matériaux semi-conducteurs ou métalliques ternaires avec un mélange 1 : 1 : 1 (également connu sous

X_2YZ Heusler compounds

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

Figure I.25: Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux d'Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs. [4].

le nom Half-Heusler) ou d'un mélange 2 : 1 : 1 stoechiométrie connue sous le nom du " Full-Heusler". La Figure.I.1 représente une vue d'ensemble des combinaisons possibles d'éléments formant ces matériaux.

I.1.2. Les différents types Alliages d'Heusler :

Dans la littérature, il existe plusieurs types d'alliages Heusler tels que la figure I.2 représente ces différents types d'alliages :

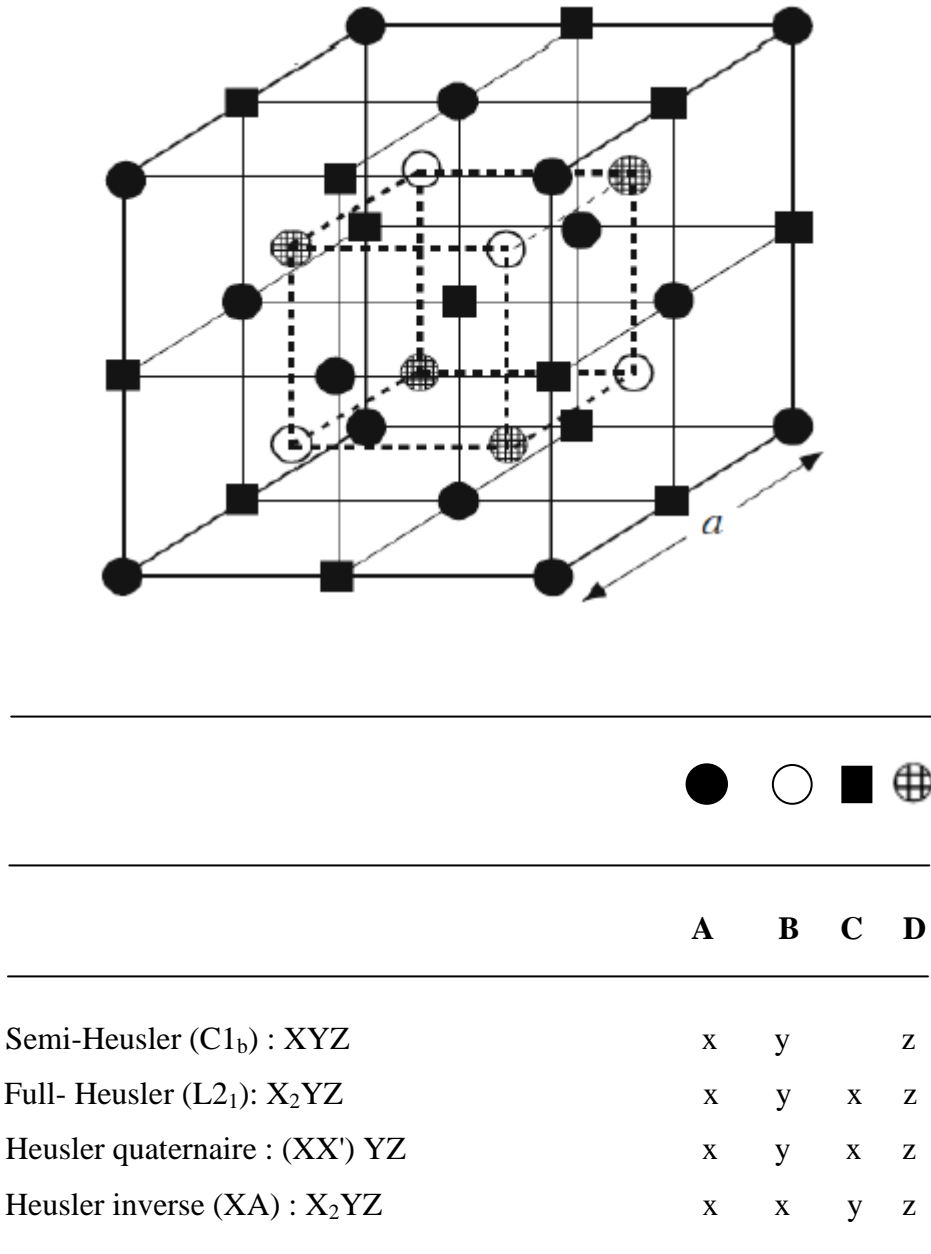


Figure I.26 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [5].

I.1.3. Alliages Heusler inverses

Les Full-Heusler inverses ont la formule X_2YZ où la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y . Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou Xa , où la séquence des atomes est $X-X-Y-Z$ et le prototype est Hg_2TiCu [6]. Plusieurs Heuslers inverses ont été étudiés en utilisant des calculs de structure électronique de premier-principe [7-8]. Dans tous les cas, la structure XA est énergétiquement préférée par rapport à la structure $L2_1$ des composés Full-Heusler habituels où la séquence des atomes est $X-Y-X-Z$. Ce dernier a également été confirmé par des expériences sur Mn_2CoGa et Mn_2CoSn films ainsi que des échantillons Mn_3Ga dopés au Co [9-10], mais des expériences sur Mn_2NiSb révèlent que l'arrangement réel des atomes sur les différents sites peut être influencé par la méthode de préparation [11]. Les Heusler inverses sont devenus plus intéressants depuis leurs utilisations en combinant la croissance cohérente sur les semi-conducteurs avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les $1000^\circ K$ comme dans le cas de Cr_2CoGa [12]. Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants semi-métalliques. L'apparence de la semi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement Slater-Pauling du moment total spin magnétique.

I.1.4. Alliages Heusler quaternaires

Une autre famille de Heusler de type $LiMgPdSn$, également connue sous le nom de composés Heusler de type $LiMgPdSb$ [13] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X , X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X , et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X' . La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centrée (cfc) est $X-Y-X'-Z$ qui est énergétiquement la plus stable [14].

I.1.5. Alliages Half-Heusler

La composition chimique de la forme XYZ concerne les alliages Half-Heusler qui peuvent être considérés en tant que composés formés de deux parties différentes, l'une est appelée covalente et l'autre ionique. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différent, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique [15].

D'une façon aléatoire ou par ordre alphabétique on peut procéder à la trie des éléments selon leur électronégativité, finalement les trois permutations sont possibles à

trouver. En début de la formule, on trouve l'élément le plus électropositif, provenant d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément de terre rares, Alors qu'en fin de formule se trouve l'élément le plus électronégatif, celui-ci provient également d'un groupe principal mais de la seule moitié de la classification périodique.

I.1.6. Alliages Full-Heusler

Les alliages full-Heusler sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ dont X et X sont les métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V selon le tableau périodique Cependant, dans certains cas, Y est remplacé comme un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [16, 17] et la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée L_2 prototype de cette structure régulière est Cu_2MnAl [18, 19].

Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ ($n \circ 225$).

I.2. Propriétés structurelles

Les propriétés physiques des alliages Heusler dépendent fortement des arrangements atomiques dans le cristal. Un léger désordre dans la structure peut modifier distinctement la structure électronique. Si chacun des éléments réside sur leurs sites respectifs, la résultante sera une structure cubique bien ordonnée. Plusieurs types de structures désordonnées ont été observés dans les alliages de Heusler. Certaines des structures désordonnées possibles dans FH et / ou QH sont appelées structures A_2 , DO_3 et B_2 [20]. Le désordre complet dans la structure FH et / ou QH (X, X', Y et Z répartis au hasard) aboutit à la structure A_2 avec une symétrie réduite et un réseau (bcc). D'autre part, la distribution aléatoire de X et Y ou X et Z conduit au trouble DO_3 qui aboutit à une structure de type BiF_3 . Le type B_2 est une autre structure fréquemment observée, dans laquelle les sites Y et Z deviennent équivalents. C'est à dire, Le désordre est entre les sites Y et Z, ce qui conduit à une structure similaire à CsCl. Les structures cristallines correspondant à différents types de structures, on a observé qu'une structure cristalline très ordonnée est essentielle pour avoir une structure électronique semi-métallique [20, 21 ,22].

I.2.1. La structure cristalline des alliages de Heusler

Les alliages Full-Heusler sont des composés intermétalliques ternaires avec la composition stoechiométrique (X_2YZ) [23,24], où (X) et (Y) sont des éléments de métaux

de transition et (Z) est un groupe (III, IV ou V Élément). Ces composés cristallisent dans une structure cubique. Les composés Full-Heusler sont trouvés soit dans le type (Hg₂CuTi) noté (Type-X) qui appartient à la symétrie (F43-m) (groupe spatial N °216) [25] ou dans le type (Cu₂MnAl) noté (type-L2₁). Lorsque le nombre d'électrons de valence de l'élément (X) est supérieur à celui de l'élément (Y), le composé prend la structure (type-L2₁) [24,25], tandis que la structure de (Type-X) est favorisée dans le cas inverse [26]. La cellule unitaire du (type-L2₁) La structure qui appartient à la symétrie (Fm-3m) (groupe spatial N ° 225) [27,28] se compose l'interpénétration de quatre sous-réseau cubique à faces centrées (CFC) avec les coordonnées Wyckoff suivantes : X₁ = (0,0,0), X₂ = (1 / 2, 1 / 2, 1 / 2), Y = (1 / 4, 1 / 4, 1 / 4) et Z = (3 / 4, 3 / 4, 3 / 4). Pour le (type -X), dans lequel les paramètres d'occupation des éléments (X₂) et (Y) sont échangés. Les composés Full-Heusler avec structure prototype ultérieure sont également appelés inverse Heusler.

Si les deux (X) atomes ne sont plus équivalents, ils produisent des alliages Heusler Ternaires et Quaternaires, les alliages Heusler quaternaires (HQ) avec une composition stoechiométrique de (XX'YZ) se cristallisent généralement en tant que (type -LiMgPdSn) Structure Heusler, notée (type - Y), qui appartient à la symétrie (F43-m) (groupe spatial N ° 216) [29, 30, 31]. La cellule unitaire pour la structure (type Y) comporte les positions Wyckoff suivantes : X = (1 / 2, 1 / 2, 1 / 2), X' = (0,0,0), Y = (1 / 4, 1 / 4, 1 / 4), Z = (3 / 4, 3 / 4, 3 / 4).

I.2.2. Structure cristalline des alliages Half-Heusler

Les alliages Half-Heusler avec une stoechiométrie (1 :1 :1) et une formule générale XYZ se cristallisent dans une structure cubique non-centro symétrique C1b qui appartient au groupe d'espace (F-43m N° 216) [32].

En général, la structure des Half-Heusler est caractérisée par l'interpénétration de trois Sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), elle est décrite selon le prototype MgAgAs, où les atomes X et Y forment une maille de type NaCl et les éléments Y et Z construisent un sous réseau de type ZnS [33]. Mais réellement, ce prototype ne s'accorde pas avec la majorité des alliages Half-Heuslers [34] qui s'arrange selon le composé MgCuSb [33, 35], où les éléments Y et Z forment un sous réseau covalent de type ZnS, alors que les éléments X les plus électropositifs et Y les plus électronégatifs forment une maille de type NaCl. La structure des Half-Heusler est représentée dans la (figure I.3) [36].

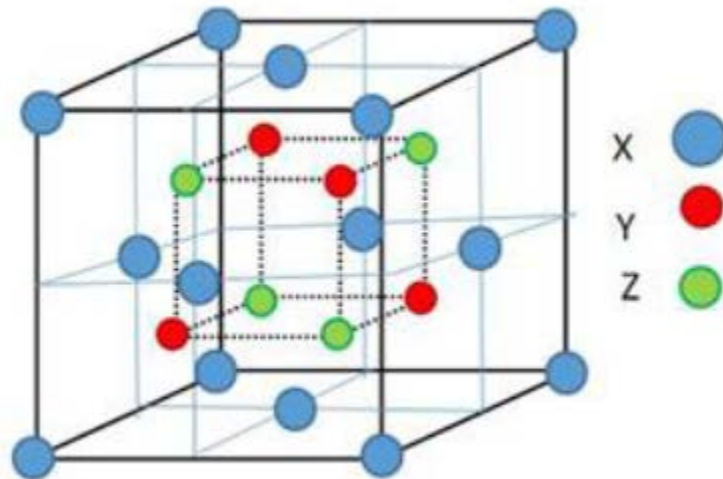


Figure I.27: Structure cristalline des alliages Half-Heusler [36].

Selon les positions occupées : 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4), plusieurs possibilités d'association des trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure (C1b) comme le montre le tableau (I.1) [37], ou, l'ordre atomique le plus observé et celui des deux types I et II.

Arrangement	4a	4b	4c
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	Y
Type III	Y	Z	X

Tableau I.4 : Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler C1b [37].

I.2.3. Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler

La structure cristalline décrite précédemment de ces alliages est un arrangement atomique, ou, la moindre modification dans l'empilement peut conduire à une nouvelle structure électronique avec de nouvelles propriétés. Plusieurs types de structure atomique désordonnée pour les Half-Heusler ont été observés, ces structures sont résumées dans le tableau (I.2) [38].

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
4a,4b, 4c	XYZ	LiAlSi	Cl _b	cF16	F-43m(N°.216)
4a=4b, 4c	XZ ₂	CaF ₂	Cl	cF12	Fm-3m(N°.225)
4a,4b, 4c=4d	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m(N°.225)
4a=4c,4b=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°.221)
4a=4c=4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m(N°.227)
4a=4b=4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m(N°.229)

Tableau I.5 : Occupation des sites, les formules générales, les différentes structures des ordres atomiques et l'espace groupe des Half-Heusler [38].

I.2.4.a. Structure de type L21

La structure de type Cu₂MnAl fait partie du groupe d'espace Fm-3m (N° 225). Cette structure est un mélange des positions 4c et 4d vacants toujours en même temps comme le montre la figure (I.4) [39].

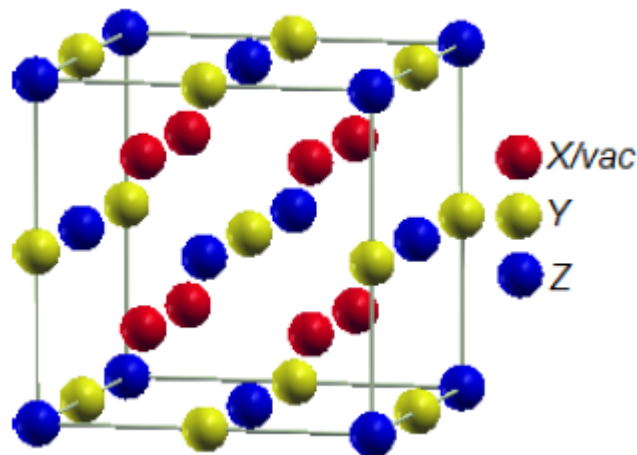


Figure I.28 : Structure demi-Heusler : le désordre de type L21[39].

I.2.5.b. Structure de type B2 (CsCl)

Lorsque les atomes dans les positions 4a et 4b remplacent leurs sites (désordre Y-Z) et occupent finalement leurs sites de façon absolument aléatoire, l'alliage se transforme en

structure B2 avec un groupe d'espace $Pm-3m$ (N° 221). La structure B2 est illustrée sur la figure (I.5) [39].

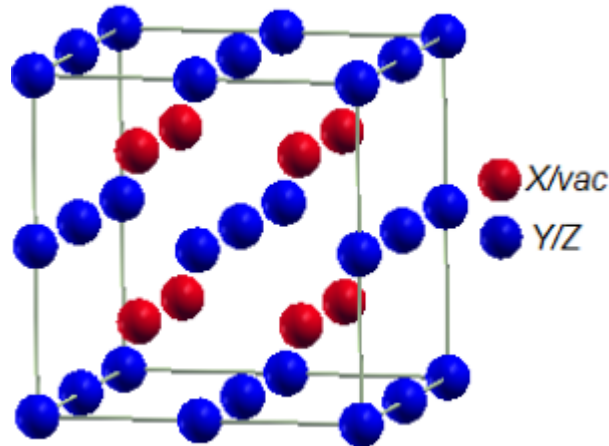


Figure I.29: Structure demi-Heusler : le désordre de type B2 [39].

I.2.6. Structure cristalline des alliages full-Heuslers

Les composés full Heusler avec la stoechiométrie (2 : 1 : 1) se cristallisent selon la structure cubique à face centrée avec le prototype Cu_2MnAl (L21) qui appartient au groupe d'espace $Fm-3m$ (N°225) [40, 41, 42]. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux (cfc) interpénétrés. Mais, il existe des cas où l'atome Y est le plus électro-négatif que l'atome X, par conséquent le composé se cristallise dans la structure prototype $AgLi_2Sb$ qui appartient au groupe d'espace ($F-43m$ N°216) [43].

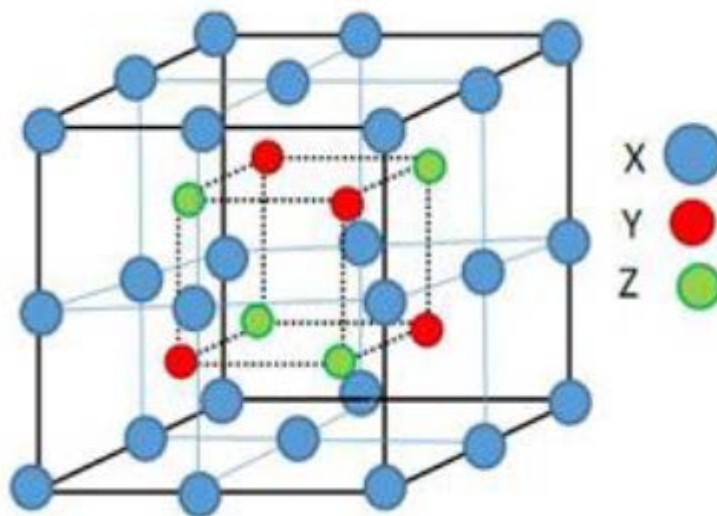


Figure I.30 : Structure cristalline des alliages Full-Heusler [36].

Dans cette structure, tous les atomes sont bien arrangés tandis qu'il existe d'autres structures qui comportent un désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau. Ce désordre va introduire des modifications dans la structure électronique ce qui va changer de multiples propriétés de ces alliages [44].

I.2.7. Différents types de désordre dans la structure des Full-Heusler

Plusieurs types de structures désordonnées ont été déterminés pour les alliages full-Heuslers, comme la structure L2₁, Y, A2, DO3, et B2 tel qu'il est montré sur le tableau (I.3) [45].

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
X,X', Y,Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m(N°.216)
X=X', Y,Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m(N°.225)
X,X'= Y,Z	XX' ₂ Z	Hg ₂ CuTi	X	cF16	F-43m(N°.216)
X=X'= Y,Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO ₃	cF16	Fm-3m(N°.225)
X=X', Y=Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°.221)
X=Y,X'=Z	X ₂ X' ₂	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m(N°.227)
X=X'= Y=Z	X ₄	W	A2	cI2	Im-3m(N°.229)

Tableau I.6 : Différentes structures des alliages full-Heuslers [45].

I.2.7.a. Structure B2 de type (CsCl)

Le type B2 est une autre structure fréquemment observée, elle est caractérisée par une structure de type CsCl selon le groupe d'espace (Pm-3m N° 221). La figure (I.7) [37] illustre cette structure, ou, les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes ce qui conduit la structure cristalline L2₁ de passer d'une phase complètement ordonnée à une autre partiellement désordonnée (la phase B2).

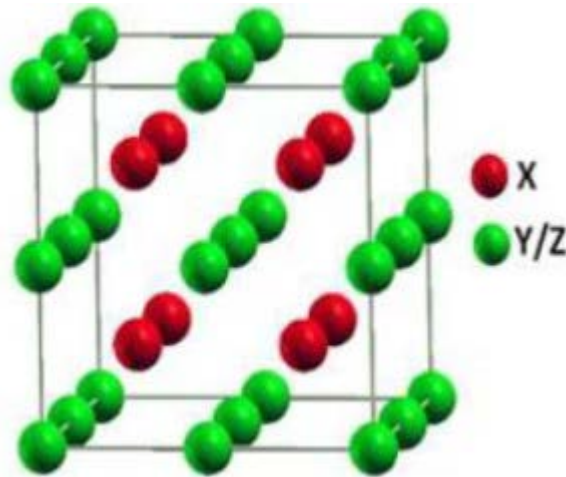


Figure I.31 : Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type B2 de type (CsCl)[37].

I.2.7.b. Structure B32a (NaTi)

Ce type de désordre est également connu comme le désordre (NaTi) figurant dans la figure (I.8) [46]. Dans cette catégorie de structure qui est apparue dans le groupe d'espace ($Fd-3m$ N° 227). Les atomes sont positionnés comme suit : les atomes X au position 8a (0, 0, 0), les atomes Y et Z sont répartis d'une façon aléatoire dans la position 8b ($1/2, 1/2, 1/2$).

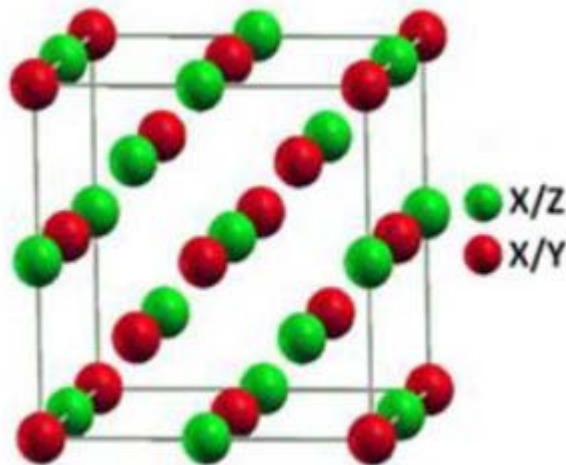


Figure I.32 : Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type B32a (NaTi) [46].

I.2.7.c. Structure type DO3 (BiF3)

Dans ce type de structure, la distribution aléatoire des atomes : X et Y ou X et Z conduit à un désordre de type DO3 [47]. Cette structure appartient au groupe d'espace ($Fm-3m$ N° 225) est

Représentée dans la figure (I.9) [46].

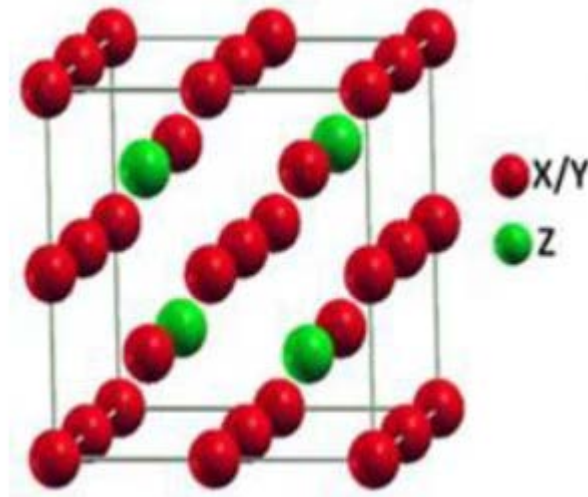


Figure I.33 : Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type DO3 [46].

I.2.7.d. Structure de type A2 (W)

La phase A2 est une structure de type tungstène (W) qui appartient au groupe d'espace ($Im\bar{3}m$ N° 229). Dans cette structure, tous les sites atomiques sont occupés d'une façon aléatoire par les trois différents atomes. Quand les atomes X, Y et Z sont répartis aléatoirement parmi les sites atomiques, elle passe à la phase A2 complètement désordonnée. Cette structure est schématisée sur la figure (I.10) [46].

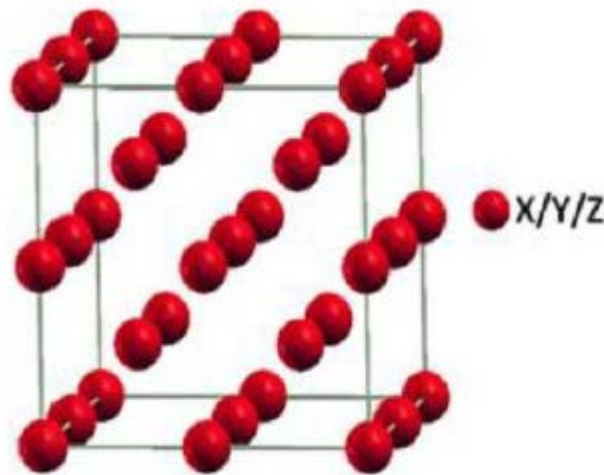


Figure I.34 : Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type tungstène (A2) [46].

I.2.7.e. Structure X (Hg₂CuTi)

En plus des structures décrites précédemment, une structure Heusler inverse est observée appartient au groupe d'espace ($F\bar{4}3m$ N°216). Les composés cristallisant selon cette structure ont également la formule chimique X_2YZ , ou, le numéro atomique de l'atome Y est plus élevé que le numéro atomique de l'atome appartenant à la même période mais il peut aussi

apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [48]. L'élément X est généralement plus électropositif que l'élément Y ce qui conduit les éléments X et Z à réaliser une coordination octaédrique et forment une structure rock salt. Les atomes X et les atomes Y occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. Les composés inverses de Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est Hg_2TiCu [49]. Dans la littérature, il existe plusieurs études des alliages Heuslers inversés en utilisant les premiers principes pour calcul de structure électronique [49-50].

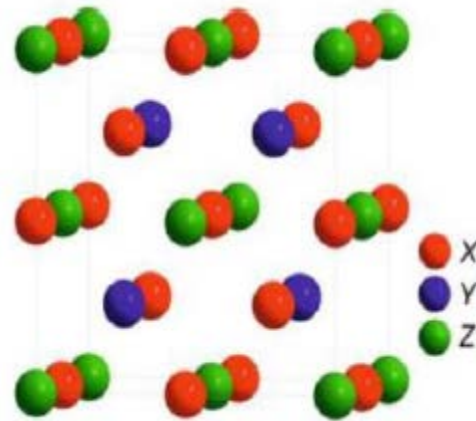


Figure I.35 : Structure de l'alliage Heusler inverse (Hg_2CuTi).

I.3. Les propriétés magnétiques :

I.3.1. Rappel de magnétisme :

Les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable, grâce à leur grande richesse de comportement. Par ailleurs, le magnétisme occupe une place remarquable dans la description des propriétés fondamentales de la matière [51]. Le ferromagnétisme se définit comme la capacité d'un matériau à s'aimanter très fortement sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Afin de comprendre comment certains éléments chimiques ou certains alliages peuvent posséder cette faculté si particulière, il faut tout d'abord s'intéresser au magnétisme à l'échelle atomique.

Pour certains atomes, le moment magnétique atomique est non-nul. Ainsi sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique de ces atomes va s'orienter selon la direction du champ appliqué [52]. On appelle ce phénomène le paramagnétisme. Dans l'image planétaire de l'atome, les éléments sont soumis à deux mouvements : Une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital et une

rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin. Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux \vec{L} ou de spin \vec{S} non nuls.

Les propriétés magnétiques des composés résultent des interactions agissant sur les moments (\vec{L}) et (\vec{S}) associés à chaque atome magnétique. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit :

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \dots \dots \dots (I.1)$$

Où μ_B est le magnétique de Bohr.

I.3.2 différentes formes magnétiques

I.3.2.1. Diamagnétiques

Les métaux diamagnétiques ont une susceptibilité très faible et négative aux champs magnétiques. Les matériaux diamagnétiques sont légèrement repoussés par un champ magnétique et le matériau ne conserve pas de propriétés magnétiques lorsque le champ magnétique extérieur est supprimé. Les matériaux magnétiques sont des solides ayant tous leurs électrons appariés et, par conséquent, pas de moment magnétique permanent par atome. Les propriétés magnétiques résultent du réalignement des orbitales électroniques sous l'influence d'un champ magnétique extérieur. La majorité des éléments du tableau périodique, y compris : le cuivre, l'argent et l'or sont diamagnétiques.

I.3.2.2. Paramagnétiques

Si les interactions entre les moments magnétiques sont faibles, comparées à l'agitation thermique, les interactions deviennent négligeables. En absence d'un champ magnétique, les moments peuvent s'orienter dans n'importe quelle direction. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques tendent à s'orienter suivant ce champ. L'aimantation est proportionnelle à l'excitation H appliquée : $M=xH$; ou x est la susceptibilité magnétique. Le paramagnétisme est sensible à la température. La susceptibilité initiale est positive et devient infinie au zéro absolu. Elle décroît lorsque la température augmente. [53]

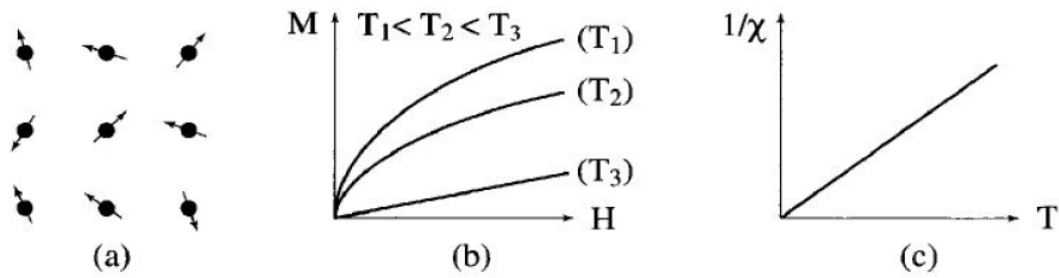


Figure I.36 : Paramagnétiques des atomes libres

I.3.2.3. Les ferromagnétiques

L'existence d'une aimantation spontanée même en l'absence de champ magnétique appliqué indique qu'il y a des interactions entre porteurs élémentaires qui tendent à s'aligner parallèlement entre eux. Tout se passe comme si elles équivalaient à un champ magnétique actif, appelle champ moléculaire, proportionnel à l'aimantation qui vient s'ajouter au champ appliquée c'est ce qu'on appelle le ferromagnétisme. Les propriétés des corps ferromagnétiques dépendent beaucoup de la température. Généralement, l'aimantation à saturation prend à $T = 0$ K une valeur maximale, correspondant au parallélisme des moments élémentaires, décroît régulièrement à mesure que la température s'élève et s'annule à une certaine température appelée la température de Curie [53.54].

En dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée (M_s) apparaît en l'absence de champ appliqué, aimantation qui atteint à température nulle sa valeur maximale, M_0 correspondant au parallélisme de tous les moments individuels.

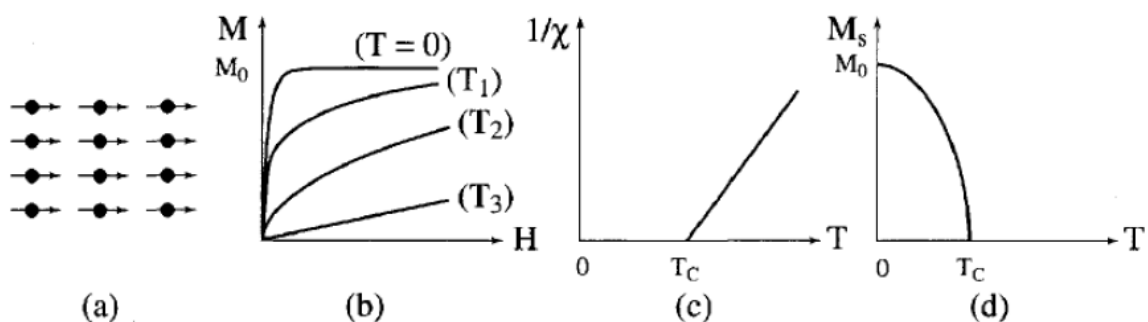


Figure I 37 : Ferromagnétisme

- (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$)
 (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

La susceptibilité magnétique d'un matériau ferromagnétique est très élevée, elle est donnée par la relation :

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\delta M}{\delta H} \dots\dots\dots (I.2)$$

I.3.2.4. Les antiferromagnétiques

Dans un corps antiferromagnétique, l'état de plus basse énergie correspond à un alignement antiparallèle des moments magnétiques. Il en résulte un regroupement des moments en deux sous réseaux d'aimantation égale et opposée de sorte qu'en absence de champ l'aimantation totale est nulle [55]. La variation thermique de la susceptibilité magnétique présente un maximum correspondant à une certaine température, analogue à la température de Curie pour les ferromagnétiques, appelée la température de Néel T_N . Au-dessus de cette température, un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique [56].

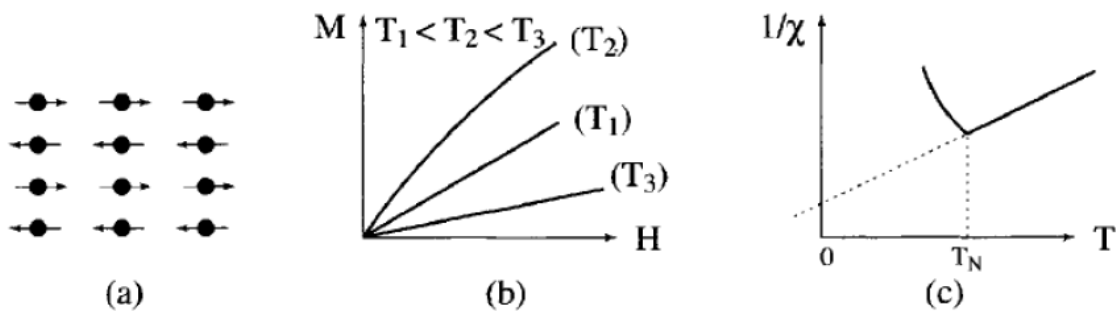


Figure I.38 : Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins - (b) M(H); (c) $\chi \sim 1(T)$

Nous avons présente ici le cas le plus simple d'antiferromagnétisme, constitue de deux sous réseaux antiparallèles. Il existe en fait de nombreuses substances antiferromagnétiques qui présentent des structures magnétiques plus complexes, en particulier non colinéaires.

I.3.2.5. Les ferrimagnétiques

Un corps ferrimagnétique peut être vu comme un antiferromagnétique avec deux sous réseaux portant des moments non égaux. Il n'y a alors plus compensation exacte de l'aimantation des deux sous réseaux [55.56].

Les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Il se distingue à la fois de l'antiferromagnétisme, pour lequel le moment magnétique résultant est nul et du

ferromagnétisme pour lequel l'aimantation spontanée résulte au niveau microscopique d'un arrangement parallèle des moments magnétiques.

En absence d'un champ magnétique, les moments magnétiques des ions du cristal s'alignent antiparallèlement à l'intérieur du domaine de Weiss. Cependant les moments magnétiques opposés sont inégaux et ne se compensent pas totalement. On trouve alors un moment magnétique dans chaque domaine. A l'échelle du cristal, on n'observe aucun moment, étant donné que les domaines de Weiss sont dirigés dans toutes les directions. En présence d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques ont tendance à s'aligner dans la direction du champ magnétique. Comme pour les matériaux ferromagnétiques, les matériaux ferrimagnétiques ont une aimantation spontanée en dessous de la température de Curie, et deviennent paramagnétiques au-dessus de cette température.

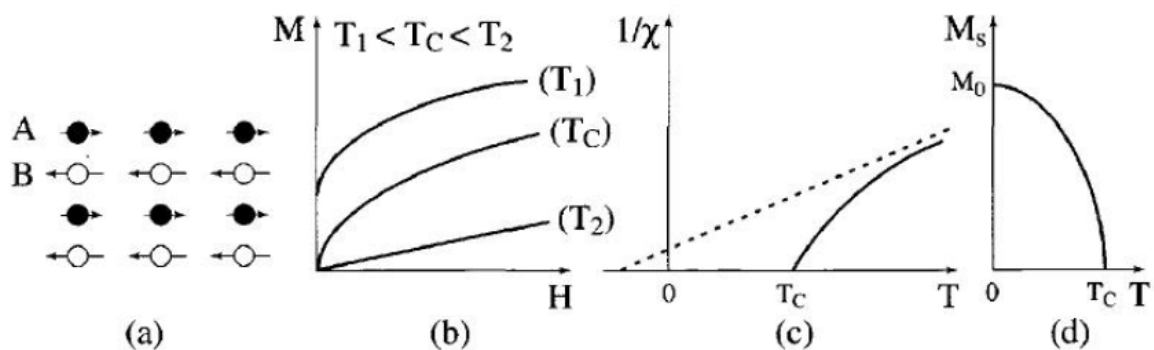


Figure I.39 : Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de $1/\chi$, (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

I.3.3. Règle de Slater Pauling

Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique « M_t » des éléments 3d et de leurs alliages binaires peut être estimé sur la base du nombre moyen d'électrons de valence « Z_t » par atome [57,58]. Les matériaux sont divisés en deux zones en fonction de $M_t(Z_t)$. La première zone de la courbe Slater-Pauling est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ($N_v \leq 8$) et du magnétisme localisé. Ici, les structures liées principalement trouvées sont les bcc.

La seconde zone est le domaine de concentrations élevées d'électrons de valence ($N_v \geq 8$) et du magnétisme itinérant. Dans ce domaine, des systèmes avec des structures fermées sont trouvés (cfc et hcp). La plupart des structures liées à la bcc se trouvent dans cette partie. Le fer est situé à la limite entre le magnétisme localisé et itinérant. La figure

II.7 montre la courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition 3d et certains de leurs alliages. Les moments magnétiques des composés de Heusler, suivent la règle de Slater-Pauling et se situent dans la partie localisée de cette courbe. Pour les composés Half-Heusler 1 : 1 : 1 avec 3 atomes dans la cellule unitaire, le moment magnétique est donné par :

$$M_t = Z_t - 18 \mu_B \dots\dots\dots(I.3)$$

Dans Full Heusler (2 : 1 : 1) ou Heusler quaternaire (1 : 1 : 1 : 1) des Composés Heusler formés par 4 atomes dans la cellule primitive ; le moment magnétique total est :

$$M_t = Z_t - 24 \mu_B \dots\dots\dots(I.4)$$

En ce qui concerne les Composés Heusler quaternaires (1 : 1 : 1 : 1), il y a ceux qui suivent $M_t = Z_t - 18 \mu_B$ et d'autres suivent $M_t = Z_t - 24 \mu_B$.

Pour $Z_t = 24$ ou $Z_t = 18$, les matériaux ne sont pas ferromagnétiques selon la règle de Slater-Pauling.

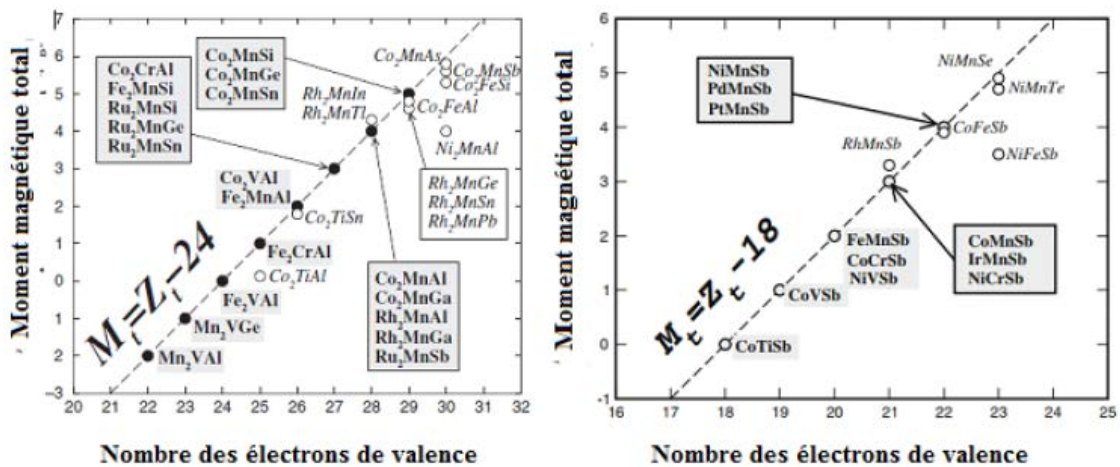


Figure I.40 : Moment magnétique total M_t du spin des composés Heusler en fonction du nombre des électrons de valence Z_t [59]

I.4. Propriétés thermoélectriques

I.4.1. Introduction

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique présent dans certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Lorsqu'un matériau thermoélectrique est exposé à une

variation de température, les électrons qu'il renferme se déplacent de l'extrémité la plus chaude vers la plus froide : cela génère un courant électrique.

Pour décrire le transport d'électrons avec gradients de température, nous partons d'une distribution de Maxwell-Boltzmann hors équilibre. On utilise l'équation de transport de Boltzmann (ETB). Cette équation a été initialement établie pour décrire le comportement de gaz dilués. Cependant, il a été démontré qu'elle peut être appliquée à un grand nombre de types de particules, qui interagissent les unes avec les autres par des forces à courte portée. L'ETB est fondamentale car elle est valide même à l'échelle microscopique, quand l'équilibre thermodynamique dans l'espace et le temps ne peut pas être défini proprement. Les équations macroscopiques comme la loi de Fourier, la loi d'Ohm, la loi de Fick, et l'équation de conduction de la chaleur peuvent être dérivées de l'ETB dans la limite macroscopique.

I.4.2. L'équation de transport de Boltzmann

L'équation de transport de Boltzmann c'est une équation de transport semi-classique dans laquelle la trajectoire des particules est décrite de manière classique et leur interaction (collisions) de manière quantique [60]. Elle relie la diffusion, la dérive et les collisions dans un système de particules

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{v} \nabla_v f + \dot{r} \nabla_r f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \dots\dots\dots(I.5)$$

Les propriétés physiques de l'équation de transport de Boltzmann (BTE), qui traite les électrons comme des particules ayant une position particulière (t) et une impulsion $\mathbf{p}(t)$ à l'instant t . Dans cette équation, les particules (électrons) sont décrites par une fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$, c'est-à-dire l'évolution temporelle de la fonction de distribution de la position et de la quantité de mouvement de la particule. Puisqu'il définit à la fois la position et la quantité de mouvement de la particule. Cependant, cela contredit le principe d'incertitude de Heisenberg $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$.

Il est donc, en principe, impossible de déterminer à la fois la position et l'élan avec une précision arbitraire. Malgré ses limites pour la description précise des effets de la mécanique quantique. L'équation semi-classique de transport de Boltzmann est décrivent la trajectoire d'un électron dans l'espace de la position (\mathbf{r}), et considérée comme la meilleure description mathématique des transporteurs et des distributions de porteurs dans la modélisation de dispositifs à semi-conducteurs [61].

L'équation de transport de Boltzmann a été développée pour décrire la fonction de distribution en présence de forces externes et de processus de diffusion. La distribution est très importante pour le calcul des propriétés macroscopiques des matériaux.

I.4.3. Les effets thermoélectriques

Les effets thermoélectriques décrivent l'interaction entre la chaleur et l'électricité dans les solides. Sur la base de ces effets, des dispositifs thermoélectriques ont été développés et utilisés pour la production d'énergie ou la réfrigération. Les effets thermoélectriques qui ont lieu dans un module thermoélectrique (MTE) comprennent : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. Ces trois effets sont liés par les relations de Kelvin. Ils représentent les fondamentaux de la thermoélectricité [62_63].

I.4.3.1. L'effet Seebeck

En 1821, [64] le physicien allemand Thomas Seebeck remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes et soumis à un gradient de température. Il attribua le phénomène à l'apparition d'un champ magnétique et crut ainsi trouver une explication au champ magnétique terrestre [65]. Plus tard, on expliquera le phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température (Figure.I.17). Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité. L'utilisation la plus connue de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple.

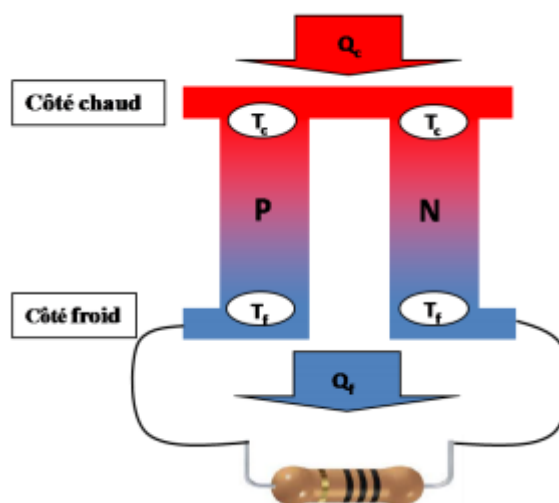


Figure I.41 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.

Le coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique est alors défini par :

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \dots\dots\dots(I.6)$$

ΔV : Différence de potentiel

ΔT : Différence de température

I.4.3.2. L'effet Peltier

En 1834, [64] le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique :

Une différence de température apparait aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique.

$$\Pi_{AB} = \frac{Q}{I} \dots\dots\dots(I.7)$$

I : le courant électrique

Q : la chaleur libérée

Si un courant imposé dans le sens A→B entraîne une libération de chaleur en B et une absorption en A alors Π_{AB} est positive.

I.4.3.3. L'effet Thomson

En 1851, [64] le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés. On met cette correspondance en évidence lorsqu'on applique Simultanément un gradient de température et un courant électrique, la génération où l'absorption de chaleur dans chaque segment du thermocouple. La différence fondamentale avec les deux premiers effets est ce dernier ne concerne qu'un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction.

$$\frac{dQ}{dT} = \tau I \frac{dT}{dx} \dots\dots\dots(I.8)$$

Où X est la coordonnée spatiale et τ est le facteur de Thomson, donné par la relation :

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \dots\dots\dots(I.9)$$

Les trois coefficients absolus S , Π et τ sont liés par les relations :

$$\Pi_{AB} = \tau ST \dots\dots\dots(I.10)$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \dots\dots\dots (I.11)$$

Les applications des effets thermoélectriques nécessitent la présence de deux matériaux différents A et B qui constitueront la jonction. Les coefficients thermoélectriques sont donc liés au couple de matériaux pris séparément selon :

$$S_{AB} = S_A - S_B \dots\dots\dots(I.12)$$

I.5. Performances et interdépendance des grandeurs

I.5.1 La conductivité électrique « σ ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) »

La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité électrique (ρ). Elle correspond à la conductance d'une portion de matériau de 1 m de longueur et de 1 m² de section. Parmi les meilleurs conducteurs, il y a les métaux (comme le cuivre ou l'aluminium) pour lesquels les porteurs de charge sont les « électrons libres ».

Certains matériaux, comme les semi-conducteurs, ont une conductivité qui dépend d'autres conditions physiques, comme la température ou l'exposition à la lumière.

I.5.2 Conductivité thermique « λ (W/m. K) »

Elle est également connue sous le nom de processus de Fourier. Ce phénomène décrit la conductivité ou la résistivité thermique à travers un matériau. Le transfert de la chaleur associé à la conduction thermique dans un matériau.

I.5.3. Mobilité électronique

La mobilité électronique est définie par l'équation :

$$v_d = \mu \cdot E, \quad \mu = \frac{e\tau}{m^*} \dots\dots\dots(I.13)$$

Où E est la grandeur du champ électrique appliqué à un matériau, v_d est l'amplitude de la vitesse de dérive des électrons provoquée par le champ électrique, et μ est la mobilité des électrons.

I.5.4. Effet Hall

L'effet Hall se produit lorsqu'un champ magnétique B est appliqué perpendiculairement à une densité de courant J dans un échantillon. Une tension de Hall est développée dans la direction perpendiculaire à la densité de courant J et au champ magnétique B. Nous supposons que l'échantillon placé le long de l'axe x, soumis à un champ électrique E_x , transporte un courant électrique de densité j_x , Et que B est parallèle à la direction z, la tension de Hall sera ensuite développée dans la direction y

La présence de champs électriques et magnétiques signifie que la force exercée sur un électron est maintenant égale à $F = -e(E + v \times B)$.

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{e}{m_e} E - \frac{e}{m_e} v \times B - \frac{v}{\tau} \dots\dots\dots(I.14)$$

En régime stabilisé, le côté gauche disparaît et les deux composantes de l'équation sont lues.

$$v_x = -\frac{e\tau}{m_e} E_x - \omega_c \tau v_y \dots\dots\dots(I.15)$$

Et

$$v_y = -\frac{e\tau}{m_e} E_y - \omega_c \tau v_x \dots\dots\dots(I.16)$$

Où nous avons écrit $\omega_c = \frac{eB}{m_e}$

ω_c : La fréquence angulaire du cyclotron classique

Si nous imposons la condition $v_y = 0$ (pas de courant dans la direction y), nous avons

$$\frac{E_y}{E_x} = -\omega_c \tau \dots\dots\dots(I.17)$$

L'écriture $J_x = -envx$, Les équations (I.15) et (I.17) peuvent être combinées pour donner :

$$R_H \equiv \frac{E_y}{J_x B} = -\frac{1}{ne} \dots\dots\dots(I.18)$$

I.5.5. Facteur de mérite

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- ❖ Le coefficient Seebeck (V/K)
- ❖ La conductivité électrique ($\Omega^{-1} .m^{-1}$)
- ❖ La conductivité thermique (W/m. K) D'un point de vue qualitatif, on comprend aisément qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder un bon coefficient Peltier ou Seebeck pour générer les effets attendus. Sa résistivité électrique ρ doit être faible pour minimiser les pertes de chaleur par effet joule, et il doit présenter une faible conductivité thermique λ pour maintenir une différence de température appréciable aux bornes du matériau. Ces trois paramètres cités au-dessus, sont réunis dans le facteur de mérite Z [66]. Un matériau est d'autant performant que Z est élevé

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \dots\dots\dots (I.19)$$

où : Z est le facteur de mérite exprimé en K^{-1} . Z est exprimé en inverse de la température absolue, il est plus commode de déterminer le facteur de mérite sans dimensions ZT (T la température de fonctionnement en K) puisque les trois paramètres varient avec la température, ainsi le facteur ZT est donné par :

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} T \dots\dots\dots (I.20)$$

Ou encore :

$$ZT = \frac{F_p}{\lambda} T \dots\dots\dots (I.21)$$

Où F_p est un facteur de puissance qui ne dépend que des propriétés électriques du matériau. Les trois propriétés de transport σ , α et λ ne sont pas indépendantes et sont fonction de la concentration des porteurs de charge comme le montre la Figure I.18. Dans cette figure on peut noter que les métaux ne sont pas de bons matériaux thermoélectriques à cause de leur faible pouvoir thermoélectrique et de leur grande conductivité thermique électronique. Les isolants (ou les semi-conducteurs faiblement dopés) ont certes un pouvoir thermoélectrique important et une faible conductivité thermique électronique mais leur densité de porteurs est trop faible ce qui résulte en une résistivité électrique trop importante et donc un faible

facteur de mérite. En fait, le meilleur compromis se situe pour des concentrations de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} - 10^{19} cm^{-3} .

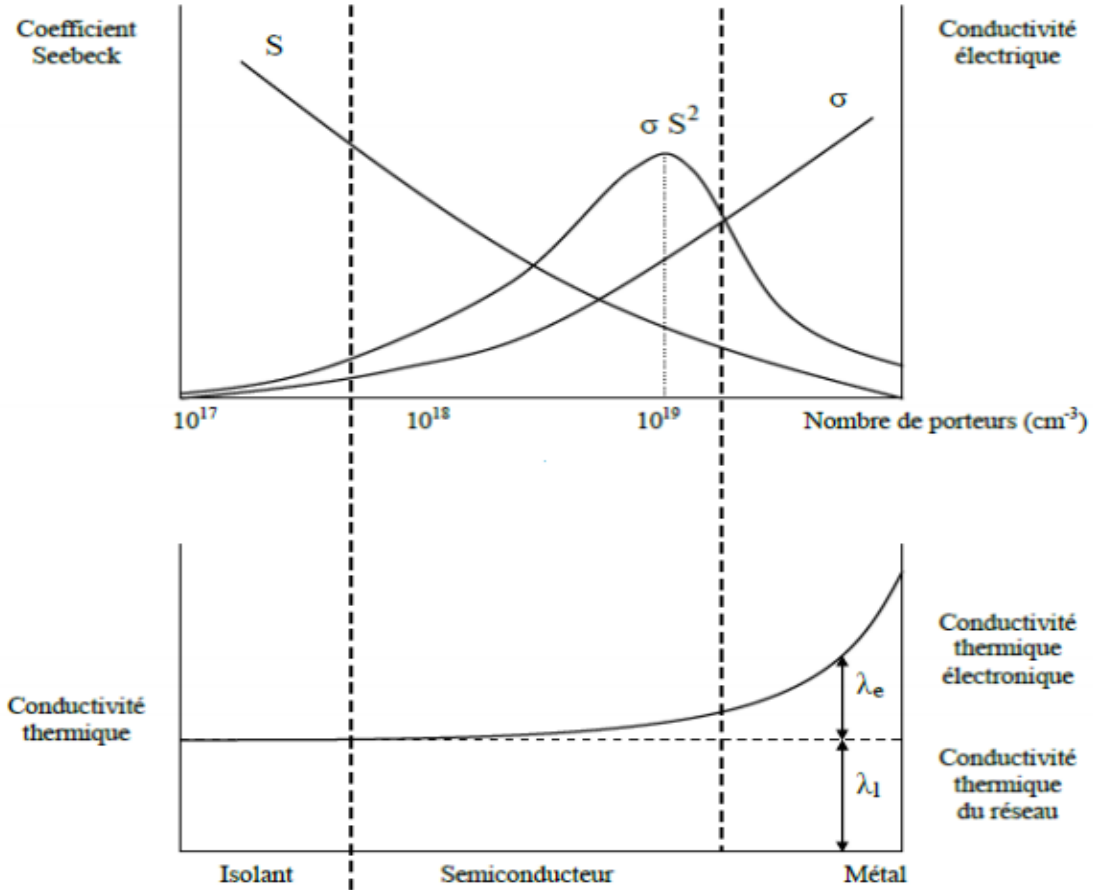


Figure I.42 : Variation schématique des propriétés de transport des solides en fonction de la concentration de porteurs de charge à température ambiante [67].

I.5.6. Le Rendement de conversion

Si un convertisseur thermoélectrique est supposé opérer comme un générateur idéal dans lequel il n'y a aucune perte de chaleur, l'expression de son rendement est alors définie comme étant le rapport de la puissance électrique W délivrée dans la charge à la puissance thermique absorbée du côté chaud Q_H , soit :

$$\Phi = \frac{W}{Q_H} \dots \dots \dots (I.22)$$

La puissance électrique W s'exprime en fonction de l'effet Seebeck et de la différence de température ΔT , selon l'équation suivante :

$$W = (S_p - S_N) \times I \times \Delta T \dots\dots\dots(I.23)$$

Le flux de chaleur diffusif ϕ se calcule par le produit de la conductivité thermique totale λ et la différence de température ΔT , soit :

$$\phi = \lambda \times \Delta T \dots\dots\dots(I.24)$$

Dans cette équation, λ représente la conductivité thermique des matériaux n et p placés en parallèle. Quant à la puissance thermique absorbée Q_H , elle est la résultante de la somme du flux de chaleur et de l'effet Seebeck, soit :

$$Q_H = (S_p - S_N) \times I \times T_H + \lambda \times \Delta T \dots\dots\dots(I.25)$$

Ainsi, si nous négligeons les résistances de contact au niveau des jonctions chaudes et froides devant la somme des résistances des bras, et en injectant les équations (I.23) et (I.25) dans l'équation (I.22), nous obtenons finalement l'expression du rendement :

$$\Phi = \frac{(S_p - S_N) \times I \times \Delta T}{(S_p - S_N) \times I \times T_H + \lambda \times \Delta T} \dots\dots\dots(I.26)$$

I.6. Les modules thermoélectriques

La structure élémentaire d'un dispositif thermoélectrique est constituée de deux branches de matériaux semi-conducteurs (thermocouples), l'un de type p et l'autre de type n, connectées électriquement en séries et thermiquement en parallèle (figure I.19). Lorsqu'un courant électrique traverse le dispositif, il apparait, suite à l'effet Peltier, une différence de température sur ses bornes. Selon le sens du courant, de la chaleur peut être absorbée à la jonction froide ou émise à la jonction chaude, c'est le mode réfrigération. Inversement, quand une différence de température est appliquée aux bornes du dispositif, il en résulte une différence de potentiel due à l'effet Seebeck, c'est le mode génération de courant. Donc un module thermoélectrique est constitué d'un certain nombre de ces branches n et p. selon la taille et le nombre de ces branches, différentes puissances de sorties et gradients de températures pourront être atteints.

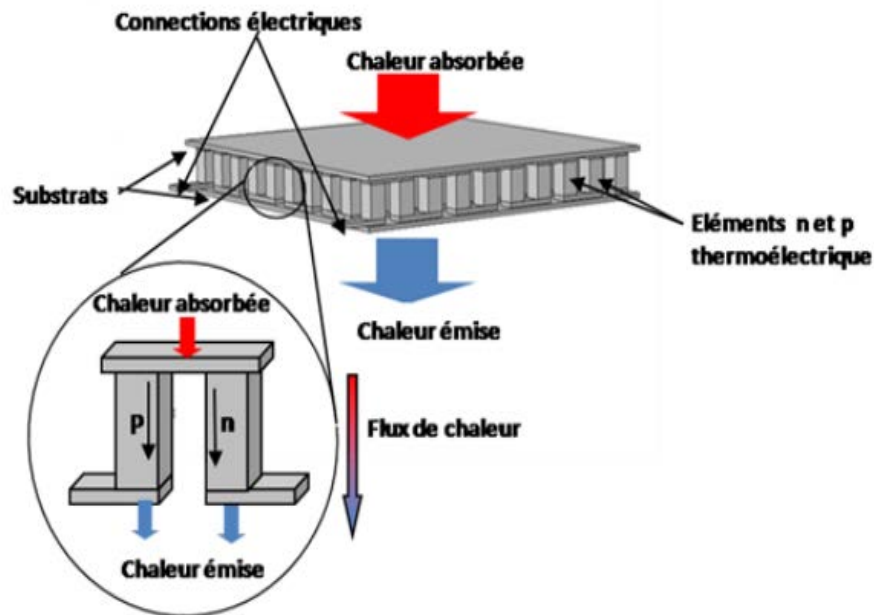


Figure I.43 : Représentation schématique d'un module thermoélectrique.

I.6.1 Le choix des matériaux thermoélectriques

I.6.1.a. Les matériaux conventionnels

Les matériaux thermoélectriques conventionnels sont classés en trois grands ensembles qui correspondent aux gammes de température dans lesquels leur facteur de mérite est optimal. Le premier ensemble est celui des matériaux à base de tellure de bismuth, le second est celui des matériaux dérivés du tellure de plomb et le troisième correspond aux matériaux de type silicium-germanium. Ces ensembles ont été définis en fonction de leur gamme de température optimale comme l'illustre la figure I.20.

Pour les basses températures (de l'ambiante jusqu'à $\sim 450\text{K}$), le matériau le plus utilisé actuellement en réfrigération thermoélectrique est à base de bismuth et de tellure Bi_2Te_3 , de meilleures performances sont obtenues lorsqu'il est combiné à Sb_2Te_3 ou Bi_2Se_3 .

Cette combinaison a été suggérée par Ioffe et ses collaborateurs en 1956 [65], qui ont proposés d'effectuer des solutions solides entre composés pour réduire la conductivité thermique de réseau. Ces deux composés doivent avoir des masses les plus différentes possibles afin de créer des fluctuations de masse locales ayant pour but de diffuser les phonons et ainsi réduire la conductivité thermique de réseau et d'augmenter le facteur de mérite ZT [68, 69]. C'est ainsi que des compositions optimales ont été obtenues, $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, correspondent respectivement au matériau de type p et n.

Le meilleur facteur de mérite ZT obtenu est de 1,1 à ± 50 K autour de la température ambiante, avec un coefficient Seebeck $S \sim 225 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, une conductivité électrique $\sigma \sim 105 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ et une conductivité thermique $\lambda \sim 1,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [70]. Au-delà de 450 K, les composés à base de Bi_2Te_3 ne sont plus stables chimiquement. Pour les températures intermédiaires [500K-800K], les composés les plus utilisés pour la génération de puissance sont le tellure de plomb et ses dérivés (Pb, Te).

Le tellure de plomb est un semi-conducteur à faible gap, le type n ou p peut être obtenu, soit par un changement de composition chimique par rapport à la stœchiométrie, soit par un dopage avec des éléments tel que le Na, Ti pour le type p ou Zn, In, Bi pour le type n. Ainsi, comme pour le Bi_2Te_3 , le PbTe peut être combiné avec le PbSe et SnTe et obtenir les composés $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ et $\text{PbTe}_x\text{Se}_{1-x}$. De cette façon, la conductivité thermique est diminuée à $1.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour les composés $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, au lieu de $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le PbTe. Par conséquent le facteur de mérite est amélioré et atteint l'unité aux alentours de 650K~700K [68, 69].

La conductivité thermique est plus faible dans les composés $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ que dans les composés $\text{PbTe}_x\text{Se}_{1-x}$, donc le $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ne peut donc constituer à lui seul les deux branches d'un thermo-élément, la branche p est généralement constituée d'un matériau de type TAGS (Tellure-Antimoine-Germanium-Argent), qui lui permet d'obtenir des facteurs de mérite supérieurs à l'unité à 700 K uniquement en type p [69].

Pour les hautes températures, les alliages à base de silicium et germanium possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques au-dessus de 1000 K et sont conçus pour des applications de génération d'électricité dans le domaine spatial. C'est avec la même suggestion d'Ioffe que des composés à base de silicium-germanium ont été élaborés, cependant ces matériaux coûtent très cher à cause du germanium.

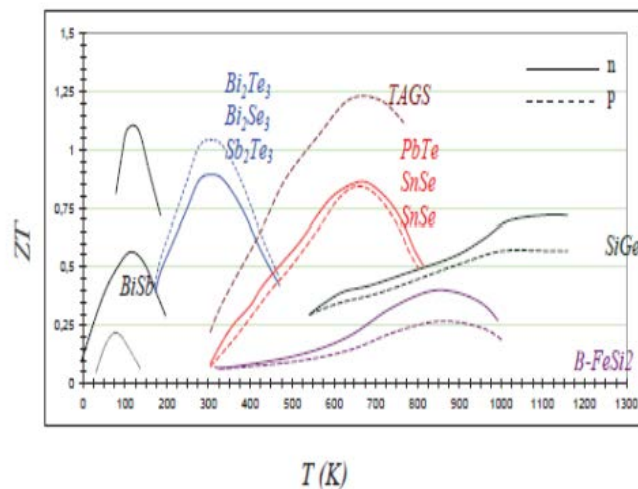


Figure I.44 : Evolution du facteur de mérite de différents matériaux conventionnels en fonction de la température [71].

I.6.1.b. Le concept PGEC « Phonon Glass - Electron Crystal »

Le concept PGEC a été introduit par Slack en 1979 [72], mais son origine se trouve dans les suggestions faites par Ioffe dans les années 1950 [73]. Ce concept peut être défini comme un découplage entre les propriétés électriques et thermiques. En effet, les matériaux recherchés doivent être des semi-conducteurs, bons conducteurs électriques et mauvais conducteurs thermiques comme les verres. Ce concept a donné naissance à plusieurs matériaux qu'on peut classer en deux groupes et qui ont des conductivités thermiques de réseau faible.

Le premier groupe élaboré grâce à ce concept, sont des matériaux dont la structure cristalline est complexe comportant un grand nombre d'atomes pour limiter la diffusion des phonons. Parmi ces matériaux, nous pouvons citer les Chalcogénures (exemple du CsBi_4Te_6), et les Semi-Heusler [74] (de formule MNiSn avec $\text{M}=\text{Zr}, \text{Ti}$). Le second groupe, sont des matériaux, ayant une structure cristalline présentant de grandes cages et qui peuvent être comblé par des atomes faiblement liés, pouvant vibrer dans ces espaces vides et disperser les phonons.

L'essentiel de ces matériaux sont les Skutterudites [75] (regroupe les composants binaires de composition MX_3 , où M est un métal comme le cobalt (Co), le rhodium (Rh) ou l'iridium (Ir) ; et X est un atome pnictogène comme le phosphore (P), l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb)) et les Clathrates [76] (du latin clatratus = cage), dont les composés les plus étudiés à l'heure actuelle sont à base de Si (silicium), GaGe (gallium germanium) ou

GaSn (gallium étain) formant de grandes cages dans lesquelles peuvent être insérés des atomes lourds.

I.7. Applications des modules thermoélectriques

Les modules TE présentent, d'une part, certains avantages. En effet, ils sont assez fiables et peuvent fonctionner à des températures élevées, ce qui les rendent idéaux pour des applications de récupération de la chaleur inutilisée.

Aujourd'hui la plupart des matériaux ont un ZT proche de 1. Cependant si nous voulions fabriquer un réfrigérateur thermoélectrique concurrentiel il nous faudrait un ZT proche de 3. De plus pour que les générateurs thermoélectriques soient économiquement rentables nous devons approcher un $ZT > 2$. Ainsi dans cette partie nous ferons un point sur les applications existantes, sur les recherches engagées ainsi que sur les applications imaginables de la thermoélectricité.

Les applications thermoélectriques sont dédiées à la génération de puissance électrique ou à la réfrigération.

I.7.1. Refroidissement

Par rapport aux techniques conventionnelles, le refroidissement par effet thermoélectrique confère le même avantage que celui des générateurs, c'est-à-dire celui de ne pas utiliser de liquide ou de gaz réfrigérant, d'où l'intérêt écologique des applications.

Grâce à leur compacité, les réfrigérateurs peuvent être utilisés pour le refroidissement local, en intégrant le refroidisseur près du composant à refroidir. Cela conduit à l'augmentation des performances dynamiques du système de refroidissement. Actuellement, plusieurs types des dispositifs à base des modules thermoélectriques sont commercialisés pour différents domaines d'applications : domestique (réfrigérateurs portables...), automobile (sièges localement refroidis...), photovoltaïque (module hybride photovoltaïque-thermoélectrique (Figure I. 21) électronique (refroidissement actif et local des microprocesseurs) [77]

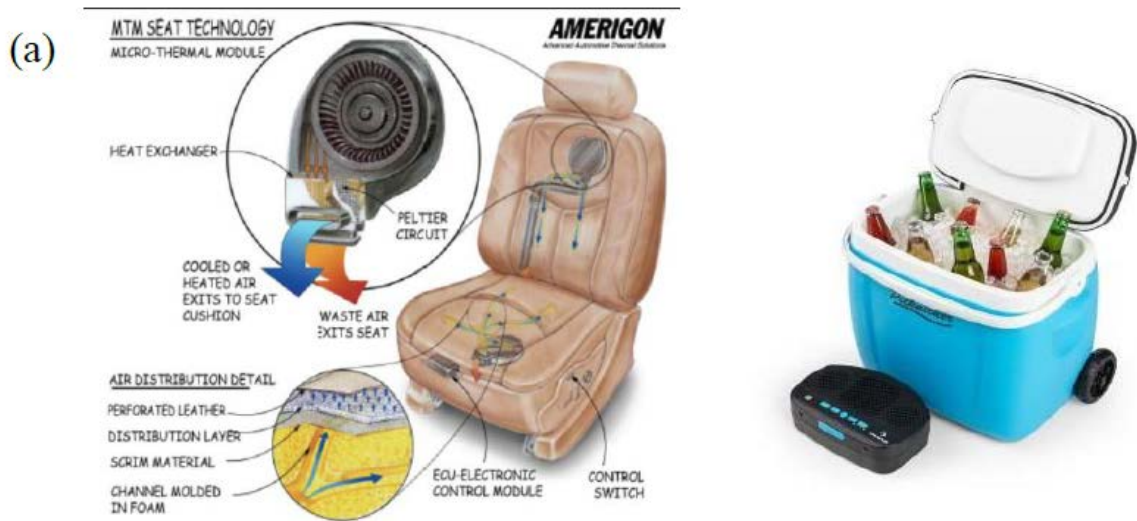


Figure I.45 : (a) siège automobile, (b) réfrigérateur portable.

I.7.2. Générateur de Puissance

L'application la plus importante de la thermoélectricité est celle de l'industrie spatiale. C'est grâce à la longue durée de vie des modules qu'il fut possible d'envoyer des sondes spatiales pour survoler les planètes, comme les sondes Voyager qui furent envoyées à l'espace en 1977 et qui sont fonctionnelles jusqu'à aujourd'hui. Par ailleurs, la compagnie Biolite a lancé la commercialisation d'un produit basé sur les modules TE en 2011. Ce produit consiste en un réchaud à bois qui permet de recharger des appareils électroniques par port USB (figure I. 22). La source chaude est la chaleur du feu, et la source froide est le ventilateur comme l'illustre (figure I. 23).



Figure I.46 : Biolite Camp stove.

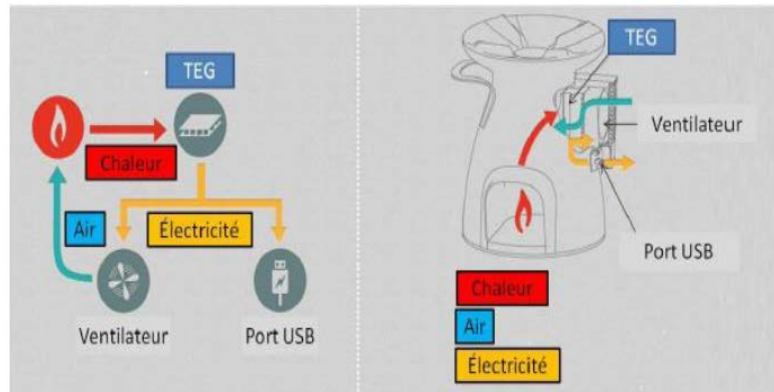


Figure I.47 : Dispositif Biolite.

En ce qui concerne les sources de basse puissance, on peut donner comme exemple les montres commercialisées par Seiko (1998, Japon) (Figure I. 24) qui utilisent la différence de température de quelques degrés entre la température ambiante et celle du corps humain pour générer une puissance de $\sim 22 \mu\text{W}$ (à une tension $\sim 0,3 \text{ V}$), suffisante pour motoriser une montre [78].

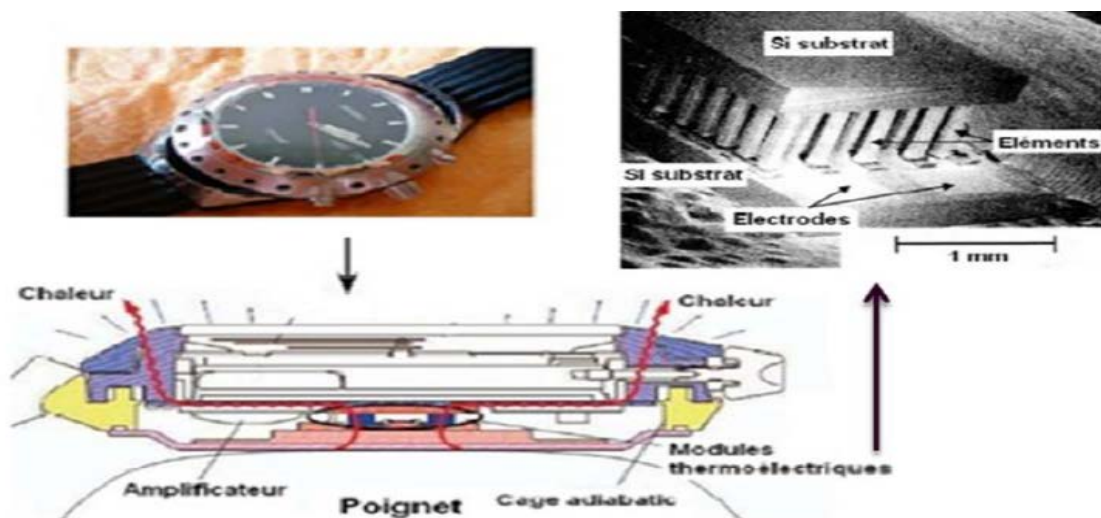


Figure I.48 : Montre Seiko thermique utilisant la différence entre la température Ambiante et celle du corps humain.

I.7.3. Les applications futures

Les applications possibles de la thermoélectricité sont très nombreuses. En effet, au vu des recherches engagées dans ce domaine on peut imaginer la récupération de toute énergie perdue sous forme de chaleur que ce soit dans les cheminées d'incinérateurs, les circuits de refroidissement des centrales nucléaires ou dans les pots d'échappements des véhicules... Dans un moteur de voiture 40% de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur. Les matériaux thermoélectriques offrent la possibilité de réduire la consommation

Chapitre I : Généralités sur les alliages d'Heusler et les propriétés thermoélectriques

d'essence en évitant l'usage de l'alternateur. Des capteurs réagissant à un échauffement pourraient aussi être créés. Le capteur à base de matériaux thermoélectriques produirait un courant qui déclencherait un système d'alerte [79]. De plus en électronique les refroidissements à air et à eau sont devenus insuffisants et pas assez précis. Ainsi nous pourrions refroidir, comme commence à le faire Apple, les ordinateurs grâce à la thermoélectricité ce qui, par ailleurs, réduirait la nuisance sonore de ceux-ci, et permettrait d'améliorer leurs performances. Pourquoi ne pas aussi récupérer la chaleur produite par ces mêmes circuits électriques afin de recharger les batteries de nos appareils portables, permettant de la sorte d'accroître leurs autonomies.

Référence

- [1] K. M. Wong, S. M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Y. Fang and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 113, 014304 (2013).
- [2] K. M. Wong, S. M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 114, 034901(2013).
- [3] S. Savrasov and D. Savrasov, "Full-Potential Linear Muffin-Tin-Orbital Method for Calculating Total Energies and Forces," *Physical Review B*, Vol. 46, pp. 2181-2195(1992).
- [4] S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* 54, 16470 (1996).
- [5] C. Felser, H. Atsufumi. *Heusler Alloys Properties, Growth, Applications*. Springer Series in Materials Science 222 (2016)
- [6] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [7] K. Zdogan, I. Galanakis, *J. Magn. Magn. Mater.* 321, L34 (2009)
- [8] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, *J. Magn. Magn. Mater.* 323, 2945 (2011)
- [9] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. W—jcik, *Phys. Rev. B* 83, 174448 (2011)
- [10] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, *Appl. Phys. Lett.* 99, 222510 (2012)
- [11] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42, 095001 (2009)
- [12] I. Galanakis, E. Saüsöoglu, *Appl. Phys. Lett.* 99, 052509 (2011)
- [13] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, *J. Appl. Phys.* 105, 07E901 (2009)
- [14] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, *Phys. Rev. B* 83, 184428 (2011)
- [15] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Abou Bake belkaid, Telemcen, (2013).
- [16] P. Gronberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. D. Brodsky and H. Sowers *Phys. Rev. Lett.* 57 2442 (1986).
- [17] S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche *Phys. Rev. Lett.* 64 2304 (1990).
- [18] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.

- [19] F. Tran and P and K. Schwars , J. Phy. Condens. Matter 19 (2007) 196208.
- [20] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [21] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," Phys. Rev. Lett. 45: 566, 1980.
- [22] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, 1981.
- [23] F. Heusler, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 5, 219 (1903).
- [24] O. Heusler. Ann. Phys., 155:411, (1934).
- [25] M. Pusej and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41:79, (1969).
- [26] Ahmadian, F. J. Supercond. Nov. Magn. 26, 1737–1743 (2013).
- [27] Fr. Heusler, Z. Anorg. Allg. Chem. 161,159 – 160, (1927).
- [28] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi and S. Sugimoto. Appl. Phys. Lett., 94:162504, (2009).
- [29] J. Drews, U. Eberz, H. Schuster, J. Less-Common. Met. 116, 271(1986).
- [30] X. Dai, G. Liu, G. H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901(2009).
- [31] U. Eberz, W. Seelentag, and H. U. Schuster, Z. Naturforsch. B, 35:1341, (1980).
- [32] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [33] H. Nowotny and W. Sibert, J.Z. Metallkunde, 33, pp. 391–394 (1941).
- [34] P. Villars and L. D. Calvert, "Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases ", American Society of Metals, vol 1-3, pp. 1–3258 (1991).
- [35] J. Nusset M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem, 628, pp. 1152–1157 (2002).
- [36] M. W. MOHAMEDI, « Étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermiques, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge) », Université de SIDI BEL ABBES, Thèse (2018).
- [37] S. BENAYED, « Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP », Université de Mostaganem, Master (2017).
- [38] G. E. Bacon, J. S. Plant, J Phys F. Met. Phys., 1, 524 (1971).
- [39] A. BAHNES, « Les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type Heuslers : Étude de premiers principes », Université d'Oran, Thèse (2018).
- [40] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.

- [43] H.C.Kandpal, C.Felser, et R.Seshadri. *J Phys. D: Appl. Phys.*, 39(5), 776 (2006).
- [44] P.J. Webster, *Contemp Phys* 10, 559 (1969).
- [45] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Z.Anorg.Allg.Chem* 635, pp. 976 (2009).
- [46] D. BENTAIFOUR, « Étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire NiCoMnGexSn1-x », Université de Mostaganem (2017).
- [47] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [48] M. Puselj, Z. Ban, *Croat. Chem. Acta.*, 41 79 (1969).
- [49] K. Özdoğan, I. Galanakis, *J. Magn.Magn.Mater.*, 321, L34 (2009).
- [50] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, *J. Magn. Magn.Mater.* 323, 2945 (2011) 179. M. Pugaczowa-Michalska, *Intermetallics* 24 (2012) 128.
- [51] M. Gerl et J. B. Issi, *Traité des Matériaux volume 8, Physique des Matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [52] S. I. Tomonaga, university of Chicago press, 1997. ISBN 0-226-80794-0 (1997).
- [53] N. H. Duc, T. D. Hien, D. Givord, J. J. M. Franse, and F. R. de Boer. *J. Magn. Magn. Mater.* 124 (1993) 305.
- [54] R. J. Radwanski, J. J. M. Franse, and S. Sinnema. *J. Magn. Magn. Mater.* 70 (1987) 313.
- [55] J. Hu, B. Shen, J. Zhao, W. Zhan, and Z. Wang. *Solid State Comm.* 89 (1994) 799.
- [56] Z. W. Li and A. H. Morrish. *Phys. Rev. B* 55 (1997) 3670.
- [57] L. Pauling, *Phys Rev*, 54, 899, (1938).
- [58] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H-J. Lin, *Appl. Phys Lett.*, 88, 032503, (2006).
- [59] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, "Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar. 2006.
- [60] E. Schrödinger, "Quantisierung als Eigenwertproblem" *Ann. phys.*, 79 (1926) 489.
- [61] M. Born, J.R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln" *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [62] D. M. Rowe and C. M. Bhandari, *Modern thermoelectric*. Prentice Hall, 1983. 8, 9, 11
- [63] mémoire "étude et Modélisation d'un Générateur Thermoélectrique", Master de

physique Spécialité Physique Énergétique et Matériaux, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen –, présenté par M^{lle} SIFI IBTISSEM, Soutenue publiquement le 01 Juillet 2013.

[64] Thèse de Doctorat en Science THÈME " Etude et réalisation d'un dispositif hybride Photovoltaïque-Thermoélectrique " M. ZOUAK Belkacem

[65] T. J. Seebeck, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, Abhandlungen der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin 265 (1823).

[66] V. Richoux « Elaboration électrochimique en mode pulse de Tellure de Bismuth Bi_2Te_3 et de l'alliage ternaire $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ », Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, 2008.

[67] G. Savelli « Étude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier DE Grenoble, 2007.

[68] P. Bellanger « Etude de l'influence des paramètres nano et microstructuraux sur les propriétés thermoélectriques des siliciures de magnésium $(\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn}))$ de type -n », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2014.

[69] D. Boudemagh « Synthèse et Etude de Matériaux Thermoélectriques du Système $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2010.

[70] H. Le-Quoc, « Matériaux thermoélectriques du type $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_2\text{Sn}$ élaborés en couches minces par co-pulvérisation assistée par plasma », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2006.

[71] R. Zirmi « Etude et élaboration du siliciure de manganèse semi-conducteur pour applications thermoélectrique » Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2013.

[72] G.A. Slack, Thermoelectric Handbook-Ed. Rowe. DM- (Chemical Rubber Company; Boca Raton FL) 407, 1995.

[73] A.I. Ioffe, Energeticheskie osnovi termoelektricheskikh batteriy poluprovodnikov, Academy of Science of the USSR Moscow, 1949.

[74] T. Sekimoto, K. Kurosaki, H. Muta and S. Yamanaka, "High-Thermoelectric Figure of Merit Realized in p-Type Half-Heusler Compounds: $\text{ZrCoSn}_x\text{Sb}_{1-x}$ " Japanese Journal of Applied Physics, 46, Part 2, 25–28, 2007.

- [75] J.P.Fleurial, A.Borshchevsky, T.Caillat, D.Morelli & G.P.Meisner, Proc. 15th International Conference on Thermoelectric, Piscataway, New Jersey: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1996.
- [76] V.K.Zaitsev, M.I.Fedorov, I.S.Eremin, E.A.Gurieva & D.M.Rowe, Thermoelectrics handbook: macro to nano. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, 2006.
- [77] M. Beekman, G. S. Nolas Synthesis and thermal conductivity of type II silicon clathrates Physica B, Vol.383, pp.111, (2006).
- [78] D.-H. Kim, T. Mitani Thermoelectric properties of fine-grained Bi₂Te₃ alloys J. Alloys Comp., Vol.399, pp.14, (2005).
- [79] M. Ohta, S. Hirai Synthesis and thermoelectric properties of ternary rare-earth sulfides LnGdS₃ and LnCuS₂ (Ln:Nd, and Sm) The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).

Chapitre II méthode de calcul.

II.1 Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des théories les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [1].

La théorie DFT a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (équation de Schrödinger Independent du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors TDDFT pour Time-Dépendent Density Functional Theorie) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classique. En 1998, Walter kohn (1923) fut récompensé du prix Nobel de chimie pour « son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité » [1].

Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme par exemple l'énergie totale [2].

II.2 Résolution de l'équation de Schrödinger :

Théoriquement l'étude des propriétés électroniques des solides est basée sur la mécanique quantique par la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de N électrons.

L'opérateur Hamiltonien qui représente les différentes contributions à l'énergie total du système est donné par l'équation suivante :

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots\dots (II.1)$$

Où E est l'énergie totale du système.

Ψ : Sa fonction d'onde (fonction propre).

Chapitre II : Méthode de calcul

H: l'hamiltonien.

Cette équation permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires de système :

$$H_T = T_n(R) + T_e(r) + V_{nn}(R) + V_e(r) + V_{ee}(r, R) \dots \dots \dots (II.2)$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{Énergie cinétique des noyaux} \dots \dots \dots (II.3)$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{Énergie cinétique d'électron de masse } m_e \dots \dots \dots (II.4)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Énergie potentielle de répulsion entre les électrons.} \dots \dots (II.5)$$

$$V_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{Énergie potentielle d'interaction entre les noyaux} \dots \dots (II.6)$$

$$V_{ne} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} : \text{Énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons} \dots \dots (II.7)$$

Où :

$$\hbar = h/2\pi \dots \dots \dots (II.8)$$

h: La constante de Planck.

m: La masse d'un électron.

M: La masse d'un noyau.

Z : Sa charge.

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions l'une cinétique et l'autre potentiel. La partie cinétique est composée de terme T_e pour les électrons et T_N pour les noyaux. La contribution à l'énergie potentiel et attractive entre l'électron et noyaux (V_{Ne}), et répulsive entre électron-électron V_{ee} et noyaux –noyaux (V_{NN}). [3]

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c.-à-d. une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur l'approximation adiabatique connue sous le nom « approximation adiabatique de BO » [4] qui est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [5]. Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. Donc, le mouvement des noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [6]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [7].

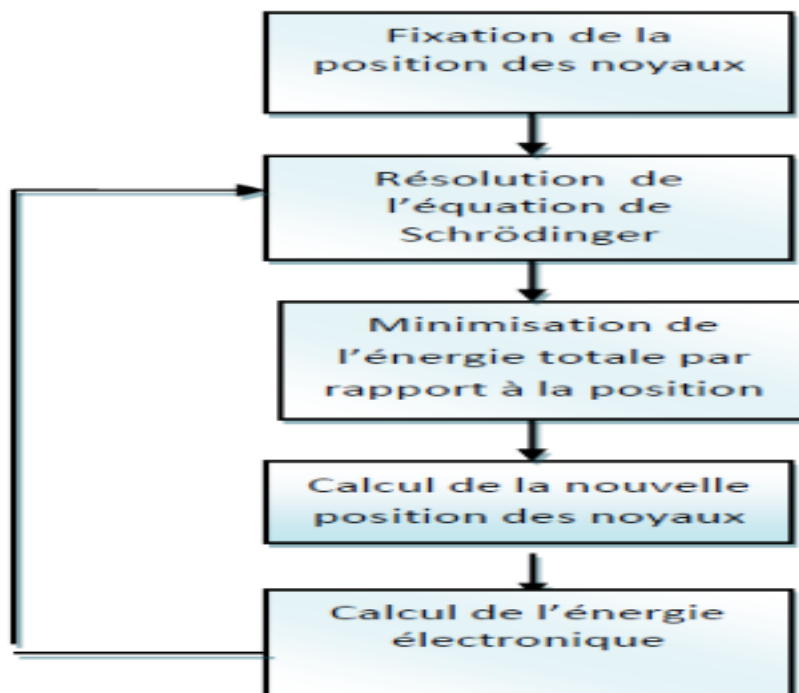


Figure II.1 : Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ne} \dots \dots \dots (II.9)$$

II.4 Approximation de Hartree

Une des premières méthodes permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques [8].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \dots, \vec{r}_N) = (\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N) \dots \dots \dots \text{(II.10)}$$

Il proposa une équation auto cohérente d'une particule singulière pour décrire approximativement la structure électronique de l'atome. Chaque atome est considéré en mouvement dans un potentiel effectif. L'équation de Schrödinger dans l'approche de Hartree pour un électron est:

$$\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \dots \dots \dots \text{(II.11)}$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \dots \dots \dots \text{(II.12)}$$

$$V_{ext}(\vec{r}) = Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} \quad \text{Est l'interaction électron-noyau}$$

$V_H(\vec{r}) = e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ Est l'action des autres électrons où on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(\vec{r}')$. c'est -à -dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$ provenant de l'ensemble des électrons voisins.

Les fonctions propres résultant de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}') = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \dots \dots \dots \text{(II.13)}$$

La relation "densité - potentiel" est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon_0} \dots \dots \dots \text{(II.14)}$$

Où ϵ_0 est le constant diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes.

Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

Inconvénients :

1. Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
2. Un gros problème, c'est que chaque électron ressent sa propre charge.
3. La fonction d'onde d'Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on échange deux électrons [9].

II.5 L'approximation de Hartree-Fock :

Cette méthode recherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [9], Ici On doit chercher d'abord une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique. Dans le schéma de Hartree Fock, on utilise une approximation pour la fonction d'onde poly-électronique. Pour ce faire, on fait appel à la méthode de déterminant de Slater qui permet de résoudre le problème électronique dans le cas le plus général.

On définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N sur N spin-orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [10].

$$\chi(\vec{x}) = \Phi(\mathbf{r})\sigma(r)\dots\dots\dots(\text{II.15})$$

$\Phi(\mathbf{r})$ est l'orbital, $\sigma(r)$ est le spin.

Les fonctions de spin sont ortho normalisées :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \text{ et } \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

Les spin-orbitales sont construits de manière qu'ils soient orthogonales :

$$\chi_j^*(\vec{X})\chi_i(\vec{X})dx = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \dots\dots\dots(\text{II.16})$$

Avec

On écrit le déterminant de Slater comme:

$$\psi_0 = \Phi_{SD} \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{bmatrix} \dots\dots\dots(\text{II.17})$$

Ou bien on utilise la notation avec les éléments diagonaux :

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \{ \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \dots \dots \chi_N(\vec{x}_n) \} \dots\dots\dots(\text{II.18})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ Est le facteur de normalisation valable pour les spin-orbitales orthonormées. La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c'est-à-dire que le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Une propriété importante de déterminant de Slater est le théorème d'expansion : Les déterminants de Slater construits sur une base complète de spin-orbitales forment une base complète pour les fonctions antisymétriques à N fermions.

Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater [10]. L'étape suivante consiste à utiliser le principe variationnel pour trouver le Φ_{SD} qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier les $\{\chi_1\}$ (à condition qu'ils gardent l'ortho normalité) pour obtenir l'énergie minimale:

$$E_{HF} = \min E (\Phi_{SD}) \dots\dots\dots(\text{II.19})$$

Qui est :

$$E_{HF} = \min \langle \Phi_{SD} | T + V_{ee} + V_{ext} | \Phi_{SD} \rangle \dots\dots\dots(\text{II.20})$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe. Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \Phi_{SD} | V_{ee} | \Phi_{SD} \rangle = E_H[\Phi_{SD}] + E_X[\Phi_{SD}] \dots\dots\dots (II.21)$$

Le premier terme est la contribution de Hartree, Le deuxième terme l'intégrale d'échange.

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui introduite par la forme antisymétrique de ψ , ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [4] Les deux théorèmes sont comme suit:

Théorème 01 :

Il existe une relation biunivoque entre le potentiel extérieure (V_{ext}) et la densité (ρ) de l'état fondamental d'un plusieurs électrons (atome, molécule, solide). [11]

Théorème 02 :

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons (F_{HK} est universelle). $E_{V_{ext}}$ Atteint sa valeur minimale (qui est l'énergie total à l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à (V_{ext}) donné [11].

II.6 L'équation de Kohn-sham :

Publier en 1965 [12] : a permet au DFT de devenir un outil pratique, pour déterminer la densité de l'état fondamental ; l'énergie de corrélation Définie comme une partie de l'énergie total $E_C(\rho)$ et $E_{HC}(\rho)$

$$E_C(\rho) = T + V \dots\dots\dots (II.22)$$

$$E_{HF}(\rho) = T_0 + V_H + V_X(\rho) \dots\dots\dots (II.23)$$

T : fonctionnel d'énergie cinétique (exacte).

Chapitre II : Méthode de calcul

V : fonctionnel du potentiel élec élec (exacte).

T_0 : Fonctionnel d'énergie cinétique du gaz d'électron sans interaction

V_H : Pour la contribution de Hartree

V_X : Pour la contribution d'échange de (2:4:1) et (2:4:2) on a :

$$V_C = T + T_0 \dots\dots\dots (II.24)$$

C'est la contribution de corrélation.

La contribution d'échange à toute l'énergie est définie comme, la pièce qui est présente dans la solution de Hartree-Fock, mais absent dans la solution de Hartree. Évidemment, avec le fonctionnel Hartree, donné par :

$$E_H = T_0 + V_X \dots\dots\dots (II.25)$$

$$V_X = V - V_H \dots\dots\dots (II.26)$$

On peut maintenant réécrire le fonctionnel de Hohenberg – Kohen :

$$F_{HK} = T_0 + V_H + V_{XC} \dots\dots\dots (II.27)$$

Avec : V_{XC} est le fonctionnel de l'énergie d'échange, corrélation ; on suppose que V_{XC} est connue donc : le fonctionnel d'énergie peut être écrire explicitement comme suite :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \dots\dots\dots (II.28)$$

C'est le fonctionnel d'énergie du gaz d'électrons sans interactions sous le potentiel externe due aux noyaux et a l'effet d'échange –corrélation.

L'Hamiltonien de Kohen-scham est :

$$\widehat{H}_{KS} = \widehat{T}_0 + \widehat{V}_H + \widehat{V}_{XC} + \widehat{V}_{ext} \dots\dots\dots (II.29)$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext} + V_{XC} \dots\dots\dots (II.30)$$

Où le potentiel d'échanger-corrélation est donné par le dérivé fonctionnel.

$$\widehat{V}_{XC} = \frac{\delta V_{XC}}{\delta V} \dots\dots\dots (II.31)$$

Et le théorème de Kohn-Sham s'écrit :

-La densité $\rho(\vec{r})$ exacte de de l'état fondamental d'un système de N-électron est [12] :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r})^* \varphi_i(\vec{r}) \dots\dots\dots (II.32)$$

Où les fonctions d'onde du particule-isolés ont les solutions du N bas-énergie l'équation de

Kohn-Sham :

$$\widehat{H}_{KS} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \dots\dots\dots (II.33)$$

– À noter que φ_i décrit des quasi - particules mathématique sans une séance physique direct, seulement la densité d'état global de ces quasi -particule est égal à la densité d'électron ;

De même né pas l'énergie d'électron.

- Dans cette équation : V_H et V_{XC} , dépend de $\rho(\vec{r})$ et $\rho(\vec{r})$ dépend du φ_i rechercher ; donc

C'est un problème self -consistent. L'opérateur V_H de Hartree et l'opérateur d'échanger-corrélation V_{xc} dépendent de la densité $\rho(\vec{r})$ qui dépend alternativement φ_i du déterminent l'équation originale (V_H et V_{XC} dans HKS), et l'équation ne peuvent pas être notées et résolues avant que sa solution soit connue un procédé Itératif est nécessaire pour s'échapper de ce paradoxe. Certains ρ_0 sont devinés, et un HKS1 hamiltonien est construit avec lui. Le problème de la valeur propre est résolu, et a comme conséquence un ensemble de duquel un ρ_1 de densité peut être dérivé. Pour la plupart différera du Maintenant le est employé pour construire HKS2, qui rapportera un ρ_2 (voir Fig II.4.1), etc.

φ_1 Le procédé peut être installé de telle manière que cette série converge à un ρ_f de densité qui produit d'un HKSf qui rapporte. ρ_f Comme solution encore : cette densité finale est alors conformé avec l' hamiltonien.

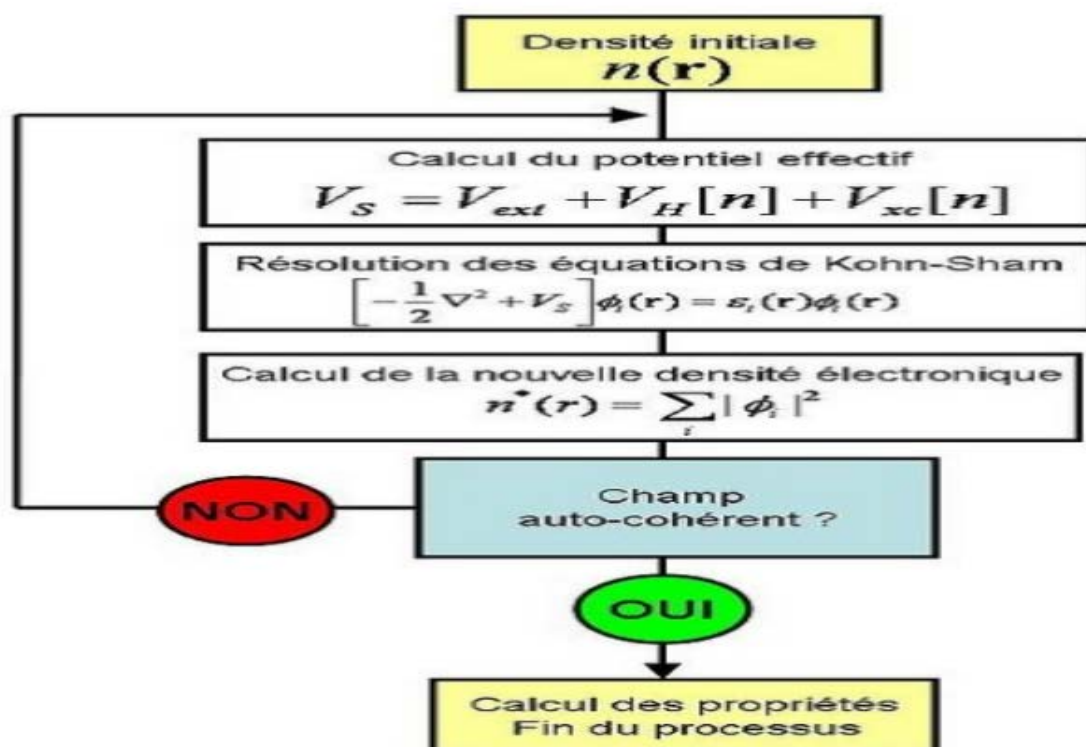


Figure. II.2 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn- Sham [12].

II.7 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA [13].

Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est ainsi remplacée par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \dots\dots\dots (II.34)$$

$$\text{Avec } E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \dots\dots\dots (II.35)$$

D'après la fonctionnelle d'échange de *Dirac* [14]

Les calculs Monte-Carlo quantiques de *Ceperley* et *Alder* [15] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises du $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par *Vosko, Wilk* et *Nusair* (VWN) [16] et par *Perdew* et *Zunger* [17] pour aboutir à une forme analytique de $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$.

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes *f* ou *d* étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de *Mott-Hubbard* ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations) [18-19] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla \rho(\vec{r})$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \dots\dots\dots (II.36)$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par *Perdew* et *Wang* (PW91) [20-21] et *Perdew, Burke* et *Ernzerhof* [22-23].

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les

modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

Méthodes des ondes planes augmentés linéarisés (FP-LAPW) :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater (1937-1964) donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (APW) et ces motivations dans la méthode (LAPW) [24].

Méthodes de l'onde plane augmentée (APW) :

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux type de région :

- I. la première région est prise près du noyau atomique, ou le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères « *Muffin-Tin* » (*MT*) de rayon R_a , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger ».
- II. La deuxième région c'est la région interstitielle (I), ou le potentiel est considéré

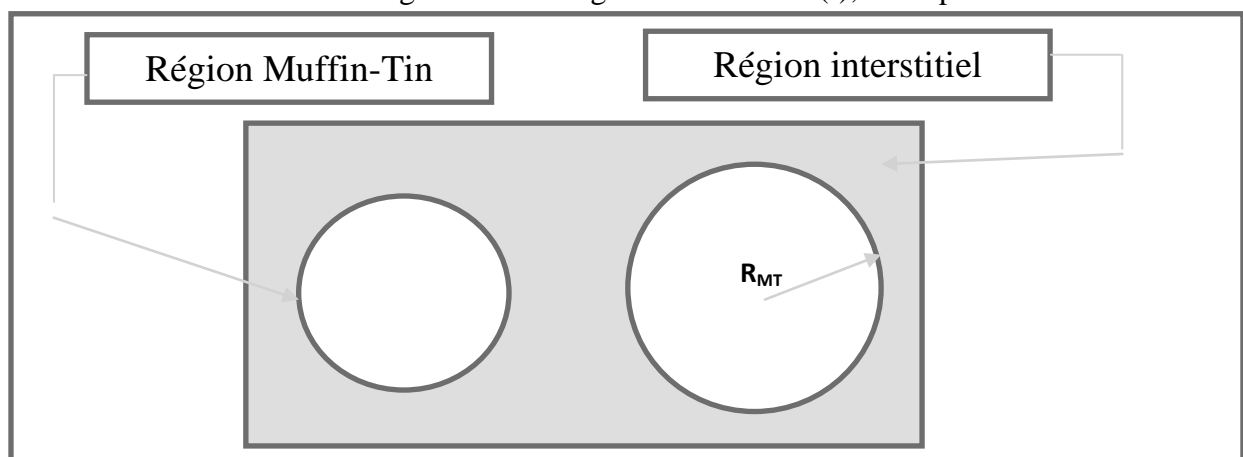


Figure II. 3 : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»[25]

Principe de la méthode APW :

La méthode LAPW est une méthode destinée à résoudre l'équation de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamentale, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées aux problèmes. Dans la méthode LAPW les bases à l'intérieure de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonction radiale $U_l(\vec{r})$ $Y_{lm}(\vec{r})$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l^*(\vec{r})$ $Y_{lm}(\vec{r})$.

Les fonctions U sont définies exactement comme dans la méthode APW avec E_L fixe. La dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait à l'équation :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} = V(r) - E_l \right\} r U_l^*(\vec{r}) = r U_l(\vec{r}) \dots \dots \dots (II.37).$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U_l^* assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité avec les ondes planes de l'extérieure. Les fonctions d'ondes ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode (LAPW) :

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} C \exp i(G + K)r. \quad r > R_a \dots \dots \dots (II.38)$$

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}) + B_{lm} U_l^*(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) . \quad r < R_a \dots \dots \dots (II.39)$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions U_l . On remarque que dans la méthode (LAPW), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté vibrationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode (APW). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l'(E_l, r) + \theta ((E - E_l)^2) \dots \dots \dots (II.40)$$

$((E - E_l)^2)$ c'est l'erreur quadratique énergétique

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$ 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 d' E_l . Dans le cas où ceci est impossible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode (APW). En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l^* sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode (LAPW). Takeda et Kubler ont proposé une généralisation de la méthode (LAPW) dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode (FP-LAPW), Standard. Singh a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes [24].

Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques sphériques à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential » [24].

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

$$V(r) = \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \quad \text{À l'intérieure de la sphère.....(II.41)}$$

$$V(r) = \sum_{lm} V_k e^{ikr} \quad \text{À l'extérieure de la sphère..... (II.42)}$$

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

$$\rho(r) = \sum_k \rho_k e^{ikr} \quad r > R_a \dots\dots\dots (II.43)$$

$$\rho(r) = \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm} \quad r < R_a \dots\dots\dots (II.44)$$

II.8 Code Wien2k :

Dans cette étude, le programme WIEN2k utilisé a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Le code a été distribué pour la première fois en 1990 [26] dont Les versions sont suivantes Wien93, Wien97 et Wien2k [27]. Le programme a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [28-29], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [30], les oxydes non ferromagnétiques [31] et même les molécules [32].

Le code WIEN2k est constitué de différents programmes indépendants, liés par le C-SHELL SCRIPT, illustrés dans le diagramme suivant [33] :

NN : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f , d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure cas .strict (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé cas output.

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

SYMMETRY : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier cas. struct (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes

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

LSTART.: Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 (POTENTIEL) : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_X ; il utilise la densité d'électrons totale comme input.

LAPW0: divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid) [34].

LAPW1:(BANDES) : est un sous-programme qui trouve l'hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier cas.vector) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul [34].

LAPW2 : utilise le fichier cas.vector ; il calcule l'énergie de Fermi, l'expansion des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

LCORE : calcul les états du coeur de la partie sphérique du potentiel [34].

MIXER : est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du coeur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutés pour produire la nouvelle densité totale [34] qui sera utilisée à l'itération suivante

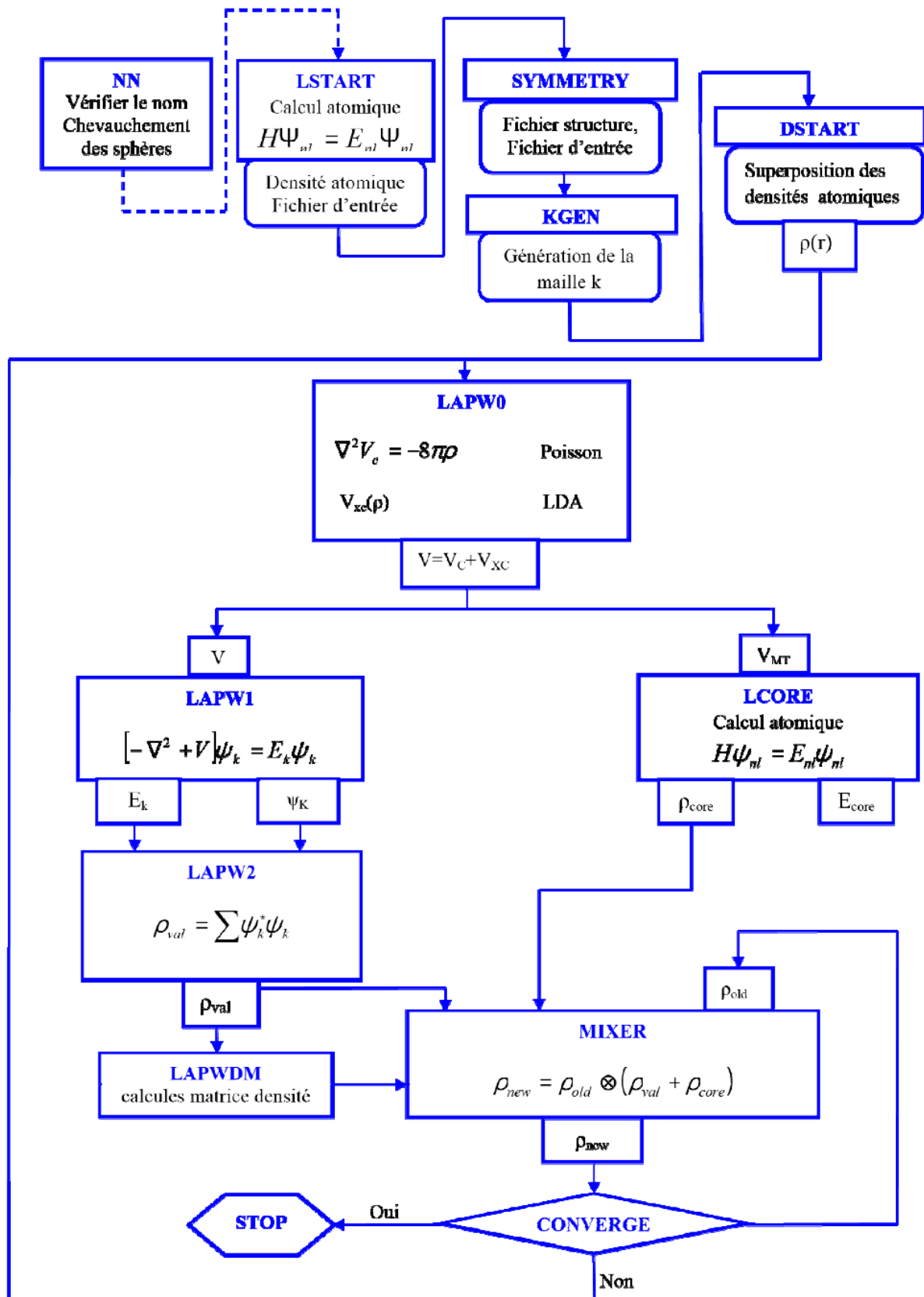


Figure II.4 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

II.9 Conclusion :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées, est imposée comme un moyen relativement rapide pour simuler les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques de la matière

La DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Il existe des techniques de calcul des propriétés physiques mises au point au cours des dernières décennies, 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

Bibliographie :

- [1] W. Kohn and L. Sham, *phys. Rev.* 1965.
- [2] D. Yagoubi. Etude de propriétés structurelles élastiques, électroniques et magnétiques du composé full heusler .mémoire de master en physique. Université Dr.Tahar Moulay de Saida.2017.
- [3] M. Born, J.R Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, (1927) 457.
- [4]: P.Hohenberg and W.Kohn, *phys.Rev.*136, B864(1964)
- [5]: W.Kohn L.J.Sham, *Phys.Rev.* .136, B1133 (1965)
- [6]: E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934).
- [7]: D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [8] Samir Matar, *Approches Monoélectroniques*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [9] F. Gautier, *Les Principes de Calcul de Structure de Bande et la Notion de Pseudo Potentiel*, *Journal de Physique*, Colloque C3 (1967).
- [10] Bernard Silvi, *Méthode de Hartree fock*, Laboratoire de Chimie Théorique (UMR 7616), Université Pierre et Marie Curie (Preprint).
- [11] Z.Ayat. calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres rares déterminées par le code de simulation WIEN2K. Université de Kasdi Merbah ourgla.2006.
- [12]. E Sjöstedt, L Nordström and D. J. Singh 2000 *Solid State Commun.* 114, 15.
- [13] A. Rouabhia, *Thèse de Magister*. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [14] P.M.A. Dirac, —*Quantum Mechanics of Many-Electron Systems*||, *Proc. Roy. Soc (Londres)* 123 (1929), 714-733
- [15] D.M. Ceperly, B. J. Alder, —*Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*||, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), 566-569.

- [16] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, —Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.*, 58 (1980), 1200-1211.
- [17] J.P. Perdew, A. Zunger, —Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23 (1981), 5048-5079.
- [18] J.P. Perdew, P. John, « Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole », *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), 1665–1668.
- [19] J.P. Perdew, —Generalized gradient approximations for exchange and correlation—A look backward and forward, *Physica B* 172 (1991), 1-6.
- [20] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, —Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the Generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B* 46 (1992), 6671-6687.
- [21] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. —Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4978-4978.
- [22] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, —Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865-3868.
- [23] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. —Erratum: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 1396-1397.
- [24] [7]A.Boumaza.Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires .these de doctorat En physique. Université Badji –Mokhtar.2014.
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz (2001).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz (2016).
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59, 399 (1990).
- [28] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28, 259 (2003).

- [29] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [30] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [31] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [32] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [33] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [34] Shishkin M, Marsman M and Kresse G, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 246403.

Chapitre III résultats et discussion.

II.1 Introduction

Durant ce travail, on va étudier la propriété physique d'un alliage full-Heusler Fe_2VAl , plus précisément, on va déterminer sa structure cristallographique, leurs propriétés électroniques et leurs propriétés thermoélectriques.

III.2 Détails de calculs :

Dans ce travail, nous avons utilisé des calculs relativistes avec la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2k [1] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité [DFT][2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation de gradient généralisé [GGA] paramétrisé par le critère de Perdew, Brouke et Erzenhof [3]. Les fonctions de base, sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non-chevauchées entourant les sites atomiques (Sphères de muffin-tin) et en ondes planes dans la région interstitielle. Dans la région de muffin-tin, le développement radial en l du potentiel non-sphérique et de la densité de charge est effectué jusqu'à la valeur $l_{\max}=10$. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure $K_{\max}R_{MT}=7$ où R_{MT} est le rayon moyen des sphères de muffin-tin. Pour la structure cristalline cubique à faces centrées de Fe_2VAl , nous avons utilisé des rayons du muffin-tin de 2.24, 2.16 et 2.08 Bohr, pour le **Fe**, **V** et **Al** respectivement. L'intégration k sur la première zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [4] avec 3000 points spéciaux. En premier lieu nous avons effectué des calculs scf (champ self consistant) en guise de test de convergence et le procédé itératif est répété jusqu'à ce que l'erreur sur l'énergie totale calculée soit inférieure à 10^{-5} Ry.

III.3 La structure cristalline des alliages d Heusler :

L'alliage full Heusler Fe_2VAl se cristallise dans la structure $L2_1$ de composition stœchiométrie de type X_2YZ , cet alliage est de type Cu_2MnAl . La maille élémentaire se compose de quatre sous-réseaux cubique à faces centrées avec les positions V ($1/4, 1/4, 1/4$), Fe ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), Fe ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$) et Al ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Cette structure appartient au groupe spatiale 225 (Fm $3m$):.

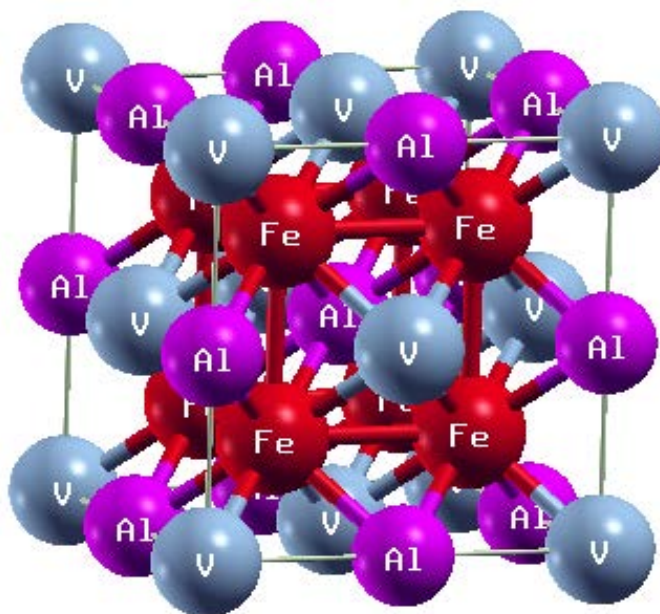


Figure III.1 : La structure cristalline du composé Fe₂VA1.

III.4 Les propriétés structurales :

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques.

Les propriétés structurales sont obtenues par minimisation de l'énergie totale dépendante du volume de composé Fe₂VA1 dans la phase cubique à faces centrées (Figure III.1). Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. La constante du paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , sont obtenues par ajustement non linéaire de l'énergie totale en fonction du volume selon l'équation de Birch Murnaghan [5].

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

Avec E : l'énergie totale, E_0 : l'énergie de l'état fondamental, B : module de compression, B' : dérivée première du module de compression, V : volume de la maille et V_0 : volume de la maille à l'état d'équilibre.

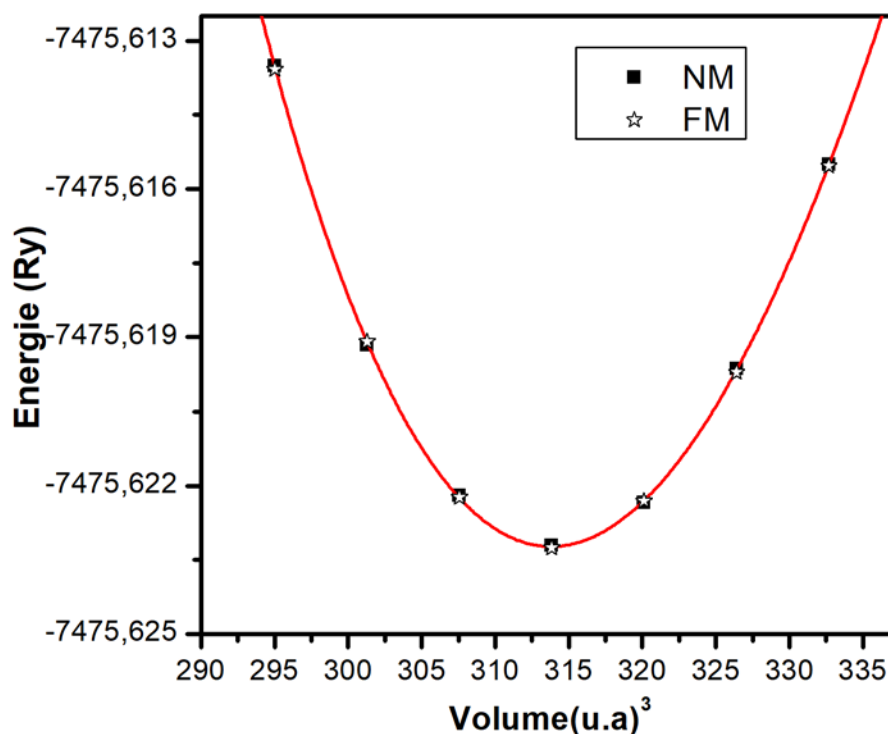


Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) de l'alliage Fe₂VAI.

Nous avons calculé l'énergie totale du système (Fe₂VAI) en fonction du volume, pour les deux phases (magnétique et non magnétique) figure (III.2). La phase la plus stable correspond à celle qui a une énergie totale la plus petite (comme les énergies sont négatives, il s'agit en fait de l'énergie la plus grande en valeur absolue). On remarque que les deux courbes sont superposées. D'après cette figure, nous constatons que Fe₂VAI est stable dans l'état non magnétique et nous prévoirons que le moment magnétique total sera nul.

Dans le tableau III-1, nos résultats d'optimisation de structure du Fe₂VAI par les approximations GGA sont récapitulés. La constante de réseau obtenue est inférieure de 1 % de la valeur expérimentale 5,76 °A [6,7], et similaire à d'autres études DFT [8,9,10]

$a_0(\text{Å})$	$V_0(\text{a.u.}^3)$	B(GPa)	B'	$E_0(\text{Ry})$
5.7086	313.8903	223.9977	4.4788	-7475.623243

Tableau III.1 : La constante de réseau d'équilibre a_0 , volume V_0 , l'énergie E_0 , le module structure B du composé full Heusler Fe₂VAI

III.5 Structure de bandes

Dans la partie suivante, nous avons calculé la structure de bandes électroniques (SB) de composé Fe_2VAl en utilisant la constante de réseau optimisée trouvé précédemment et sans appliquer l'énergie Hubbard U sur aucun des atomes du composé Fe_2VAl . Nous avons fait des calculs polarisés en spin. Ces calculs montrent que les moments magnétiques, total et atomique du composé Fe_2VAl sont nuls ce qui prouve que le composé Fe_2VAl est un matériau non magnétique ce qui a été confirmé par les propriétés structurales. Ce résultat est en bon accord avec d'autres études théoriques [11,12] et expérimentales [6,9]. La Fig.III.3 montre la structure de bande de Fe_2VAl le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (ZB). A partir de cette figure, on remarque un petit chevauchement indirect entre le bas de la bande de conduction (point X) et le haut de la bande de valence (point Γ). Ce type de chevauchement se caractérise les semi-métaux. Alors, Le faible chevauchement indirect entre ces deux bandes conduit à la formation d'une pseudo gap interdite d'une valeur de 0,13 eV. Ce résultat est en bon accord avec d'autres études DFT [13,14,15]. Par conséquent, le composé Heusler Fe_2VAl présente un caractère semi-métallique non ferromagnétique.

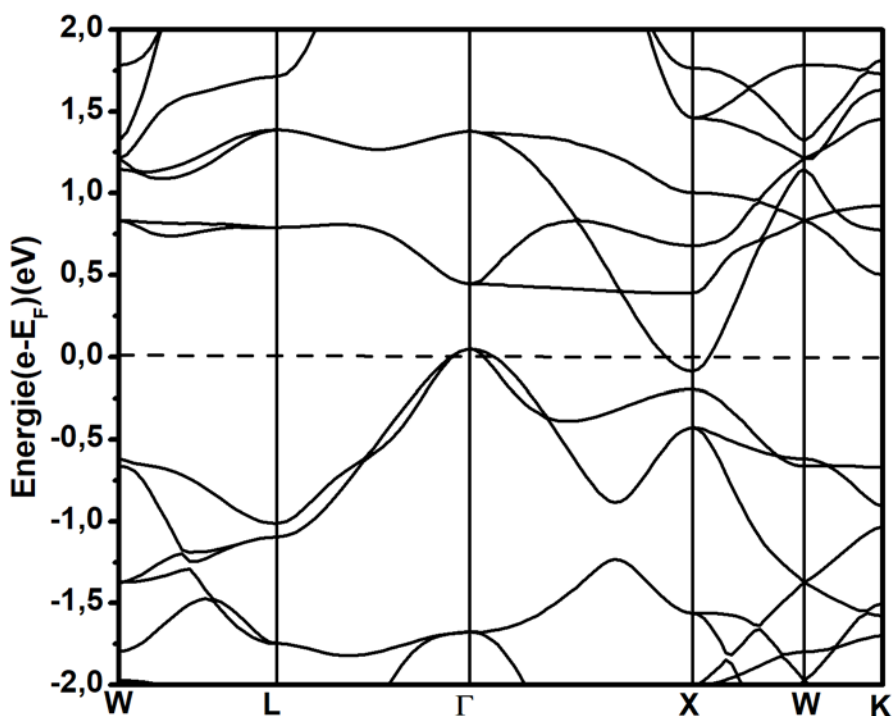


Figure III.3 : Structure de bandes du composé Fe_2VAl

La figure III.4 révèle également un manque de périodicité dans la structure de bande. Les deux points X sont équivalents et forment un chemin fermé le long des directions de haute symétrie XLGX (voir figure III.4) dans la première zone de Brillouin (ZB). Par conséquent, les bandes le long de ce chemin devraient revenir aux mêmes valeurs propres. Cependant, ce n'est pas le cas, comme l'illustre la figure III.4. Cette anomalie dans la structure de bande est due au potentiel d'échange et de corrélation qui est une approximation et n'est pas exacte. Ce problème peut être résolu en ajoutant le potentiel Hubbard au potentiel d'échange et de corrélation. Cette méthode généralement utilisé dans les composés qui contient des atomes d ou f dont leurs couches périphériques.

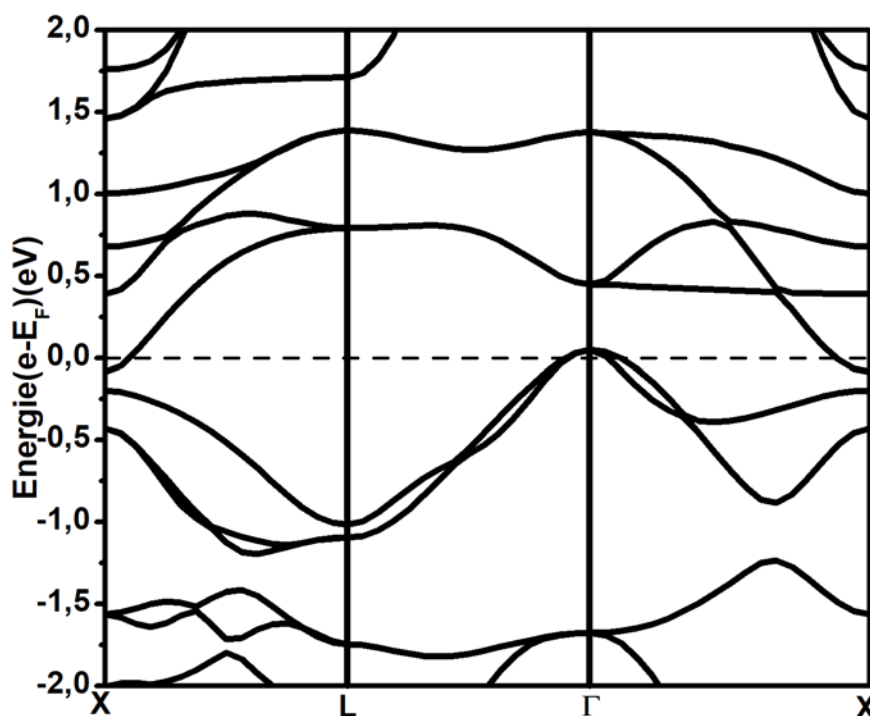


Figure III.4 : La structure de bandes de composé Fe₂Val suivant un chemin fermi XLGX.

III.6 L'application du modèle Hubbard sur Fe₂VAL

Ensuite, nous présentons les résultats de la structure de bande Fe₂VAL avec l'inclusion du paramètre U uniquement sur V. La figure III.5 montre que la structure de bande change lorsqu'une valeur de 4eV de U est ajouté. L'inclusion de U modifie principalement la bande de conduction comme indiquer par une autre étude [17]. On remarque que la valeur propre de la bande de conduction au point X se déplace vers le haut et le problème de périodicité de la structure de bande disparaît. Ce résultat est en très bon accord avec la

récente étude DFT [18]. La valeur précise de U est difficile à déterminer sans données expérimentales qui ne sont pas disponibles à l'heure actuelle à notre connaissance. Alors, l'inclusion de l'énergie Hubbard U uniquement sur V et sa valeur $U=4\text{eV}$ sont tirées directement de la référence [18] parce que ce problème dépasse le cadre d'un master et ne sera pas discuté dans ce mémoire.

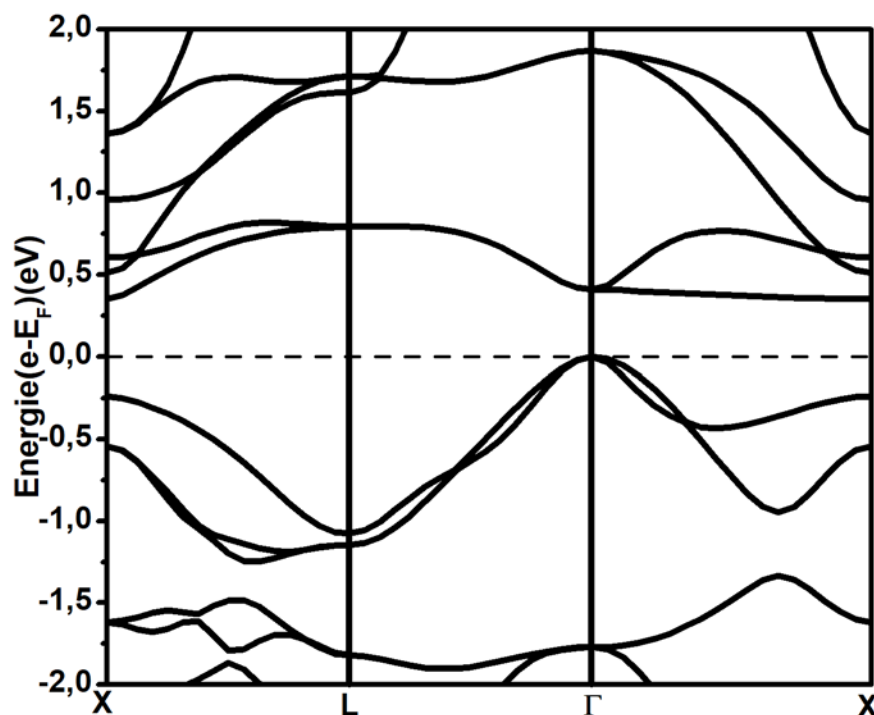


Figure III.5 : La structure de bandes de composé Fe₂Val suivant un chemin fermi XLGX en ajoutant l'énergie d'Hubbard $U=4\text{eV}$ sur l'atome V uniquement.

III.7 Densité d'états totale et projetées-décomposées.

Dans une tentative d'analyser la structure de bande et de mieux comprendre les propriétés électroniques du composé étudié, nous avons tracé la densité d'états totale (TDOS) et les densités d'états atomiques projetées-décomposées (PDOS) Fig. III.6

Nous pouvons remarquer sur la (PDOS) l'existence de trois régions :

- La première région d'énergie entre $[-10, -6\text{ eV}]$ est une région isolée des autres, elle provient principalement d'une contribution importante des états 3s de l'atome Al et faible contribution des états 4s des atomes de Fe et V.
- La seconde région d'énergie entre $[-6, 0\text{ eV}]$ provient principalement des états 3d des atomes Fe et V et une faible contribution des états 4p de l'atome Al.

- Pour la troisième région Les bandes d'énergie entre $[0, 7\text{eV}]$ sont attribuées aux fortes hybridations entre les états d des métaux de transition Fe/V qui créent les états liants et les états anti-liants. Cette hybridation est essentielle pour la formation d'une bande interdite de (0.41eV)

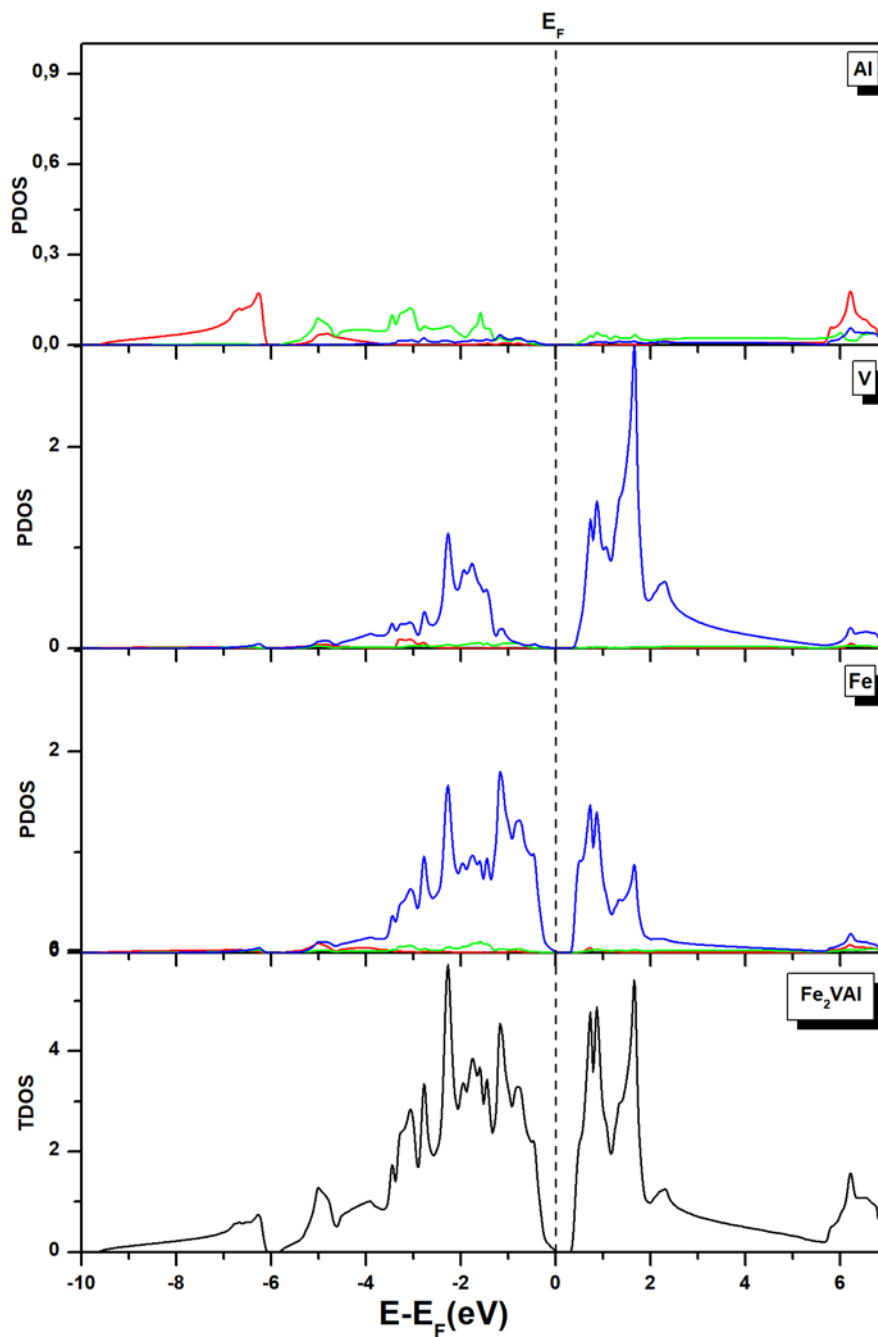


Figure III 6 : Densité d'états totale et projetées-décomposées, (Couleur noir) DOS totale, (couleur rouge) les états s, (couleur vert) les états p, (couleur bleu) les états d.

III.8 Propriétés thermoélectriques

Dans cette partie, nous allons calculer les propriétés thermoélectriques du matériau full Heulser Fe_2VAl en considérant l'énergie Hubbard $U=4\text{eV}$ uniquement sur l'atome V. Pour cela, nous avons utilisé le code BoltzTraP [19] intégré dans le package Wien2k utilisé dans notre travail.

La variation du coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique (σ/τ), la conductivité thermique électronique (κ/τ) (divisée par le temps de relaxation (τ) des électrons et des trous) et le facteur de puissance (PW) en fonction du potentiel chimique aux différentes températures 300, 600 et 900 K sont représentées dans les figures III.7, III.8, III.9 et III.10 respectivement. D'après ces figures, on peut voir que S diminue avec l'augmentation de la température T (Fig. III.7). On remarque aussi que S change son signe de négatif au positif au voisinage de niveau de Fermi (E_F), ce qui confirme l'existence des porteurs de charge négatif (les électrons) et des porteurs de charge positif (les trous). Les valeurs maximales de S obtenues sont $486 \mu\text{V/K}$ et $586 \mu\text{V/K}$ pour les types p et n, respectivement (voir figur III.7). Ces résultats capturent l'asymétrie dans la variation de S et sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [20,21]. Tandis que, la figure III.8 montre que la conductivité électrique (σ/τ) est indépendante de la température dans le domaine considéré. D'autre part, on observe une augmentation apparente de la conductivité thermique (κ/τ) (Fig. III.9) et le facteur de puissance PF (Fig. III.10) avec l'augmentation de la température (T). De plus, les valeurs élevées du facteur de puissance ($PF = S^2\sigma$) au-dessus du niveau de Fermi (E_F) dans tous les domaines de température, indique que les électrons sont responsables du transport de charge dans ces domaines.

Afin de quantifier l'efficacité thermoélectrique des composés étudiés dans ce mémoire nous avons calculés la variation du facteur de mérite en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température (Fig. III.11) pour vérifier si le système pouvait se rendre jusqu'aux plus hautes températures. Les valeurs maximales du ZT sont 0.9 à 300K. la valeur élevée de ZT (0.9) due principalement à sa faible conductivité thermique et sa grande valeur de Seebeck. Une diminution du facteur de mérite est observée sur toute la gamme de température (Fig. III.9).

Le tableau 2 montre les résultats trouvés des quantités S , (σ/τ), (κ/τ), PF et ZT à température ambiante (300 K). D'après les résultats obtenus, le composé Fe_2VAl est un candidat promoteur pour la fabrication des dispositifs thermoélectriques puisque la valeur de ZT est de l'ordre 1 à la température ambiante.

E_g (eV)	PF ($Wm^{-1}K^{-2}s^{-1}$)	S (K^{-1})	σ/τ ($\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$)	κ/τ ($Wm^{-1}K^{-1}s^{-1}$)	ZT
0.41	1.0×10^{12}	4.16×10^{-4}	5.33×10^{17}	4.54×10^{13}	0.9

Tableau III. 2 : Bande interdite indirecte (E_g), coefficient Seebeck (S), la résistivité électrique (σ/τ), la conductivité thermique (κ/τ) et ZT pour une valeur maximale de PF à 300 K du composé Fe_2VAl .

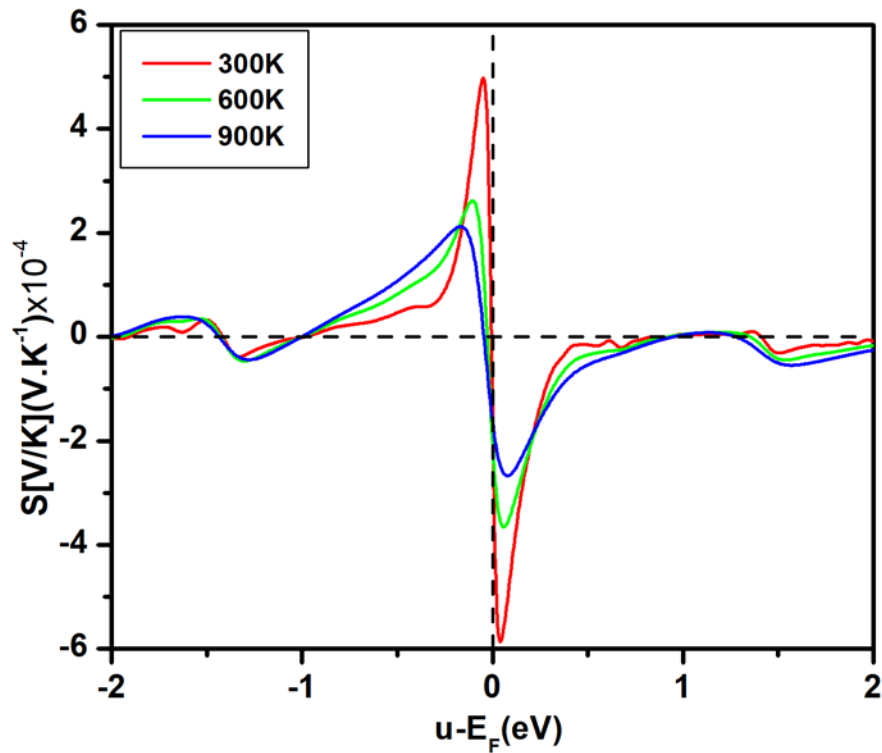


Figure III 7 : Evolution du coefficient de Seebeck en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température du composé Fe_2VAl avec l'inclusion de l'énergie Hubbard $U=4eV$.

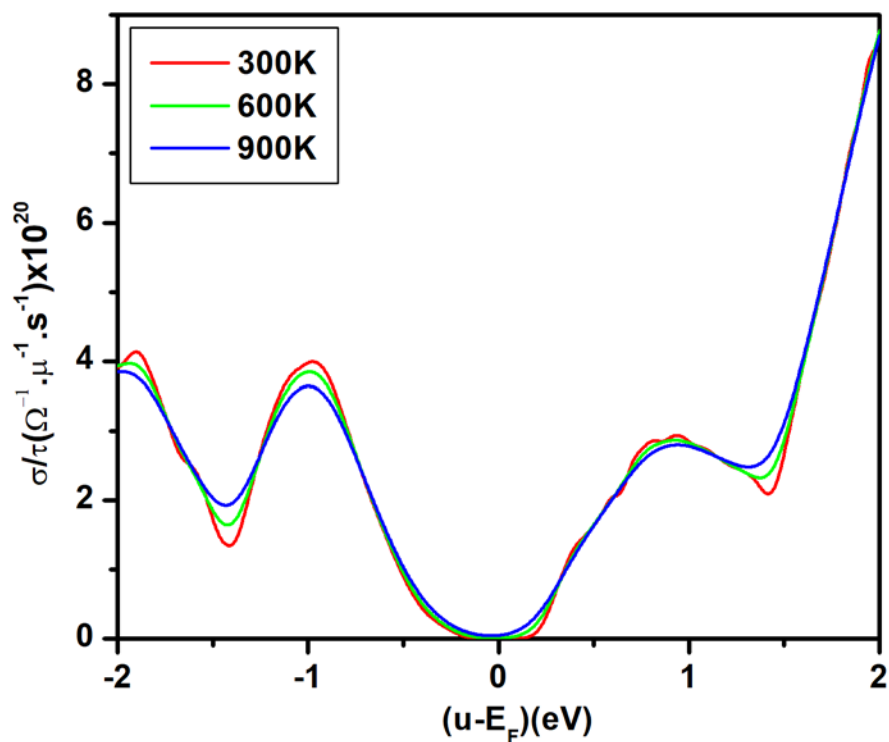


Figure III 8 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température du composé Fe2VA1 avec l'inclusion de l'énergie Hubbard

$U=4\text{eV}$.

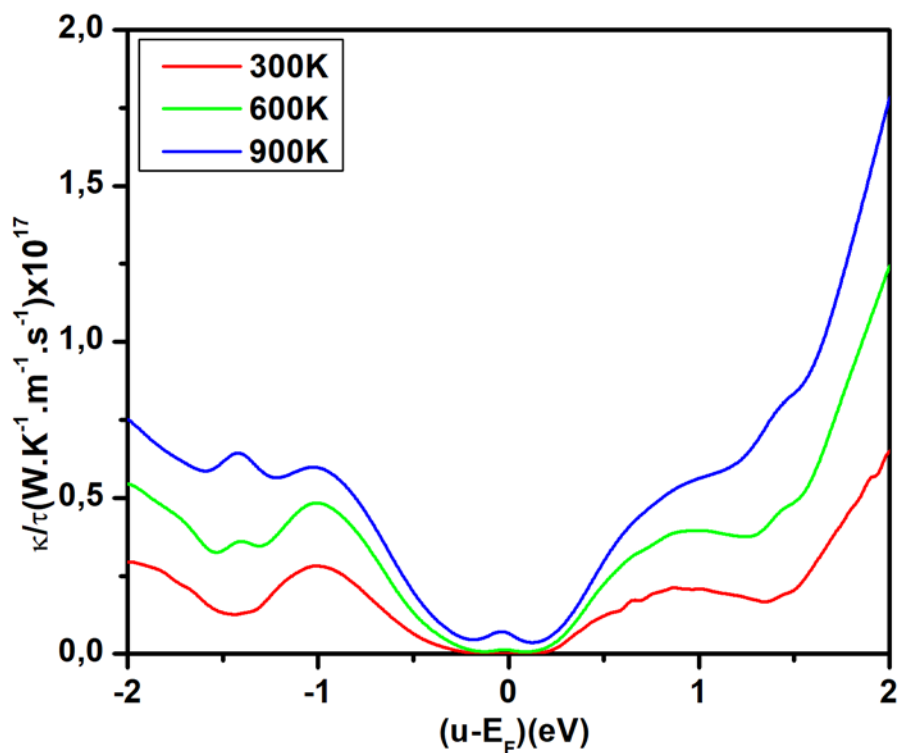


Figure III 9 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température du composé Fe2VA1 avec l'inclusion de l'énergie Hubbard

$U=4\text{eV}$.

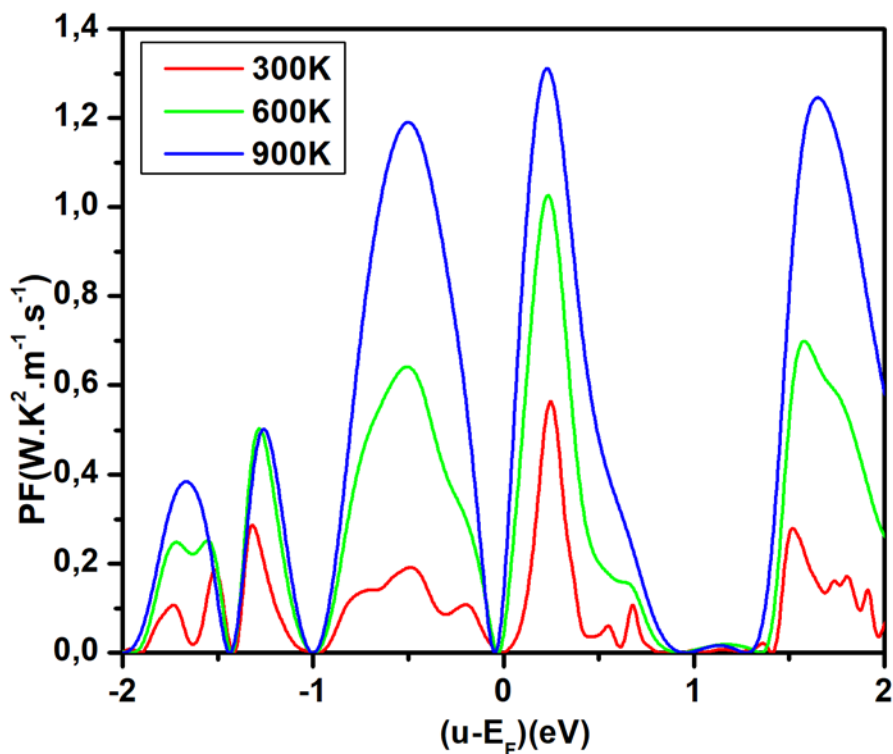


Figure III 10 : Evolution du facteur de puissance en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température du composé Fe2VAI avec l'inclusion de l'énergie Hubbard $U=4\text{eV}$.

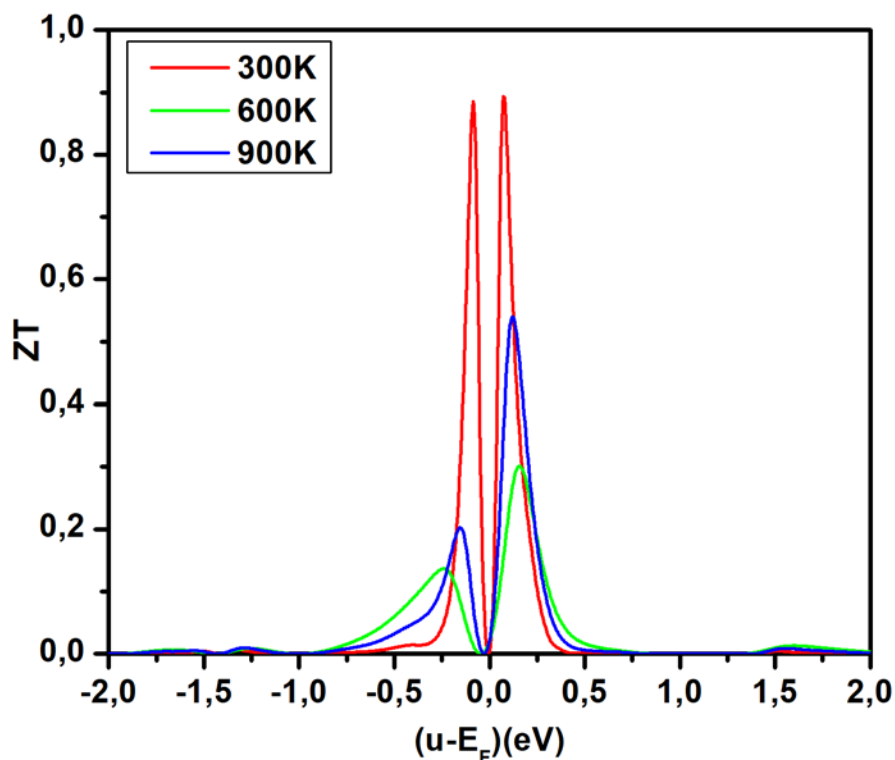


Figure III 11 : Evolution du facteur de mérite ZT en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température du composé Fe2VAI avec l'inclusion de l'énergie Hubbard $U=4\text{eV}$.

References

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, , ISBN :3-9501031-1-2, 2001
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133-A1138, 1965.
- [3] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77: 3865, 1996.
- [4] H. J. Monkhorst, J. D. Park, *Phys. Rev. B* 13:5188,1976
- [5] Muranghan, F.D.: *Proc Natl. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1944).
- [6] Y. Nishino and al, "Semiconductorlike Behavior of Electrical Resistivity in Heuslertype Fe₂VAl Compound," *Physical Review Letters*, vol. 79, pp. 1909–1912, Sept. 1997.
- [7] E. Shreder and al, "Electronic structure and physical properties of Fe₂MAl (M = Ti ,V ,Cr) Heusler alloys," in *Proceedings of the Third Moscow International Symposium on Magnetism*, pp. 7–10, 2005.
- [8] H. Al-Yamani and B. Hamad, "Thermoelectric Properties of Fe₂VAl and Fe₂V_{0.75}M_{0.25}Al (M = Mo, Nb, Ta) Alloys: First-Principles Calculations," *Journal of Electronic Materials*, vol. 45, pp. 1101–1114, 2016.
- [9] G. Y. Guo, G. A. Botton, and Y. Nishino, "Electronic structure of possible 3d 'heavy-fermion' compound," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 10, p. L119,. 1999.
- [10] M. Kumar, T. Nautiyal, and S. Auluck, "First-principles calculations of electronic and optical properties of Fe_{3-x}V_xAl (x=0–3) compounds," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 446001, 2009
- [11] K. Soda and al, "High-resolution soft x-ray photoelectron study of density of states and thermoelectric properties of the Heusler-type alloys (Fe_{2/3}V_{1/3})_{100-y}Al_y," *Physical Review B*, vol. 71, p. 245112, 2005.

- [12] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, “Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, p. 765, 2006.
- [13] A. Fabián-Mijangos, G. Min, and J. Alvarez-Quintana, “Enhanced performance thermoelectric module having asymmetrical legs,” *Energy Conversion & Management*, vol. 148, pp. 1372–1381, Sept. 2017. 18
- [14] X. F. Zheng, C. X. Liu, Y. Y. Yan, and Q. Wang, “A review of thermoelectrics research – Recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 32, pp. 486–503, Apr. 2014. 19, 21, 23, 25, 26
- [15] J. Garcia, D. A. L. Ramos, M. Mohn, H. Schlöör, N. P. Rodriguez, L. Akinsinde, K. Nielsch, G. Schierning, and H. Reith, “Fabrication and Modeling of Integrated Micro-Thermoelectric Cooler by Template-Assisted Electrochemical Deposition,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 6, pp. N3022–N3028, Jan. 2017. 19
- [16] R. Weht and W. E. Pickett, “Excitonic correlations in the intermetallic Fe_2VAl ,” *Physical Review B*, vol. 58, pp. 6855–6861, 1998.
- [17] D. Do, M.-S. Lee, and S. D. Mahanti, “Effect of onsite Coulomb repulsion on thermoelectric properties of full-Heusler compounds with pseudogaps,” *Physical Review B*, vol. 84, p. 125104, 2011.
- [18] O. Kristanovski, R. Richter, I. Krivenko, A. I. Lichtenstein, and F. Lechermann, “Quantum many-body intermetallics: Phase stability of Fe_3Al and small-gap formation in Fe_2VAl ,” *Physical Review B*, vol. 95, p. 045114, 2017.
- [19] He, J., Amsler, M., Xia, Y., Naghavi, S.S., Hegde, V.I., Hao, S., Goedecker, S., Ozoliņš, V.: *Phys. Rev. Lett.* 117, 046602 (2016)

[20] E. J. Skoug, C. Zhou, Y. Pei, and D. T. Morelli, "High Thermoelectric Power Factor Near Room Temperature in Full-Heusler Alloys," *Journal of Electronic Materials*, vol. 38, pp. 1221–1223, 2009.

[21] Y. Nishino and Y. Tamada, "Doping effects on thermoelectric properties of the off-stoichiometric Heusler compounds $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_x$," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, p. 123707, 2014

Conclusion Générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électronique et magnétique de l'alliage full-Heusler de type Fe_2VAl en utilisant la méthode du premier principe LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Nos calculs de structure de bande électronique du composé Fe_2VAl sans appliquer l'énergie d'Hubbard montrent que les moments magnétiques, total et atomique sont nuls ce qui prouve que le composé Fe_2VAl est un matériau non magnétique. De plus, les calculs montrent aussi que notre composé est un semi-métal avec un pseudo gap interdite d'une valeur de 0,13. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques. Cependant, le problème de non-périodicité des bandes de conduction les plus basses est résolu en ajoutant l'énergie d'Hubbard $U=4\text{eV}$.

L'analyse de DOS donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques différentes orbitales dans les bandes d'énergie on comprend une hybridation entre Fe-3d et V-3d autour de niveau de fermi. Quant à l'atome Al présente une faible contribution autour de niveau de fermi E_f et sa contribution n'apparaît que pour les énergies profondes inférieures à -6eV .

A la lumière des résultats numériques que nous avons obtenus, nous pouvons conclure que le full-Heusler Fe_2VAl qui présente une grande conductivité électrique $5.33 \times 10^{17} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ et une faible conductivité thermique ($4.54 \times 10^{13} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$) ce qui lui procure à température ambiante un coefficient ZT de 0.9, reste un candidat prometteur pour des applications thermoélectriques. Son facteur de mérite peut être grandement augmenté si un dopage approprié est effectué.