

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

عمار ثلجي

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

:

Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : *Physique*
Option : *Physique des matériaux*

Présenté par
Alouani Djaber

THEME

Etude théorique des propriétés d'un matériau thermoélectrique

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

Mr LEDJISI Hamza	Président
Mr KHANCHOUL Saleh	Examineur
Mr HANIFI Mebarki	Examineur
Mr LAGOUN Brahim	Encadreur
Mr MARFOUA Brahim	Co-encadreur

Promotion 2016/2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم و علوم المهندس
:

مذكرة
للحصول على شهادة الماستر في :

ميدان:

الفيزياء
فيزياء المواد

دراسة نظرية لخصائص مادة كهروحراري

السيد: لجيسي حمزة
السيد:
السيد: مبارك حنفي
السيد: العقون إبراهيم

السنة الجامعية 2016\2017

REMERCIEMENTS

Je tiens avant tout à remercier mon encadrant de mémoire, Mr. Lagoun Brahim, de m'avoir proposée ce sujet, pour sa disponibilité, sa patience, son suivi et son soutien constant tout au long de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance.

Je remercie vivement Mr. Marfoua Brahim, qui m'a fait l'honneur d'être co-directeur de ce mémoire. Je lui exprime ma reconnaissance et ma gratitude pour la clarté de ses explications.

J'adresse toute ma reconnaissance à Mr Ledjisi Hamza , pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr. Khanchoul Salah et Mr. Hanifi Mebarki d'avoir acceptés d'être examinateurs de ce travail.

J'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres du laboratoire de Physique des matériaux de l'université de Laghouat, notamment son directeur Mr. LEFKHEIR Ibn-Khaldoun. Leurs aide nous a permis de mener au bien nous calculs.

Je remercie tous les enseignants du Département des Sciences de la matière qui ont enrichit ma formation.

Enfin, je tiens à adresser tous mes remerciements à mes parents et à tous mes collègues et amis.

Dédicace

Je dédie ce travail

*A ma chère mère et mon cher père pour leur soutien et leurs
sacrifices durant mes études et dans toute ma vie*

A toutes mes sœurs

A mes très chers frères

A ma fiancée

A toute la famille

A Sekkouti Mohamed et tous mes amis

Djaber

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Chapitre I : généralité sur la thermoélectricité

I.1 Introduction.....	3
I.2 Historique	3
I.3 Effets thermoélectriques	5
I.3.1 Effet Seebeck	5
I.3.2 Effet Peltier	6
I.3.3 Effet Thomson	6
I.4 les applications actuelles	7
I.5 Les coefficients thermoélectriques	9
I.6 Les matériaux thermoélectriques	10
I.6.1 Les matériaux conventionnels	11
I.6.2 Les nouveaux matériaux	12
I.7 Le choix de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$	13
I.7.1 Introduction	16
I.7.2 Les composés $Mg_2X(X=Si,Sn)$	17
Bibliographies	19

Chapitre II : Le cadre théorique

II.1 Introduction	23
II.2 Equation de Scrodinger	23
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	24
II.4 Approximation de Hartree.....	25
II.5 Approximation de Hartree-Fock	25
II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	26
II.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	26

II.6.2 Equations de Kohn et Sham	27
II.7 Fonctionnelles d'échange et de corrélation	28
II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)	28
II.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	29
II.7.3 Fonctionnelles meta-GGA	29
II.8 Méthodes de calculs	29
II.8.1 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes	29
II.8.2 Intégration de la zone de Brillouin et point K	30
II.8.3 Approximation du pseudo potentiel	31
II.9 Méthode de calculs des propriétés	32
II.9.1 Méthode de calculs les constantes élastiques	32
II.9.2 Méthodes de calculs les modes de vibration	36
Bibliographies.....	37

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction	38
III.2 Les codes de calculs	38
III.3 Les détails de calculs	39
III.4 Propriétés structurales	40
III.5 Propriétés électroniques	42
III.6 Propriétés élastiques	46
III.7 Propriétés vibrationnelles	48
III.8 Propriétés de transport	52
Bibliographies	54
Conclusion générale	55

Liste des tableaux

Tableau III.1 Le paramètre de maille des composés $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$	41
Tableau III.2 paramètres de maille obtenus par la loi de Vegard pour les composés $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).....	41
Tableau III.3 valeurs de gap de nos calculs et des autres travaux pour $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).....	43
Tableau III.4 les constantes élastiques, le module de compression B, le module de cisaillement G, le module d'élasticité E et le coefficient de Poisson de nos résultats et de l'expérience pour $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).....	47

Liste des figures

Figure I.1 Expérience originale de Thomas Johann Seebeck	4
Figure I.2 Schéma de principe de l'effet Peltier	4
Figure I.3 Schéma de principe de l'effet Thomson.....	5
Figure I.4 Schéma de principe de l'effet Seebeck.....	6
Figure I.5 Schéma explicatif de l'effet Thomson.....	7
Figure I.6 Thermocouples composés chacun d'une branche semi-conductrice net p, exploitant les effets Peltier (A, pour la réfrigération) et Seebeck (B, pour la génération d'électricité).....	8
Figure I.7 Evolution des propriétés thermoélectriques S , σ , k et du facteur de mérite résultant ZT en fonction du nombre de porteurs de charge n à température ambiante. La conductivité thermique de réseau est fixée arbitrairement à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$	10
Figure I.8 Evolution de ZT en fonction de la température pour les matériaux conventionnels de type n et type p.....	11
Figure I.9 a) structure cristalline du composé Semi-Heusler MNiSn . b) structure cristalline du composé $\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ le long de la direction $[001]$. c) $[110]$ du rhomboèdre. Les dimères Sb_2^{4-} (orange) sont entourés par les ions Zn^{2+} (bleu). Des ions isolés Sb^{3-} (jaune) forment des colonnes le long de l'axe $[001]$ comme représenté par les tirets sur b).....	13
Figure I.10 Représentation schématique de la structure cristalline de la phase de Chevrel PbMo_6S_8 . Les atome de molybdène sont représenté en noir et, les atomes de soufre en jaune et les atomes de plomb en rouge : ils sont insérés dans la structure.....	14
Figure I.11 Structure cristalline de la skutterudite CoSb_3 a). Structure cristalline du Clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ présentant en bleu clair les atomes de Ba et en bleu foncé les endroits où les gros atomes peuvent être introduits dans les cages de Ga et Ge b).....	15
Figure I.12 Réduction de la taille d'un générateur de refroidissement.....	16
Figure I.13 Prix en euros par kilogramme des éléments chimiques purs en fonction de leur abondance dans la croûte terrestre en ppm massique.....	17
Figure I.14 Tableau périodique.....	17

Figure I.15 Structure cristalline du composé Mg_2Si (Mg_2Sn). Les atomes de Mg en rouge occupent les sites tétraédriques et les atomes de Si (Sn) en vert occupent les sites cfc. Figure issue de la publication.....	18
Figure II.1 Illustration schématisé le potentiel de tout- électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.....	31
Figure III.1 l'interface VNL.....	39
Figure III.2 La création et l'importation VNL.....	39
Figure III.3 les structure cristalline des composées $Mg_2Sn(Si)$ a), $Mg_2Si_{0.25}Sn_{0.75}(Si_{0.75}Sn_{0.25})$ b) et $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$ c). Les atomes de Sn en gris, Si en bleu et Mg en vert.....	40
Figure III.4 Les courbes de paramètres de maille obtenus par la loi de Vegard pour les composés $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).....	42
Figure III.5 structures de bandes des composés $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).....	43
Figure III.6 La densité d'états total et partielle des composés Mg_2Si	44
Figure III.7 La densité d'états total et partielle des composés Mg_2Sn	45
Figure III.8 La densité d'états total et partielle des composés $Mg_2Si_{0.75}Sn_{0.25}$	45
Figure III.9 La densité d'états total et partielle des composés $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$	45
Figure III.10 La densité d'états total et partielle des composés $Mg_2Si_{0.25}Sn_{0.75}$	46
Figure III.11 la dispersion des phonons pour le composé Mg_2Si	48
Figure III.12 la dispersion des phonons pour le composé Mg_2Sn	49
Figure III.13 Ph-DOS pour le Mg_2Si	49
Figure III.14 Ph-DOS pour le Mg_2Sn	49
Figure III.15 la conductivité électrique des composés Mg_2Si et Mg_2Sn	51
Figure III.16 le coefficient Seebeck des composés Mg_2Si et Mg_2Sn	51
Figure III.17 le facteur de puissance des composés Mg_2Si et Mg_2Sn	52
Figure III.18 la conductivité thermique électronique des composés Mg_2Si et Mg_2Sn	53

Introduction générale

Chapitre I :

Généralité sur la thermoélectricité

Chapitre II :

Le cadre théorique

Chapitre III :

Résultats et discussions

Conclusion générale

Introduction général:

La recherche de nouvelles sources d'énergies non polluantes est devenue un enjeu majeur pour nos sociétés. Parmi ces nouvelles sources, les matériaux thermoélectriques qui nous permettent de produire l'électricité à partir de la chaleur perdue qui dégagé par les différentes activités humaines (industrie, secteur automobile.....). Outre la récupération de chaleur, l'application des matériaux thermoélectriques dans le domaine de la réfrigération permettrait la fabrication de dispositifs silencieux et dépourvus de gaz polluants[1]. Cette conversion thermoélectrique n'utilise pas de systèmes mécaniques, aussi complexes que fragiles et coûteux en entretien. Elle est non-polluante contrairement aux batteries parce que les générateurs thermoélectriques ont une durée de vie presque illimitée. A ce titre, la thermoélectricité devrait émerger et jouer un rôle dans les années futures en valorisant les énormes quantités d'énergie perdue et contribuer au développement durable ou s'intégrer à d'autres technologies émergentes.

De nos jours, la majorité des dispositifs thermoélectriques existants concernent des modules réalisés à partir de matériaux à base de Bi_2Te_3 solide et de ses dérivés mais ces matériaux ne sont à la fois ni biocompatibles (matériaux toxiques), ni intégrables à petite échelle (sous leur forme solide). Alors, on va rechercher des nouveaux matériaux qui corrigent ces défauts. Des récentes études [2] montrent que les matériaux à base de magnésium type Mg_2X ($\text{X} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Ge}, \dots$) présentent des propriétés thermoélectriques intéressantes pour des applications en génération d'électricité à haute température. Ainsi, les éléments qui composé ce matériau sont des éléments non toxique et disponible (faible cout). Mais, le rendement des dispositifs thermoélectriques à ce type des matériaux reste limite. Pour améliorer ça, plusieurs idées sont proposées, parmi ces idées: l'idée de formation des solutions solides. Pour le sujet de notre mémoire, nous allons travailler sur cette idée, c'est la solution solide de $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) qui nous permet de réduire leur conductivité thermique comme un paramètre d'amélioration. Nous faisons des calculs *ab initio* sur ces matériaux pour simuler leurs différentes propriétés.

Dans le premier chapitre, nous présentons les principes de bases de la thermoélectricité et les applications thermoélectriques. Après, nous surlignons sur les paramètres thermoélectriques qui permettent d'optimiser les matériaux thermoélectriques. Ainsi, nous exposons les familles des matériaux thermoélectriques. De plus, le choix des matériaux utilisés au cours de nos travaux.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les outils théoriques qui nous les basons dans nos calculs. Nous exposons les méthodes de calculs de quelques propriétés.

Dans le dernier chapitre, nous définissons les deux codes de calculs ATK-VNL et BoltzTraP qui nous utilisons dans ce travail. Nous présentons et discutons les résultats obtenus par les calculs des propriétés structurels, électroniques, élastiques, vibrationnelles et de transport.

Bibliographies:

- [1]: Boudemagh D : «Synthèse et Etude des Matériaux Thermoélectrique du Système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Physique», thèse de Doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010.
- [2]:V. K. Zaitsev et al., « Highly effective $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ thermoelectrics », Physical Review B, vol. 74, n°.4, p. 045207, 2006.

I.1 Introduction :

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Un matériau thermoélectrique permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (application de réfrigération)[1]. Alors les matériaux thermoélectriques sont des solutions pour les pertes d'énergies dans les activités humaines. Mais, le petit rendement de ces matériaux limite leurs applications. Donc on a de besoin d'optimiser les propriétés thermoélectriques de ces matériaux.

Dans ce chapitre, nous représenterons l'histoire de la thermoélectricité et leurs effets ainsi que les applications des matériaux thermoélectriques. Nous étudierons les paramètres importants qui caractérisent l'efficacité des matériaux thermoélectriques, également les matériaux thermoélectriques conventionnels ainsi que la nouvelle génération des matériaux thermoélectriques, avec un aperçu sur les stratégies élaborées pour l'amélioration de leurs propriétés thermoélectriques. Enfin, nous justifierons le choix de notre matériau thermoélectrique pour ce travail.

I.2 Historique :

En 1821, 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 (Figure I.1) [1][2]. Seebeck pense à tort que cet effet est dû au champ magnétique induit par la différence de température et qu'il doit être relié au champ magnétique terrestre. Peu de temps après, en 1825, Oersted donne la bonne explication. Il s'aperçoit qu'en réalité, la différence de température crée une différence de potentiel qui, si le circuit est fermé permet le passage du courant et donc induit un champ magnétique[3].

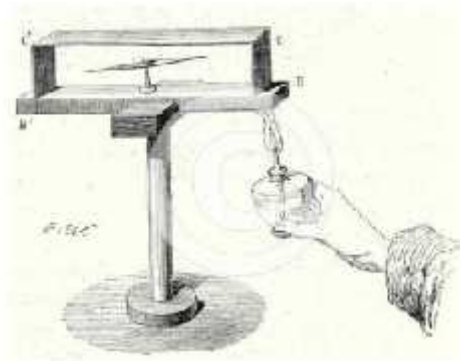


Figure I.1 Expérience originale de Thomas Johann Seebeck

En 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique: une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique [1]. C'est en 1838 que Lenz a expliqué le phénomène en concluant que le chauffage ou le refroidissement dépendaient du sens de circulation du courant. Pour se faire, il a cristallisé de l'eau autour d'une jonction bismuth-antimoine, et, en inversant le sens de circulation du courant, a fait fondre la glace. Un peu plus tard, dans les années 1840, James Prescott Joule démontre l'existence d'un phénomène irréversible lorsqu'un courant circule dans un matériau, c'est l'effet Joule. Ce dernier indique que la quantité de chaleur produite par la circulation du courant est proportionnelle au carré de son intensité [3].

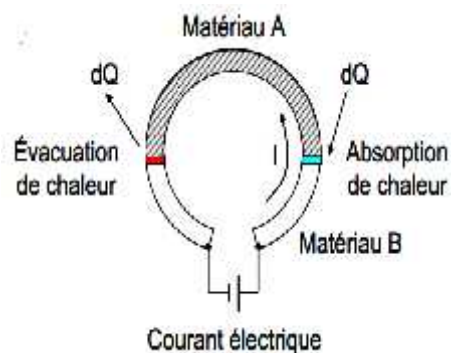


Figure I.2 Schéma de principe de l'effet Peltier

En 1851, le physicien William Thomson 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 différence fondamentale avec les deux premiers effets est que ce dernier ne concerne qu'un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction [4].

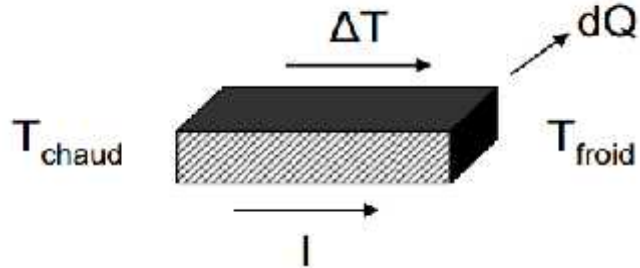


Figure I.3 Schéma de principe de l'effet Thomson

I.3 Effets thermoélectriques :

I.3.1 Effet Seebeck :

L'effet Seebeck consiste en la génération d'une tension V (**Figure 1.4**) lorsque les jonctions de deux matériaux différents **A** et **B**, sont soumises à une différence de température $T = T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}$:

$$\Delta V = S_{AB} \cdot \Delta T \quad \text{I.1}$$

Où le coefficient thermoélectrique S_{AB} , également appelé Pouvoir Thermoélectrique, est défini par la différence entre les coefficients Seebeck absolus des matériaux A et B [5] :

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad \text{I.2}$$

Le signe du coefficient Seebeck dépend du type des principaux porteurs de charge dans le matériau : $S_{AB} < 0$ ou $S_{AB} > 0$ si les principaux porteurs de charge sont respectivement les électrons (i.e. matériau du type n) ou les trous (i.e. matériau du type p) [5].

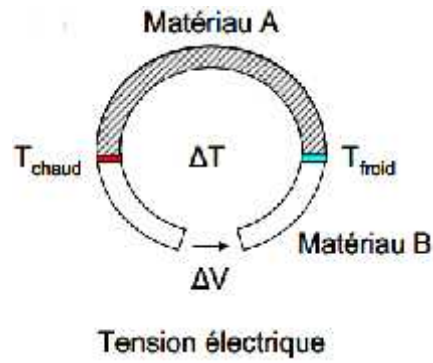


Figure I.4 Schéma de principe de l'effet Seebeck

I.3.2 Effet Peltier :

Dans le cas de l'effet Peltier, un courant I imposé à un circuit constitué de deux matériaux entraîne un flux de chaleur Q entre les deux jonctions (**Figure 1.2**): la jonction froide absorbe de la chaleur, tandis que la jonction chaude dégage de la chaleur. L'effet Peltier consiste donc en un transport de chaleur dû à l'existence d'un courant électrique [6] :

$$Q = \pi_{AB} I \quad \text{I.3}$$

Où π_{AB} représente le coefficient Peltier relatif des matériaux **A** et **B**. Comme pour le coefficient Seebeck, le coefficient Peltier relatif est défini par la différence des coefficients absolus de deux matériaux selon:

$$\pi_{AB} = \pi_A - \pi_B \quad \text{I.4}$$

I.3.3 Effet Thomson :

L'effet Thomson définit une chaleur absorbée ou dégagee par unité de temps lorsqu'un courant électrique I traverse une région d'un matériau ayant un gradient de température [4].

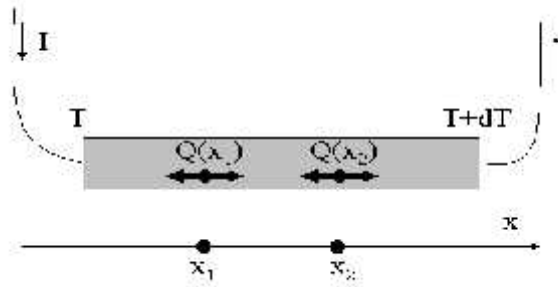


Figure I.5 Schéma explicatif de l'effet Thomson

Dans chaque segment dX du matériau, le gradient du flux thermique est donné par:

$$\frac{dQ}{dX} = \dagger I \frac{dT}{dX} \quad \text{I.5}$$

X présente la coordonnée spatiale et \dagger le facteur de Thomson, donné par la relation :

$$\dagger_a - \dagger_b = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad \text{I.6}$$

Les trois coefficients absolus S , \dagger et Π sont liés par la relation:

$$\Pi = \dagger ST \quad \text{I.7}$$

I.4 Les applications actuelles :

Selon le sens de la conversion, les applications thermoélectriques sont dédiées à la génération de puissance électrique ou à la réfrigération.

Pour les générateurs thermoélectriques, on peut citer en exemple les radios alimentées par des modules thermoélectriques chauffées par une lampe à pétrole pour les régions lointaines de Sibérie (années 50). En ce qui concerne les sources de basse puissance, on peut donner comme exemple les montres commercialisées par Seiko (1998, Japon). Un exemple célèbre est celui des générateurs thermoélectriques à radio-isotope RTG (Radioisotope Thermoelectric Generator) utilisés par de nombreuses sondes spatiales de la NASA. Le domaine le plus actif pour cette récupération d'énergie est le secteur de l'automobile, Il est possible de récupérer une partie de la

chaleur perdue dans le système d'échappement ou le radiateur sous forme d'électricité pour alimenter des dispositifs électriques du véhicule. Plusieurs grands constructeurs d'automobiles (BMW, General Motors, Ford, Volkswagen, Toyota) sont intéressés par la récupération de l'énergie à l'aide de TEG (générateur thermoélectrique).

Dans le secteur de refroidissement, plusieurs types de dispositifs à base de modules thermoélectriques sont commercialisés pour différents domaines d'applications : domestique (réfrigérateurs portables), automobile (sièges localement refroidis), électronique (refroidissement actif et local des microprocesseurs) ou optoélectronique (diodes laser) [5].

Dans la pratique, pour la conversion d'énergie, on n'utilise pas un matériau unique pour convertir l'énergie par effets thermoélectriques, mais des assemblages de matériaux que l'on appelle les modules thermoélectriques. L'architecture la plus répandue et la plus avantageuse est basée sur un thermocouple comme élément principal. Ce thermocouple associe un matériau semi-conducteur de type n avec un matériau semi-conducteur de type p comme présenté sur la figure I.6 [6].

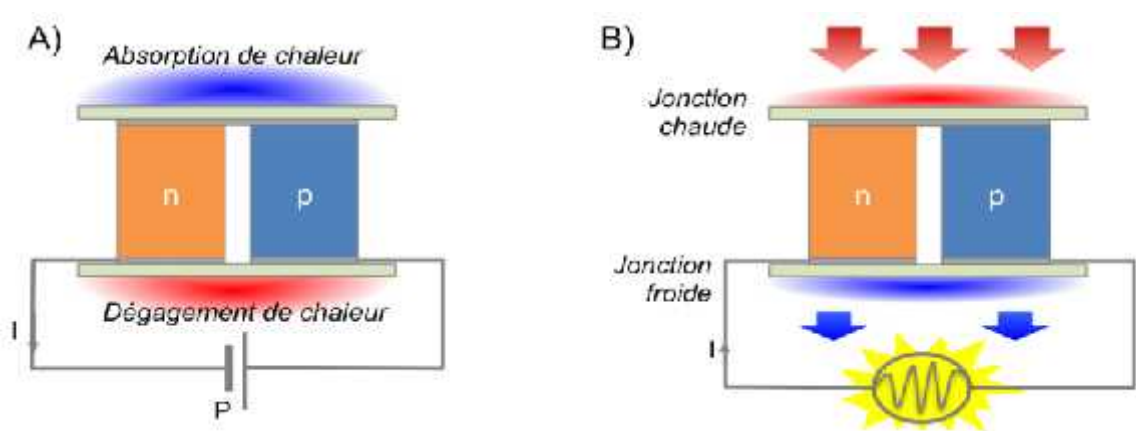


Figure I.6 Thermocouples composés chacun d'une branche semi-conductrice net p, exploitant les effets Peltier (A, pour la réfrigération) et Seebeck (B, pour la génération d'électricité).

Ces convertisseurs ont des avantages comme la fiabilité, le fonctionnement silencieux et sans vibrations. De plus, comme il s'agit des dispositifs à état solide, ces convertisseurs sont plus compacts, plus légers et plus fiables que les dispositifs utilisant les technologies

conventionnelles. Un autre avantage réside dans la possibilité de conversion directe et réciproque de deux types d'énergie, thermique et électrique. Par contre, l'inconvénient majeur des dispositifs thermoélectriques est leur faible rendement (environ 10 % du rendement) qui limite pour l'instant leur utilisation à des niches technologiques dans lesquelles la fiabilité est plus importante que le coût et le rendement du système [7].

I.5 Les coefficients thermoélectriques :

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- Le coefficient Seebeck S (V/K)
- La conductivité électrique σ ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)
- La conductivité thermique k (W/m.K)

Un bon matériau thermoélectrique doit avoir un bon coefficient Seebeck et sa conductivité électrique doit être élevée (Augmentation de la conductivité électrique signifie la minimisation de la résistivité) pour minimiser les pertes de chaleur par effet joule, et une conductivité thermique faible pour garder la différence de température aux bornes du matériau [4].

La qualité d'un matériau thermoélectrique est mesuré ou calculé par un rapport sans dimension appelé le facteur de mérite ZT donné par :

$$ZT = T S^2 \frac{\sigma}{k} \quad \text{I.8}$$

Où S est le coefficient Seebeck, σ la conductivité électrique et k la conductivité thermique. Ce coefficient est caractérisé chaque type de matériaux (type n et p).

Pour un grand facteur de mérite ZT consiste donc à trouver des matériaux qui répondent simultanément aux trois exigences. **La figure I.7** représente l'évolution des coefficients thermoélectriques (S , σ et k avec les deux contributions : électronique k_{elec} et de réseau $k_{\text{réseau}}$) et le facteur de mérite résultant, en fonction de la concentration de porteurs de charges n (électrons /trous). Nous remarquons bien que l'évolution de ces coefficients est inconsistante entre les métaux et les isolants. Dans le cas des isolants (faible concentration n) le coefficient S est très grand mais la conductivité thermique électronique k_{elec} et la conductivité électrique sont trop faibles. Par contre, dans les métaux (n élevé) nous avons une haute conductivité électrique, une

contribution électronique à la conductivité thermique très élevée mais un coefficient S faible. La réponse à ces trois exigences existe seul dans les matériaux semi-conducteurs pour trouver des bonnes valeurs de ZT. De plus, dans le cas des semi-conducteurs, il est possible de contrôler la concentration des porteurs de charge en ajustant la dose de dopage [8].

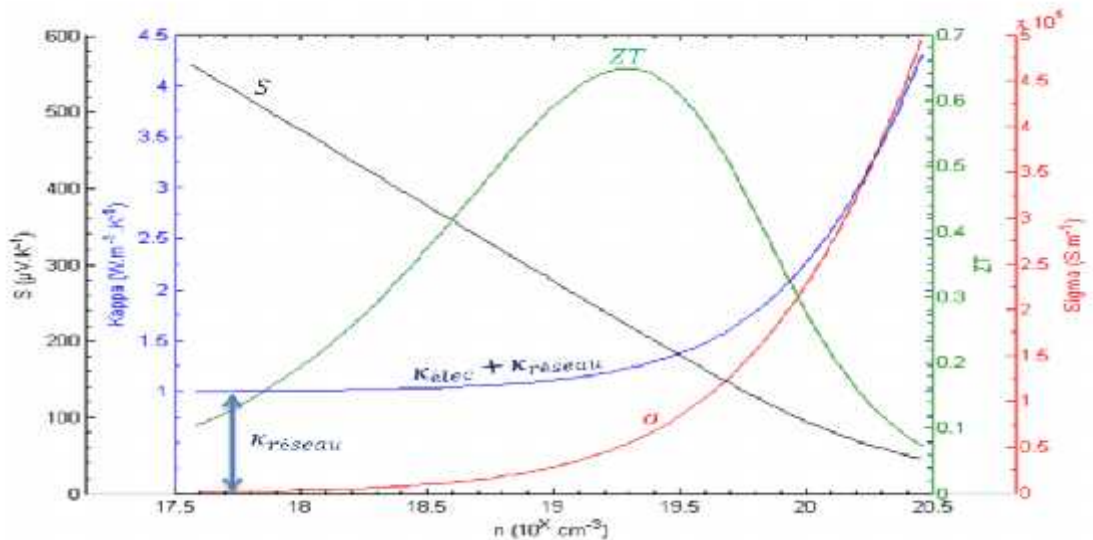


Figure I.7 Evolution des propriétés thermoélectriques S, κ et du facteur de mérite résultant ZT en fonction du nombre de porteurs de charge n à température ambiante. La conductivité thermique de réseau est fixée arbitrairement à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

I.6 Les matériaux thermoélectriques :

I.6.1 Les matériaux conventionnels :

Au cours du siècle dernier, un grand nombre de matériaux ont été étudiés[4]. Les alliages bismuth-antimoine, la famille des tellures de bismuth et de plomb ainsi que les alliages silicium-germanium constituent l'essentiel des matériaux de référence. Chacune de ces familles a des propriétés optimales dans un domaine de température (la figure 1.8).

- a) **Les alliages à base de Tellure de Bismuth (Bi-Te):** ce type d'alliages est plus applicable pour la réfrigération actuelle. Ils sont utilisés dans le domaine de basse température. Il existe un autre matériau de la base de Bismuth et Antimoine (Bi-Sb) [1].
- b) **Les composés à base de Tellure de Plomb (Pb-Te):** ils sont utilisés dans le domaine de moyenne température (550-750 K) pour les générations de puissance.

Cette base de matériau a des dérivés par : la substitution de Plomb (Pb) par l'Étain (Sn) ou par la substitution de Tellurure (Te) par (Se)[8].

c) **Les alliages Ge-Si:** pour les hautes températures (autour de 1000K), les générations d'électricité utilisent ces alliages dans la technologie spatiale. Il existe d'autres siliciures tels Mg_2Si peuvent être mis en solution solide avec un composé isomorphe Mg_2Sn ou Mg_2Ge [5].

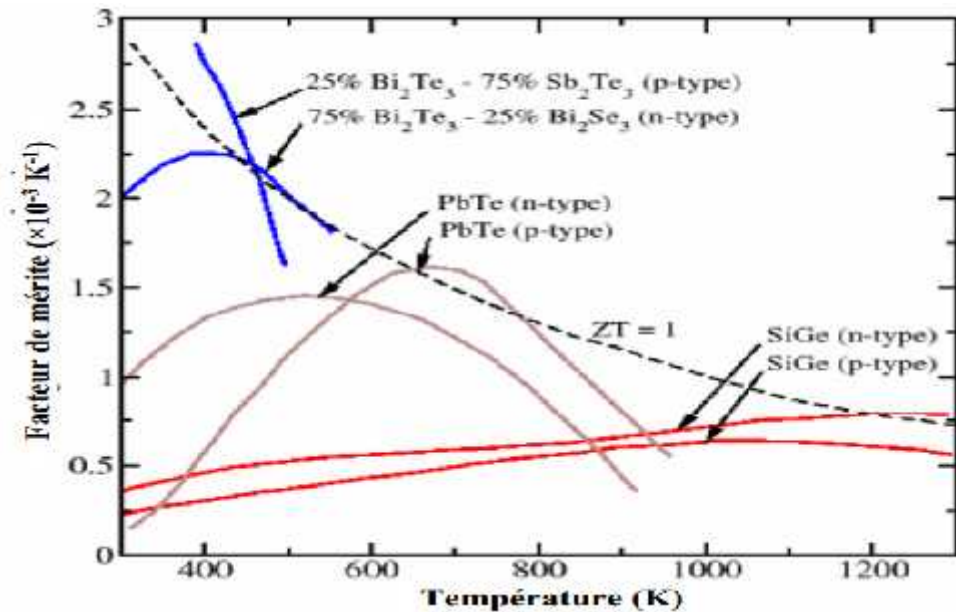


Figure I.8 Evolution de ZT en fonction de la température pour les matériaux conventionnels de type n et type p [9]

I.6.2 Les nouveaux matériaux :

Les matériaux thermoélectriques présentent actuellement des facteurs de mérite maximum ZT autour de l'unité, ce qui conduit à des rendements de conversion d'environ 5–7 %. Ces valeurs restent faibles comparées au rendement de 30–45 % des moteurs Diesel à combustion interne modernes [10], ou celui d'environ 30 % pour les réfrigérateurs domestiques [11]. Pour que les dispositifs thermoélectriques deviennent compétitifs, le facteur de mérite ZT doit être supérieur à 1,5 pour des applications de génération de puissance [12], et de 2 à 4 pour des applications de refroidissement [10,11]. Donc on a de besoin d'optimiser le facteur de mérite, l'avantage de cette optimisation est que la thermodynamique n'impose aucune limite sur ce facteur, mais interdépendance des propriétés thermoélectriques (S , σ , k_e , k_p) est un grand

obstacle. L'idéal serait de pouvoir découpler les paramètres S , σ , et κ afin d'intervenir de manière indépendante sur chacun d'entre eux. Cela permettrait d'augmenter le facteur de puissance (S^2) et de diminuer la conductivité thermique, surtout la composante des phonons κ_{ph} , et donc d'améliorer le facteur de mérite [5]. Pour cet objectif (optimisation de ZT) il y a deux approches :

- **Approches classiques :** Elles reposent sur des fondements théoriques bien connus à ce jour, ces approches sont reprises dans les recherches actuelles. L'optimisation par ces approches s'appuie sur des stratégies [5]:

-soit à augmenter le facteur de puissance (S^2) par:

i. l'optimisation de la concentration de charge par dopage.

ii. l'utilisation de dopants qui peuvent introduire des niveaux d'énergie proches des niveaux résonants avec le niveau de Fermi du matériau.

-soit à diminuer la conductivité thermique par:

i. la formation de composés dont les défauts ponctuels sont efficaces pour la diffusion de phonons.

ii. l'utilisation des matériaux ayant une structure cristalline complexe ou des constituants qui n'ont pas de position bien définie dans le réseau cristallin.

iii. l'utilisation des matériaux composés d'éléments de grande masse atomique.

- **Nouvelles approches :** Elle permet de découpler les trois paramètres: S , σ , et κ . L'idée est d'introduire des constituants nanométriques ou d'utiliser des matériaux nano-structurés (dont les dimensions à ~ 100 nm). L'objectif de cette approche est [5] :

i. d'augmenter la densité d'états électroniques au voisinage du niveau Fermi par effet de confinement quantique des charges (augmenter ainsi le coefficient Seebeck).

ii. de créer de nombreuses interfaces, efficaces pour la diffusion des phonons et ainsi diminuer la conductivité thermique de réseau.

1.6.2.1 Phonon Glass - Electron Crystal:

La fin des années 1980 a vu une nette évolution de la variété des matériaux thermoélectriques étudiés [13], grâce au concept de PGEC par Slack [14]. L'idée de ce concept

est d'obtenir un matériau thermoélectrique qui a des propriétés thermiques d'un verre (Phonon Glass) et des propriétés électroniques d'un cristal (Electron Crystal), alors on a de besoin de découpler ces propriétés dans un seul matériau. A partir de cette idée, il y a deux sous-groupes des matériaux qui ont des faibles conductivités thermiques et des différentes stratégies dans la modification de la structure cristalline :

Le premier sous-groupe correspond à des matériaux dont la structure cristalline est complexe et comporte un grand nombre d'atomes. Ces structures ont été optimisées afin de ne pas diminuer la mobilité des porteurs de charges électroniques mais elles offrent la possibilité de diminuer le temps de vie des phonons en augmentant leurs fréquences de collision avec cette structure complexe : on parle alors de chemin « tortueux » pour les phonons[15]. Parmi ses matériaux :

- **l'antimoniure de Zinc** : découvert par T. Caillat [16] en 1997 présentant des très bonnes propriétés car la conductivité thermique est seulement de $0,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et le ZT de 1,4 à 400 K.

- **les Semi-Heusler** : (figure I.9) leur formule $\text{MM}'\text{X}$ avec M étant du Zr, Ti ou de l'Hf, M' est un métal de transition ou un métal noble et X un métal cristallisent dans la structure complexe de type MgAgAs. D'un point de vue thermoélectrique les composés Semi-heusler de types MNiSn ($\text{M}=\text{Zr},\text{Hf},\text{Ti}$) sont les plus intéressants [4][17].

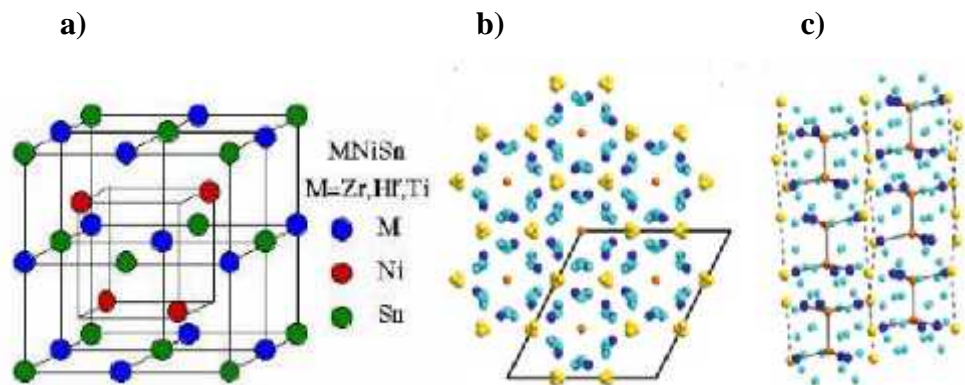


Figure I.9 a) structure cristalline du composé Semi-Heusler MNiSn. b) structure cristalline du composé Zn_4Sb_3 le long de la direction [001]. c) [110] du rhomboèdre. Les dimères Sb_2^{4-} (orange) sont entourés par les ions Zn^{2+} (bleu). Des ions isolés Sb^{3-} (jaune) forment des colonnes le long de l'axe [001] comme représenté par les tirets sur b).

Le deuxième sous-groupe de matériaux PGEC correspond aux matériaux où est introduit au sein de cages d'atomes un atome lourd faiblement lié et vibrant pour diffuser efficacement les phonons. Parmi ces composés à cage les plus prometteurs, nous pouvons citer les phases de Chevrel, les Clathrates ainsi que les Skutterudites[4][8].

- **Les phases de Chevrel** : La formule générale des Phases de Chevrel est $M_xMo_6X_8$ ou X peut être S, Se ou Te et M_x représente une lacune pouvant être occupée par un métal comme Cu, Fe ou Ti. **La figure I-10** représente la structure cristalline de la Phase de Chevrel. Les performances de ces matériaux sont intéressantes aux alentours de 1000K, la meilleure phase de Chevrel identifiée jusqu'à présent est le composé $Cu_4Mo_6Se_8$ qui présente un ZT de 0.6 à 1150 K [4][18].

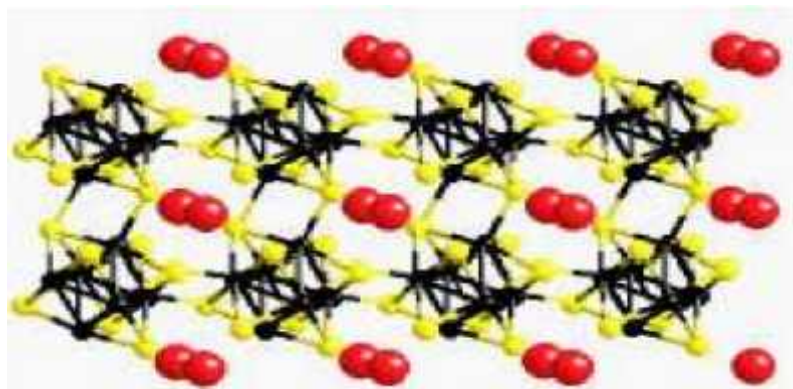


Figure I.10 Représentation schématique de la structure cristalline de la phase de Chevrel $PbMo_6S_8$. Les atomes de molybdène sont représentés en noir et les atomes de soufre en jaune et les atomes de plomb en rouge : ils sont insérés dans la structure.

- **Les Clathrates** : sont une classe de matériaux consistant en des solides périodiques au sein desquels des atomes de Germanium (Ge), Silicium (Si) ou l'étain (Sn) forment un réseau de cage dans lesquelles sont insérés des atomes métalliques [4]. Il existe deux types de ces matériaux : les matériaux de **type I** sont de la formule K_8E_{48} avec $E=Si, Ge, Sn$ et k est une lacune. Dans le **type II**, les atomes insérés

peuvent jouer simultanément le rôle de dopants ou de centre de diffuseur de phonon[4][19].

- **Les Skutterdites :** leur formule générale est MX_3 , M est un atome de métal comme Co, Rh ou Ir et X un atome qui peut être P, As et (Sb).

Dans la **figure I.11**, on représente deux exemples des matériaux des Skutterdites de $CoSb_3$ et des Clathrates de $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ (on obtient ces figures de [8] [20][21]).

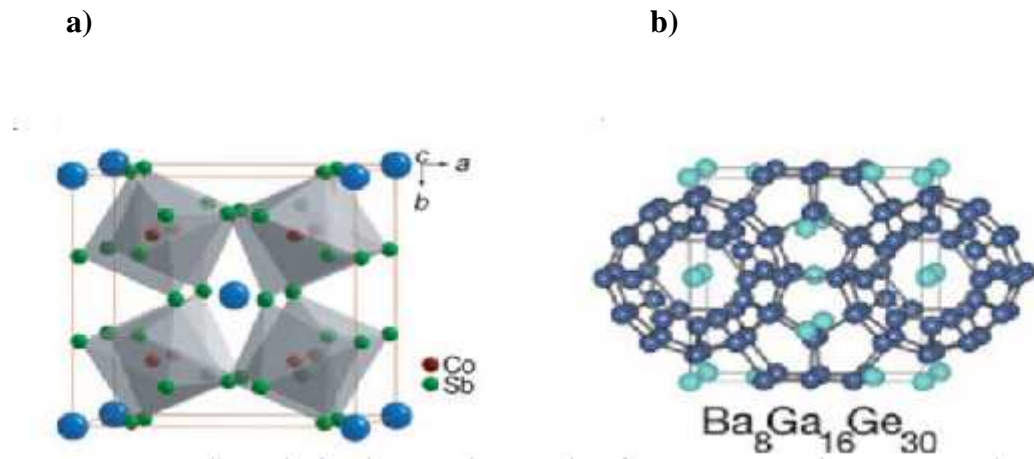


Figure I.11 Structure cristalline de la skutterudite $CoSb_3$ a). Structure cristalline du Clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ présentant en bleu clair les atomes de Ba et en bleu foncé les endroits où les gros atomes peuvent être introduits dans les cages de Ga et Ge b).

I.6.2.2 Les matériaux nanostructurés :

En 2004, P.X.Zhang montre que les films minces présentent des performances thermoélectriques nettement plus importantes (jusqu'à un facteur 3) que celles obtenues dans les matériaux massifs [22]. D'autres parts, les coefficients thermoélectriques sont indépendants entre eux [23]. L'autre intérêt des couches minces est la réduction de la taille des systèmes et leurs intégrations dans des microsystèmes thermoélectriques tout en conservant les propriétés thermoélectriques des matériaux massifs (**voire figure I.11**) [4].

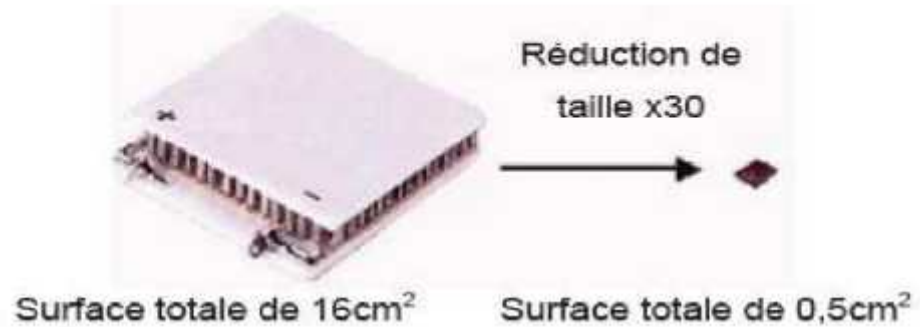


Figure I.12 Réduction de la taille d'un générateur de refroidissement.

I.7 le choix de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$:

I.7.1 Introduction:

Malgré la découverte des matériaux de facteur de mérite de 2–3, les modules thermoélectriques commerciaux actuels se basent sur des matériaux conventionnels, i.e. des composés à base de Bi-Te, Pb-Te ou Si-Ge. De plus le facteur de mérite, Ces matériaux doivent répondre aux exigences en termes de stabilité thermique et chimique dans toute la gamme de température visée, de disponibilité de ressources naturelles des éléments constituant (problème de coût), de toxicité et nocivité. De ce point de vue, les compositions de base Bi-Te et Pb-Te sont défavorables car Pb est un élément très toxique et interdit dans plusieurs pays. Il en est de même pour Bi et Te. Alors, on va chercher un matériau qui satisfait ces besoins.

En 2012, V. K. Zaitsev et al ont étudiés les composés de type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Ils ont obtenus un facteur de mérite de 1,1 dans la gamme de températures de 700 à 870 K, ce qui a retenu beaucoup d'attention et relancé d'importantes recherches autour de ces matériaux [24]. Il y a d'autres travaux qui montrent que les solutions solides de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ et leurs composés de base (Mg_2Si et Mg_2Sn) sont considérés comme des matériaux thermoélectriques prometteurs [25-27]. Leur intérêt réside non seulement dans le facteur de mérite proche de celui des matériaux conventionnels, mais aussi dans la disponibilité (donc faible coût) et la non-toxicité des éléments constituant.

Les figures I.13 et I.14 représentent respectivement: le prix en euros par kilogramme de tous les éléments chimiques naturels et purs en fonction de leurs abondances en ppm dans la

croûte terrestre, et L'atotoxicité de ces éléments. Nous remarquons bien que les éléments Mg, Si et Sn sont d'un intérêt écologique, économique en plus de leurs abondance dans la nature.

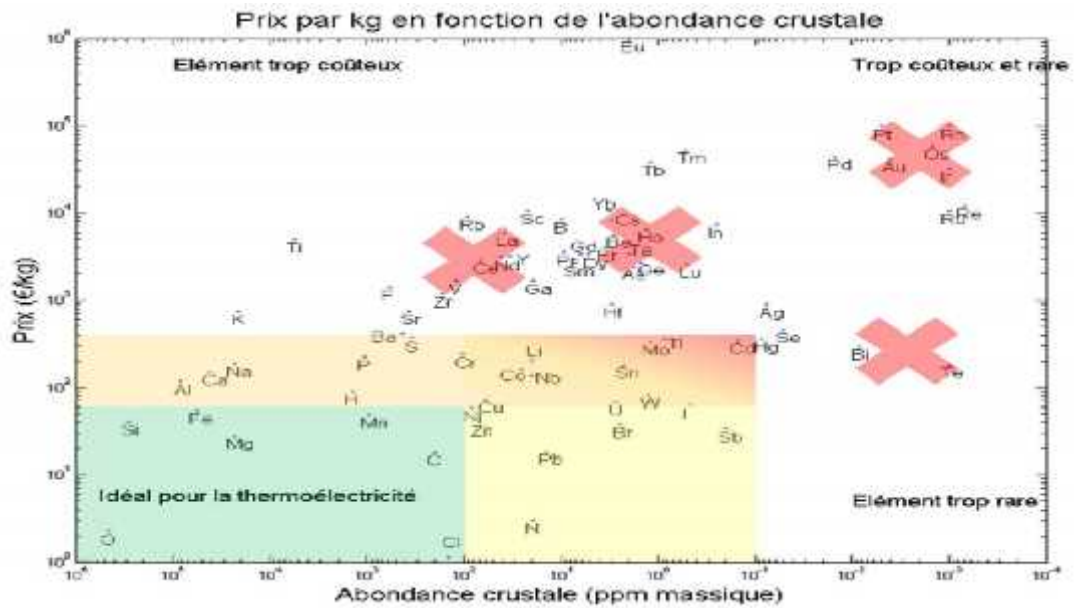


Figure I.13 Prix en euros par kilogramme des éléments chimiques purs en fonction de leur abondance dans la croûte terrestre en ppm massique.



Figure I.14 Tableau périodique

I.7.2 Les composés Mg_2X ($X=Si,Sn$):

Les composés intermétalliques Mg_2X ($X=Si$ ou Sn) cristallisent généralement avec la structure cubique faces centrées (type fluorine CaF_2) de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (Fig. 1.15) [28,29]. Le paramètre de la maille augmente avec le rayon atomique des atomes B, et sa valeur est de $\sim 6,38$ pour Mg_2Si , $\sim 6,76$ pour Mg_2Sn [28].

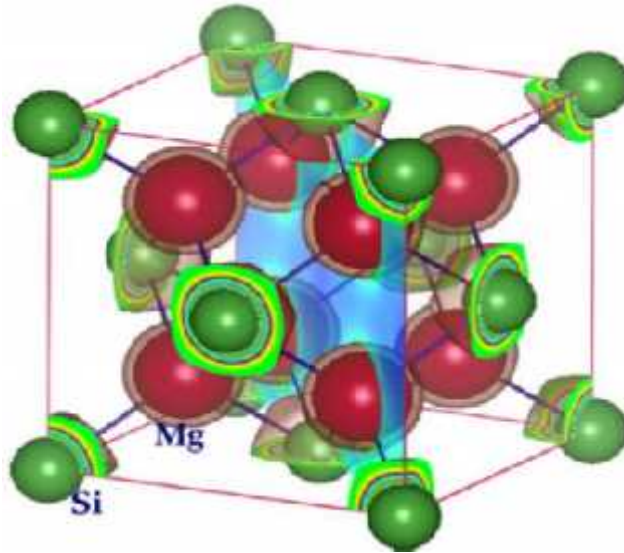


Figure I.15 Structure cristalline du composé Mg_2Si (Mg_2Sn). Les atomes de Mg en rouge occupent les sites tétraédriques et les atomes de Si (Sn) en vert occupent les sites cfc. Figure issue de la publication [30].

En 1958, E. Nikitin [31] a proposé d'utiliser ces composés Mg_2X pour la thermoélectricité en remarquant qu'ils possédaient des grands coefficients Seebeck. De plus, ces matériaux présentent une bonne marge de progression étant donné que leurs conductivités thermiques de réseau sont élevées $k_{rés,(Mg_2Si)}=4,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $k_{rés,(Mg_2Sn)}=3,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante [32]. Par conséquent, il sera possible de réduire ces valeurs en diffusant les phonons via différents processus comme les solutions solides, les nanograins et les nanoprecipités. Pour notre sujet, nous nous sommes intéressés à l'idée des solutions solides car Les propriétés des composés Mg_2X ($X=Si$ et Sn) présentées précédemment sont favorables au développement des matériaux thermoélectriques. Toutefois, la conductivité thermique trop élevée constitue un frein important et sa diminution, bien entendu sans la dégradation des propriétés électriques, est impérative pour l'amélioration du facteur de mérite à travers une solution solide.

Bibliographies:

- [1] : Boudemagh D : «Synthèse et Etude des Matériaux Thermoélectrique du Système $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$. Physique», thèse de Doctorat Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010.
- [2] : T. J. Seebeck, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, Abhandlungen der Königlichen Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin 265 (1823).
- [3] : FAVAREL C : «Optimisation de générateurs thermoélectriques pour la production d'électricité. Génie électrique/énergétique», thèse de Doctorat, université de Pau et des pays de l'Adour, école doctorale des sciences exactes et de leurs applications, 2014.
- [4] : ZOUAK B : «Etude de l'évolution des caractéristiques des matériaux thermoélectriques des anciennes et nouvelles générations et applications photovoltaïque-thermoélectricité», mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.
- [5] : Huy Le-Quoc : «Matériaux thermoélectriques du type Mg_2Si – Mg_2Sn élaborés en couches minces par co-pulvérisation assistée par plasma», thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [6] : Jean-Baptiste Vaney : «Contribution à l'étude des propriétés thermoélectriques de vitrocéramiques et verres de chalcogénures semi-conducteurs», thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [7] : G. S. Nolas, J. Sharp, et H. J. Goldsmid, Thermoelectrics: basic principles and new materials developments. Springer, 2001.
- [8] : BELLANGER P : «Etude de l'influence des paramètres nano et microstructuraux sur les propriétés thermoélectriques des siliciures de magnésium ($Mg_2(Si, Sn)$ de type $-n$ », thèse de Doctorat, Université de BOURDEAUX, École Doctorale des Sciences Chimiques, 2014.
- [9]: D. M. Rowe, Thermoelectrics Handbook: macro to nano. CRC/Taylor & Francis, 2006.
- [10] : H. J. Goldsmid, Introduction to Thermoelectricity. Springer, 2009.
- [11] : F. J. DiSalvo, « Thermoelectric Cooling and Power Generation », Science, vol. 285, n°. 5428, p. 703 -706, 1999
- B. Abeles, D. S. Beers, G. D. Cody, J. P. Dismukes. Phys. Rev., 1962. 125(1), 44
- [12] : L. E. Bell, « Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems », Science, vol. 321, n°. 5895, p. 1457 -1461, 2008.
- [12]:H. J. Goldsmid, R. W. Douglas. British Journal of Applied Physics, 1954. 5(11), 386

- [13] : G. J. Snyder et E. S. Toberer, « Complex thermoelectric materials », *Nat Mater*, vol. 7, n° 2, p. 105-114, 2008.
- [14] : G. Slack. *Solid State Physics*, 1979. 34, 1
- [15] : D. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M. Kanatzidis. *Science*, 2000. 287, 1024
- [16] : T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1997. 58, 1119
- [17] : O. Boffoué « Propriétés microstructurales et thermoélectriques de films minces de bismuth préparés par ablation laser ». *Revue physique appliquée* 15, 741-747, 2008.
- [18] : D. Bérardan, E. Alleno, C. Godart « Mécanosynthèse de skutterudites thermoélectriques », matériaux 2006, 13-17 novembre, Dijon, France.
- [19] : V. DA ROS « Transport dans les composés thermoélectriques skutterudites de type $R_xCo_{4-y}Ni_ySb_{12}$ (R= Nd, Yb, In) ». Thèse de Doctorat à l'institut national polytechnique de Lorraine, France, 2008.
- [20] : E. Toberer, P. Rauwel, S. Gariel, J. Tafta, G. Snyder. *J. Mater. Chem.*, 2010. 20(44), 9877
- [21] : J. Sootsman, D. Chung, M. Kanatzidis. *Angewandte Chemie. International Edition*, 2009. 48, 8616
- [22] : P.X.Zhang « New thermoelectric materials and new applications ». Institute of advanced materials for photo electronics, volume 27 n°1, 2004.
- [23] : M.S.Dresselhaus « Low dimensional thermoelectric materials ». *Physics of solide state*, volume 41 n° 5, mai 1999.
- [24]: V. K. Zaitsev et al., « Highly effective $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ thermoelectrics », *Physical Review B*, vol. 74, no. 4, p. 045207, 2006.
- [25]: E. N. Nikitin, V. G. Bazanov, et V. I. Tarasov, « Thermoelectric properties of solid solutions Mg_2Si-Mg_2Sn », vol. 3, no. 12, p. 2648-2651, 1962.
- [26]: V. K. Zaitsev et M. I. Fedorov, « Optimizing the parameters and energy capabilities of thermoelectric materials based on silicon compounds », *Semiconductors*, vol. 29, p. 490, 1995.
- [27]: M. I. Fedorov, V. K. Zaitsev, F. Y. Solomkin, et M. V. Vedernikov, « Thermoelectric elements based on compounds of silicon and transition metals », *Technical Physics Letters*, vol. 23, n. 8, p. 602-603, 1997.
- [28]: V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, I. S. Eremin, et E. A. Gurieva, « Thermoelectrics on the base of solid solutions of Mg_2BIV compounds (BIV = Si, Ge, Sn) », in *Thermoelectrics handbook: macro to nano*, 2006^eéd., D.M. Rowe, p. 29-1.

[29]: G. H. Grosch et K.-J. Range, « Studies on AB₂-type intermetallic compounds, I. Mg₂Ge and Mg₂Sn: single-crystal structure refinement and ab initio calculations », Journal of Alloys and Compounds, vol. 235, no. 2, p. 250-255, 1996.

[30]: R. Saravanan, M. C. Robert. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 479, 26

[31]: E. Nikitin. Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki, 1958. 28

[32]: S. Wang, N. Mingo. Applied Physics Letters, 2009. 94

II.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et toutes les approximations liées de cette dernière qui est utilisée dans les calculs *ab initio* pour calculer les différentes propriétés physiques et chimiques des matériaux. Après, nous exposerons les méthodes de calcul des propriétés élastiques et vibrationnelles.

II.2 Equation de Schrödinger :

Dans un système cristallin, la description quantique non-relativiste de ce système est basée sur l'équation de Schrödinger [1]. A l'état stationnaire cette équation s'écrit sous forme:

$$H \Psi = E \Psi \quad \text{II.1}$$

Où H est l'Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie, E est l'énergie totale du cristal, et Ψ la fonction d'onde du système tel que:

$\Psi : \Psi[\{R_i\}, \{r_i\}]$ avec : $\{R_i\} = R_1, R_2, \dots, R_N$ représente l'ensemble des coordonnées des noyaux, et $\{r_i\} = r_1, r_2, \dots, r_N$ représente l'ensemble des coordonnées des électrons.

Les termes de l'Hamiltonien du système sont:

- Energie cinétique totale des électrons:

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_{r_i}^2 \quad \text{II.2}$$

- Energie cinétique totale des noyaux:

$$T_N = -\frac{1}{2M} \sum_N \nabla_{R_N}^2 \quad \text{II.3}$$

- Energie d'interaction entre électrons:

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad \text{II.4}$$

- Energie potentielle entre électrons et noyaux:

$$U_{eN} = -\sum_i \sum_N \frac{Z_N}{|r_i - R_N|} \quad \text{II.5}$$

- Energie potentielle entre noyaux:

$$U_{NN'} = \frac{1}{2} \sum_{N \neq N'} \frac{Z_N Z_{N'}}{|R_N - R_{N'}|} \quad \text{II.6}$$

Dans ces termes:

M: La masse du noyau, $r_{i,j}$ et $R_{N,N'}$: les coordonnées électroniques (i et j) et des noyaux (N et N') respectivement, $Z_{N,N'}$: le nombre atomique des noyaux N et N', et les

déférences ($R_N - R_{N'}$), ($r_i - r_j$) et ($r_i - R_N$) sont respectivement des distances: interatomiques, interélectroniques et entre l'électron et le noyau.

Pour les systèmes comme l'atome d'hydrogène, l'équation II.1 donne des solutions exactes pour ces systèmes. Par contre, la résolution analytique de même équation pour les systèmes multi électroniques est irréalisable, car il s'agit d'une complexité d'un système de ($N_e + N_N$) corps en interaction. Alors on est obligé de faire quelques approximations.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Born et Oppenheimer [2] ont simplifié l'équation de Schrödinger II.1, ils sont proposés de séparer le mouvement électronique de celui du noyau ce choix trouve ça justification dans différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau. Cette différence n'implique que les mouvements des noyaux sont plus lents que les déplacements des électrons du système, on peut considérer que les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes. Alors on peut écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique:

$$\Psi \left[\{ \vec{R}_i \}, \{ \vec{r}_i \} \right] = \Psi_e \left[\{ \vec{r}_i \}, \{ \vec{R}_i \} \right] \times \Psi_N \left[\{ \vec{R}_i \} \right] \quad \text{II.7}$$

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique $\Psi_e \left[\{ \vec{R}_i \}, \{ \vec{r}_i \} \right]$ qui doit satisfaire l'équation :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad \text{II.8}$$

Où H_e est l'Hamiltonien électronique donné par :

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{Ne} \quad \text{II.9}$$

Toutes les méthodes *ab initio* se basent sur ces deux dernières équations pour le calcul de la structure électronique [3].

II.4 L'approximation de Hartree:

L'approximation de Hartree [4] consiste à supposer que le déplacement de chaque électron dans le champ moyen (électronique et nucléaire) est indépendant. Ce traitement permet d'exprimer la fonction d'onde électronique comme un produit des fonctions d'onde mono électroniques $\Psi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Psi \left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \right) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(\vec{r}_i) \quad \text{II.10}$$

Et l'équation de Schrödinger à un électron sera donné par :

$$H_H \Psi_i(\vec{r}_i) = v_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad \text{II.11}$$

L'imperfection importante de cette approximation est: les électrons ne sont pas traités comme des fermions (ne respecte pas le principe de Pauli). De plus, cette méthode n'a pas exprimés les effets d'échange et corrélation.

II.5 L'approximation de Hartree-Fock:

L'approximation Hartree-Fock [5] ne fait aucune modification sur l'Hamiltonien. Elle donne une nouvelle forme de la fonction d'onde sous forme de déterminant de Slater [6] des fonctions d'ondes mono-électroniques qui s'écrit:

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad \text{II.12}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation, N est le nombre d'électron et $\Psi_i(\vec{r}_i)$ représente la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale.

Alors, on a aussi une nouvelle forme d'énergie dite l'énergie de Hartree-Fock qui s'écrit:

$$E_{HF} = \langle \Psi_e | H | \Psi_e \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \Psi_i | \hat{h} | \Psi_i \rangle + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \left[\iint |\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 \cdot \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \cdot |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\vec{r}_i d\vec{r}_j - \iint \Psi_i(\vec{r}_i) \cdot \Psi_j^*(\vec{r}_j) \cdot \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \cdot \Psi_j(\vec{r}_j) \cdot \Psi_i^*(\vec{r}_i) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \right] \quad \text{II.13}$$

Où h est la somme de l'énergie cinétique électronique et l'énergie d'interaction électron-noyau, Les deux autres termes sont respectivement : l'intégrale de Coulomb noté J_{ij} (qui est appelée l'intégrale (le potentiel) de Hartree) et l'intégrale d'échange noté K_{ij} .

Malgré les corrections de cette approche au niveau de la discernabilité des électrons et de l'interaction d'échange, L'absence de l'effet de corrélation limite leur traitement dans les petits systèmes comme les atomes et les molécules. Alors, il doit trouver une autre méthode qu'il nous permet de résoudre l'équation II.1.

II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT:

Toutes les approches précédentes sont basées sur la fonction d'onde électronique ce qui rend les calculs très lourds comme un axe de la résolution d'équation de Schrödinger. En 1964, Kohn et Hohenberg [6] ont fournis une autre méthode qui s'appuie sur la densité électronique comme une variable fondamentale, ils ont réactivent l'idée de Thomas et Fermi [7] qui l'ont proposés à la fin des années 20. Ce concept est appelé la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Premier théorème : Pour tout système d'électrons en interaction dans un potentiel externe V_{ext} , ce potentiel est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique de l'état fondamental n_0 . Dans cette théorie, l'énergie de l'état fondamental une fonctionnelle de la densité électronique:

$$E = E [n] \quad \text{II.14}$$

Deuxième théorème : Pour chaque V_{ext} particulier, cette fonctionnelle ($E[n]$) est minimisé par l'énergie de l'état fondamental du système $E(n_0)$:

$$E(n_0) = \min E [n] \quad \text{II.15}$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E [n(\vec{r})] = \int V_{\text{ext}}(r) n(\vec{r}) dr + F [n] \quad \text{II.16}$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules et la fonctionnelle $F[n(r)]$ est universelle et donné par:

$$F [n] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad \text{II.17}$$

$$F [n] = T [n] + V_{ee} [n] \quad \text{II.18}$$

La minimisation de cette fonctionnelle lorsque $n(r)$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental Si la fonctionnelle $F[n(r)]$ est connue, alors, il sera relativement facile de déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental par le principe variationnel. Malheureusement, la limite de ce théorème est que l'utilité de la DFT dépend de la forme de $F[n]$, dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication.

II.6.2 Les équations de Kohn-Sham:

Kohn et Sham [8] proposent de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction, les deux systèmes possèdent la même densité électronique. La fonctionnelle d'énergie réel et fictive donnée par:

$$\text{(Système fictive)} \quad E[n] = T[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + E_{xc}[n] \quad \text{II.19}$$

$$\text{(Système réel)} \quad E_0[n] = T_0[n] + U_0[n] \quad \text{II.20}$$

Dans l'équation II.19: le premier terme représente l'énergie cinétique sans interaction, le deuxième terme désigne l'interaction électrons- électrons, le V_{xc} inclus les effets de l'échange et de la corrélation et le dernier terme exprime les interactions électrons- noyaux et noyaux- noyaux. Pour l'équation II.2, les deux termes représentent respectivement : l'énergie cinétique et l'énergie potentielle réel (externe et Hartree-Fock).

La différence entre ces deux équations (II.19) et (II.20):

$$E_0 - E = T_0 - T + (U_{HF} - U_F) \quad \text{II.21}$$

La différence des énergies cinétiques signifie l'énergie de corrélation électronique U_c , et l'autre différence représente l'énergie d'échange U_x , tel que l'énergie d'échange et corrélation donné par :

$$U_{xc} = U_c - U_x \quad \text{II.22}$$

On introduit ce dernier dans l'équation II.20, on obtient une nouvelle forme de l'énergie réel comme:

$$E_0[n] = T[n] + U_H[n] + U_{xc}[n] + U_{ext}[n] \quad \text{II.23}$$

Ainsi un nouveau Hamiltonien dite Kohn-Sham qui s'écrit:

$$H_{KS} = T + U_H + U_{xc} + U_{ext} \quad \text{II.24}$$

Les solutions de ces équations seront obtenues par une procédure itérative, ils sont appliqués pour la résolution de ces équations:

$$H_{KS} \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad \text{II.25}$$

Tous les termes de l'énergie sont évalués sauf le terme d'échange et corrélation. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour U_{xc} que l'on ne connaît

pas dans le cas général. Alors, on doit faire des approximations pour ce terme. Parmi ces approximations, on citera les approximations qui sont utilisées dans nos calculs, on parle de: Approximation de la Densité Locale (LDA), Approximations de Gradient Généralisé (GGA) et la méta-GGA.

II.7 Fonctionnelles d'échange et de corrélation:

II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation LDA suppose que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène), soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $n(\mathbf{r})$, alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire :

$$E_{XC}^{LDA} [n(\vec{r})] = \int v_{XC}^{LDA} [n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II.26}$$

Où v_{XC} est la densité d'énergie d'échange-corrélation, qui peut être séparée en deux composantes :

$$v_{XC} [n(\vec{r})] = v_x [n(\vec{r})] + v_c [n(\vec{r})] \quad \text{II.27}$$

Le terme d'échange, dit (d'échange de Dirac)[9] et donné par:

$$v_x [n(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3n(\vec{r})}{f} \right)^{1/3} \quad \text{II.28}$$

La partie corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons. Par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques.

De façon plus générale, la LDA permet de décrire les liaisons covalentes, mais ne peut pas en principe traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Waals. D'autre problème, la constante diélectrique qui est souvent surestimée par 10-40% par rapport à la valeur expérimentale.

II.7.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA, la méthode GGA consiste à introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, on parle du gradient de la densité qui est permet de

prendre en compte la variance de la densité au voisinage de chaque point. On peut écrit donc:

$$E_{XC}^{GGA} [n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] = \int V_{XC}^{GGA} [n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II.29}$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$E_{XC}^{GGA} [n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] = E_X^{GGA} [n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] + E_C^{GGA} [n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] \quad \text{II.30}$$

La GGA donne de bons résultats et permet: d'améliorer notamment les énergies de cohésion et les paramètres de maille des cristaux et d'accroître de façon significative la précision des calculs. De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, parmi les plus connues, on peut citer les fonctionnelles Perdew-Burk-Ernzerhof "PBE" [10].

II.7.3 Fonctionnelles méta-GGA:

Dans les années 1990, de nouvelles fonctionnelles ont été proposées afin d'améliorer les résultats obtenues par les fonctionnelles GGA. Les fonctionnelles dites meta-GGA font ainsi intervenir dans les équations le Laplacien de la densité électronique. Elle dépende de dérivé de la densité de plus haut ordre. Une fonctionnelle d'échange-corrélation de type méta-GGA peut être définie selon l'expression:

$$E_{XC}^{meta-GGA} [n(\vec{r})] = \int V_{XC}^{meta-GGA} [n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|, \nabla^2 n(\vec{r}), \ddagger(\vec{r})] n(\vec{r}) dr \quad \text{II.31}$$

Ou \ddagger représente la densité d'énergie cinétique qui donné par :

$$\ddagger(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\nabla W_i(\vec{r})|^2 \quad \text{II.32}$$

II.8 méthodes de calcules:

II.8.1 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes:

Bloch démontra que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique sont des fonctions d'ondes sous la forme d'un produit d'une onde plane et une fonction $U_i(\vec{r})$ de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad \text{II.33}$$

Avec:

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{II.34}$$

Où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique, i est l'indice de bande et \vec{R} est le vecteur du réseau direct. Pour la fonction $u_i(\vec{r})$ on peut écrire sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes \vec{G} et telles que :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad \text{II.35}$$

Où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par :

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m \quad \text{II.36}$$

Alors, on peut exprimer la fonction d'onde la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad \text{II.37}$$

La description d'une fonction d'onde d'un électron (comme l'équation II.37) exige un nombre infini des ondes planes. Pour limite ce nombre, on utilise une énergie de coupure E_{cut} . Cette énergie permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur d'onde $\vec{G} + \vec{k}$ vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad \text{II.38}$$

II.8.2 Intégration de la zone de Brillouin et points \vec{k} :

L'intégration de la zone de Brillouin permet de calculer l'énergie de système. Mais en pratique, cette intégrale va être substituée par une somme (les équations II.39 et II.40). L'utilisation d'un maillage très dense (la grille des \vec{k} -points) assuré des bonnes variations de l'intégrale [3]. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [12] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points \vec{k} de dimension choisie.

$$E_{tot} = \frac{1}{V} \int_{ZB} E(\vec{k}) d\vec{k} \quad \text{II.39}$$

$$E_{tot} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) \quad \text{II.40}$$

Où V est le volume de la maille

II.8.3 Approximation du pseudo potentiel:

Dans les molécules et les composées solides, les électrons sont deux catégories, la première catégorie sont les électrons de valence qui interviennent dans les liaisons chimiques, l'autre catégorie sont les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. Pour éviter ce problème, On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé; c'est l'approximation du cœur gelé []. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble (noyau + électrons de cœur) par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo potentiel[13]. On remplace aussi les fonctions d'onde représentant les électrons de valence $\Psi(r)$ par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{ps}(r)$ (voir la figure II.1). Cette égalité est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde.

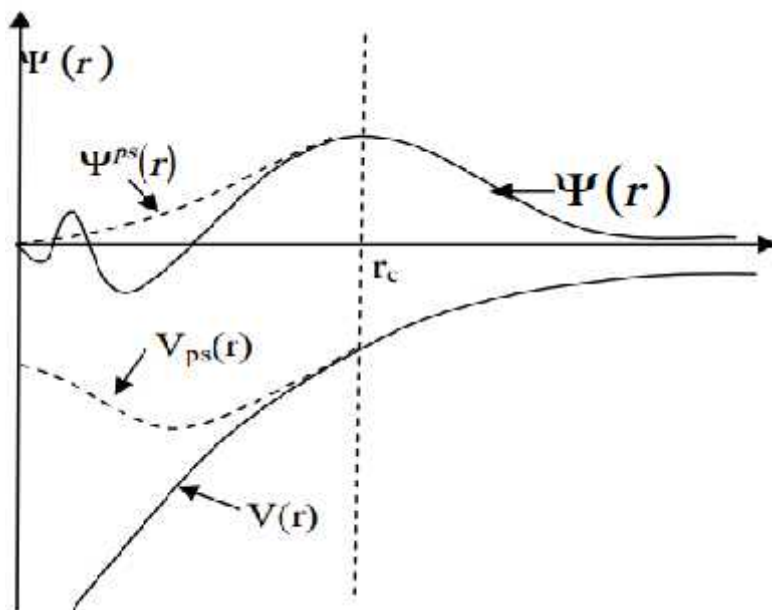


Figure II.1 Illustration schématisant le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.

Le pseudo potentiel doit satisfaire les critères suivants [14]:

- Il doit tenir en compte de l'interaction avec le noyau écrantée, la répulsion électronique (Hartree), la répulsion due au principe de Pauli et l'interaction échange corrélation.
- l'effet relativiste des électrons de cœur pour les atomes lourds.
- il doit assurer la continuité de la fonction d'onde [].

Il existe deux types principaux du pseudo potentiel :

- Le pseudo potentiel à norme conservée
- Le pseudo potentiel ultra doux

II.9 Méthodes de calculs des propriétés:

Dans le domaine d'élasticité, les propriétés élastiques sont déterminées par la connaissance des constantes élastiques. De même pour le domaine des vibrations, les propriétés vibrationnels sont liées avec la détermination des fréquences des phonons. Trois grandes méthodes existent pour le calcul des constantes élastiques et des modes de vibration d'un solide: l'une de ces méthodes est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbé (DFPT) et les autres sont basées sur la théorie des différences finies (ou des réponses linéaires). Dans les sections suivantes, on exposera une des deux méthodes des différences finies.

II.9.1 Méthodes de calculs les constantes élastiques:

Dans cette section, on va définir en brève l'élasticité. Après, on va voir la méthode des différences finies qui basée sur la connaissance de la courbure de l'énergie en fonction des déformations pour calculer les constantes élastiques. Pour une explication pratique de cette méthode, on applique cette méthode sur le système cubique qui est la structure cristalline de nos matériaux.

II.9.1.1 Quelques définitions sur l'élasticité :

- L'application d'une contrainte sur un système des coordonnées x_1, x_2 et x_3 (positions d'équilibre), permet de changer ces coordonnées qui deviennent : $X_1 = x_1 + u_1$; $X_2 = x_2 + u_2$; $X_3 = x_3 + u_3$; X_1, X_2 et X_3 sont les coordonnées après la déformation et le changement de positions est sous forme des déplacements u_1, u_2 et u_3 . Alors, le tenseur des déformations se définit par :

$$v_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{II.41}$$

- L'énergie totale hors l'équilibre mécanique s'écrit sous forme de série de Taylor comme :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \sum_{ij} C_{ij} v_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} v_{ij} v_{kl} \quad \text{II.42}$$

Où E_0 et V_0 : l'énergie et le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système. C_{ijkl} et C_{ij} sont respectivement les constantes élastiques et les constantes liés à la pression appliquée sur le cristal, qui sont données par:

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial v_{ij} \partial v_{kl}} \right)_{v=0} \quad \text{II.43} \quad C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial v_{ij}} \right)_{v=0} \quad \text{II.44}$$

De plus, le théorème de Schwartz permet d'égaliser les C_{ijkl} et C_{klij} à partir de l'égalité des dérivées croisées :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial v_{ij} \partial v_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial v_{kl} \partial v_{ij}} \quad \Rightarrow \quad C_{ijkl} = C_{klij} \quad \text{II.45}$$

- Le tenseur des contraintes définit par:

$$\dagger_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial v_{ij}} \right) \quad \text{II.46}$$

A l'équilibre:

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial v_{ij}} \right)_{v=0} \quad \text{II.47}$$

Alors, la relation des contraintes devient:

$$\dagger_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} v_{kl} \quad \text{II.48}$$

(C'est la relation linéaire de la loi de Hooke)

- La notation de Voigt permet de déduire les matrices \dagger_{ij} et v_{kl} à un vecteur de dimension 6. Elle change aussi la matrice des constantes élastiques. La première paire d'indices correspond à l'indice de et la deuxième paire correspond à l'indice de : C_{ijkl} C_{IJ} avec ij I et kl J . Par exemple, C_{1312} C_{56} car 13 5 et 12 6.

- Il existe une proportionnalité entre le nombre des coefficients C indépendants et la symétrie du matériau. Ce nombre des $C_{\text{-ind}}$ croît si la symétrie du cristal augmente.

- Toutes les réseaux de Bravais sont décrits par des matrices A (qui sont définies par les coordonnées des trois vecteurs du réseau de Bravais). La déformation résulte permet de changer la matrice A à une matrice A' par la relation suivante :

$$A' = (Id + v)A \quad \text{II.49}$$

Où Id est la matrice identité et v la déformation imposée.

- Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie et prend la forme suivante :

$$C_{rs} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad \text{II.50}$$

- La stabilité mécanique d'une maille cristalline décrite par des critères en termes de conditions. Ces dernières dépendent de la matrice des constantes élastiques. Pour un système cubique, les critères sont donnés par :

$$\begin{cases} C_{11} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} > C_{12} \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \end{cases} \quad \text{II.51}$$

II.9.1.2 Calculs des constantes élastiques par la méthode des différences finies

:

Nous imposons des déformations choisies. Pour chaque déformation, nous calculons l'énergie totale et la traçons en fonction de ces déformations. Après, on détermine les C_{ij} par le deuxième dérivé de l'énergie sous forme des différences finies [15]:

$$E''_{df}(0) = \frac{E(u) + E(-u) - 2E(0)}{u^2} \quad \text{II.52}$$

Pour expliquer ça, on cite le système cubique qui structure nos matériaux. Les C_{ij} d'un système à symétrie cubique sont trois constantes indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} , alors on a de besoin de 3 déformations différentes (une petite déformation , pour différentes manières) :

- Déformation par la dilatation (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1(1+u) \\
 X_2 &= x_2(1+u) \\
 X_3 &= x_3(1+u)
 \end{aligned}
 \quad
 v = \begin{pmatrix} u \\ u \\ u \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \dagger = \begin{pmatrix} (C_{11} + 2C_{12})u \\ (C_{11} + 2C_{12})u \\ (C_{11} + 2C_{12})u \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \text{II.53}$$

Ce qui donne:

$$E = 9B_V V_0 \frac{u^2}{2} \quad \text{II.54}$$

avec B_V est le module de compression de Voigt qui donné par :

$$B_V = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{II.55}$$

- Déformation par allongement (le cristal devient quadratique) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1 + u(x_3 + x_2) \\
 X_2 &= x_2 + u(x_3 + x_1) \\
 X_3 &= x_3 + u(x_1 + x_2)
 \end{aligned}
 \quad
 v = \begin{pmatrix} u \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \quad
 \dagger = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2C_{44}u \\ 2C_{44}u \\ 2C_{44}u \end{pmatrix}
 \quad
 \text{II.56}$$

On obtient alors :

$$E = V_0 C_{11} \frac{u^2}{2} \quad \text{II.57}$$

- Déformation par cisaillement (le cristal devient rhomboédrique) :

$$\begin{aligned}
X_1 &= x_1 + u(x_3 + x_2) \\
X_2 &= x_2 + u(x_3 + x_1) \\
X_3 &= x_3 + u(x_1 + x_2)
\end{aligned}
\quad v = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2u \\ 2u \\ 2u \end{pmatrix} \quad \dagger = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2C_{44}u \\ 2C_{44}u \\ 2C_{44}u \end{pmatrix} \quad \text{II.58}$$

Ce qui donne :

$$E = 6 V_0 C_{44} u^2 \quad \text{II.59}$$

Il existe une autre méthode des différences finies basé sur la courbe des contraintes en fonction des déformations. Elle permet de calculer les C_{ij} à partir des différences finies de la dérivée première de la contrainte, qui s'écrit:

$$\dagger'_{df}(0) = \frac{\dagger(u) + \dagger(-u)}{2u} \quad \text{II.60}$$

où \dagger' est la dérivée première de la contrainte

II.9.2 Méthodes de calculs les modes de vibration:

L'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière condensée, c'est qu'ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés des solides dont : La capacité calorifique, La conductivité thermique et la conductivité électrique ...etc.

Nous allons voir comment calculer les fréquences des phonons par la méthode des différences finies. Ce calcul exige la détermination des constantes de forces interatomiques. Un atome k en maille primitive l , vu la masse m_k . Le déplacement de cette atome par rapport à sa position d'équilibre est dessiné par $u_{l|k}$. La force sur chaque atome est donnée par :

$$F_r \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \sum_{l'} \sum_{\Gamma} \sum_s \Phi_{rs} \begin{pmatrix} l & l' \\ | & | \end{pmatrix} u \begin{pmatrix} l' \\ | \end{pmatrix} \quad \text{II.61}$$

Γ et S sont des coordonnées de chaque atome et Φ représente les constantes de forces qui sont des dérivées secondes de l'énergie totale E :

$$\Phi_{rs} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = - \frac{\partial^2 E}{\partial u_r \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \partial u_s \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}} \quad \text{II.62}$$

Un mode normal avec la fréquence angulaire est défini comme:

$$F(l, k) = -m_k \check{S}^2 u(l, k) \quad \text{II.63}$$

Les équations du mouvement pour les solutions de phonon définissent un cadre à chaque vecteur d'onde q:

$$-\check{S}^{2'} = D(q)' \quad \text{II.64}$$

Où ' exprime la masse réduite et D est la matrice dynamique transformée de Fourier :

$$D_{rs}(|l| |q) = \sum_l \frac{1}{\sqrt{m_l m_{l'}}} \Phi_{rs} \begin{pmatrix} l' & l \\ | & | \end{pmatrix} \exp(iq \cdot [x_{l'} - x_l]) \quad \text{II.65}$$

Les fréquences sont obtenues par déterminant de l'équation suivante:

$$\det \left| \check{S}^2(q) u_{l'k} u_{lk'} - \frac{D(q)}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \right| = 0 \quad \text{II.66}$$

On obtenait, grâce aux valeurs propres et vecteurs propres, les fréquences et formes de phonons pour le vecteur q.

Le problème de cette équation est comment obtenir D(q). Ce dernier est calculé par les différences finies par deux méthodes: soit du deuxième dérivé de l'énergie ou du premier dérivé de la force.

Bibliographies:

- [1]: E. Schrödinger, Ann. Phys. 1926, 79, 489
- [2]: M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Physik. 1927, 84, 457.
- [3]: B. Lagoun : «Calcul *ab-initio* des propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique», Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen. 2015.
- [4]: D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 1928, 24, 89.
- [5]: V. Fock, Z. Phys. 1930, 61, 126.
- [6]: P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 1964, 136, 864.
- [7]: L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 1928, 23, 542-548.
- [8]: W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. A. 1965, 140, 1133.
- [9]: P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 1930, 26, 376-385.
- [10]: J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865, 1996
- [11]: F. Bloch. Z. Phys. 52, (1928) 555.
- [12]: H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B. 1976, 13 (12), 5188.
- [13]: K. Haddadi : «Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XN₃Ca», Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif. 2013.
- [14]: A. Gueddouh : «Étude *ab-initio* des Borures de Fer par les méthodes FP-LAPW (Fullpotential Linearized Augmented Plane Waves) et Pseudo Potentiels», mémoire de Magister, Université Amar Telidji – LAGHOUAT.2009.
- [15]: N. Desbiens, E. Bourasseau, J.-B. Maillet et al. Calcul de constantes élastiques de matériaux solides par simulations Monte Carlo.2009.

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter le code de calcul *Atomistix ToolKit* (ATK) qui est utilisé pour simuler les propriétés structurales, électroniques, élastiques, vibrationnelles de nos matériaux, ainsi le code de calcul BoltzTraP que nous avons utilisé pour le calcul des propriétés de transport. Après, Nous donnerons une description générale sur le détail de calcul. Nous exposerons les résultats et les discuterons de façon analytique et comparative (avec d'autres travaux).

III.2 Les codes de calculs :

Pour notre étude, on a simulé les propriétés structurels, électroniques, élastiques et vibrationnelles par le code de calcul *Atomistix ToolKit* (ATK). Ce code est un logiciel commercial pour la modélisation à l'échelle atomique et la simulation de nano systèmes. Ce logiciel a été développé à l'origine par *Atomistix*, et a ensuite été acquis par *QuantumWise* suite à la faillite d'*Atomistix*. QuantumWise fournit deux interfaces différentes pour effectuer des calculs des différentes propriétés: *NanoLab virtuel* (VNL), qui est une interface graphique de l'utilisateur (la figure III.1) d'ATK et *Atomistix ToolKit* (ATK), l'interface basée sur un script (par Python). Elle permet de décrire les systèmes isolés (molécules), systèmes périodiques (cristaux et nanotubes) et les systèmes de deux sondes (est composé d'un nanotube de carbone entre deux surfaces métalliques) [1]. Il traite les problèmes par différentes méthodes :

- méthode quantique : (ATK-DFT) qui base sur la DFT
- méthodes semi empiriques : (ATK-SE) qui utilise les méthodes semi empiriques.
- méthode classique : (ATK-Classique) par l'utilisation des potentiels classiques

De plus, VNL permet d'importer les fichiers d'autres codes (Abinit, VASP, LAMMPS...) voire la figure III.2.

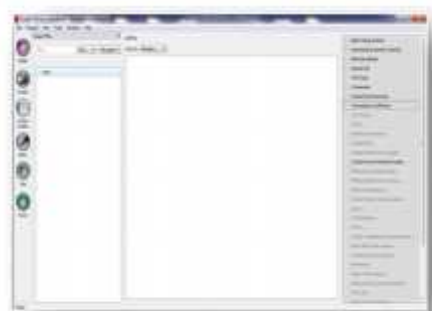


Figure III.1 l'interface VNL

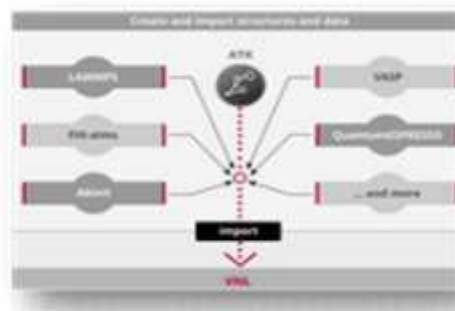


Figure III.2 La création et l'importation VNL

Pour la méthode de l'ATK-DFT qui nous intéresse, elle se base sur les pseudos potentiels norme conservé et la méthode d'échantillonnage de Monkhost et Pack. Pour le traitement des propriétés de transport, nous avons employés le code de calcul BoltzTraP (*Boltzmann Transport*

Properties) [2]. Ce code permet de calculer les coefficients de transport semi classique grâce à l'utilisation de la transformée de Fourier expansions de résoudre des équations de Boltzmann.

III.3 Le détail de calcul :

La plupart de nos calculs sont basés sur la DFT (ATK-DFT) qui est inclus dans le code ATK et l'approche de Boltzmann (approche semi-classique), effectuée par BoltzTraP. Nous avons traités les interactions électron-ion par le pseudo potentiel norme conservé. Pour le potentiel d'échange et corrélation, nous avons utilisés les approximations GGA (Perdew-Burk-Ernzerhof "PBE"[3]), LDA (Perdew-Zunger "PZ"[4]) et méta-GGA (TB09-LDA [5]).

III.4 Propriétés structurales :

Pour une bonne simulation des propriétés (électriques, élastiques), il faut d'abord optimiser la structure, qu'il permet de trouver le paramètre de maille et les coordonnées réduites qui correspondent à l'énergie minimale. Nous rappelons que les composés de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) cristallisent dans la structure de type anti fluorite (figure III.3-7) : les atomes Si (Sn) prend la position (0 ; 0 ; 0) et l'atome Mg positionne dans (1/4, 1/4, 1/4). Pour ce traitement, on a utilisé l'algorithme de l'optimisation Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno « BFGS » [6], la méthode ATK-DFT et les deux méthodes du potentiel d'échange et corrélation GGA (PBE) et LDA (PZ).

Dans les figures III.3, nous présentons les structures cristallines des composés $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). Nous présentons trois structures: Mg_2Sn (l'équivalent de Mg_2Si), $Mg_2Si_{0.25}Sn_{0.75}$ (l'équivalent de $Mg_2Si_{0.75}Sn_{0.25}$) et $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$.

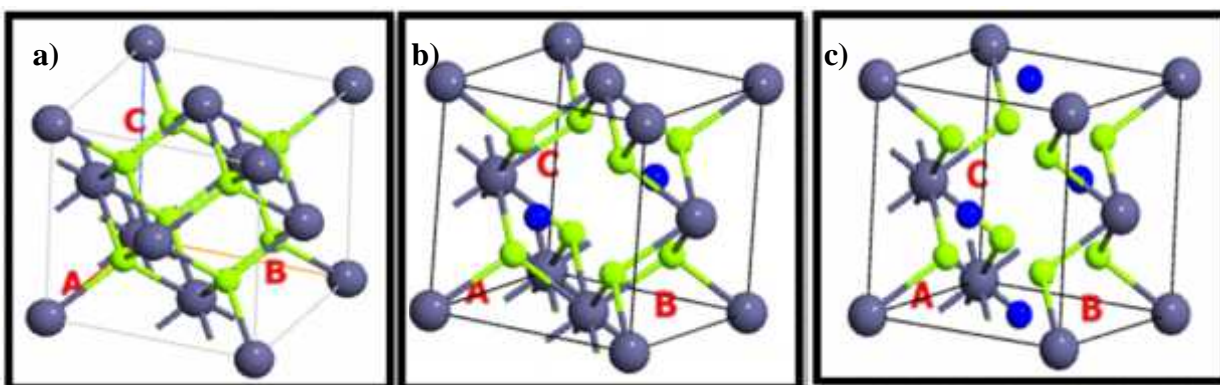


Figure III.3 les structure cristalline des composées $Mg_2Sn(Si)$ a), $Mg_2Si_{0.25}Sn_{0.75}(Si_{0.75}Sn_{0.25})$ b) et $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$ c). Les atomes de Sn en gris, Si en bleu et Mg en vert.

Les valeurs des paramètres de maille optimisés sont rapportées dans le tableau III.1 avec les résultats d'autres travaux (theo et exp). Pour nos résultats du GGA et LDA, chaque méthode donne des bonnes valeurs pour une gamme de $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, ils ont déviés par des faibles différences par rapport à l'expérimental (la meilleure valeur obtenu avec l'expérience). Ces déviations sont de l'ordre de 0.312% [7] pour le Mg_2Si et 0.29 % [8] pour le Mg_2Sn . Nous pouvons dire que nos résultats décrit bien la structure réel de nos matériaux.

Tableau II.1 Le paramètre de maille des composés $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$

$Mg_2Si_{1-x}Sn_x$	x=0	x=0.25	x=0.5	x=0.75	x=1
Notre calc GGA	6.389	6.50	6.63	6.75	6.87
Notre calc LDA	6.314	6.41	6.52	6.63	6.74
Autre calc	6,36[7]	-	6,594 [7]	-	6,80[7]
Exp	6.39 [8]	-	-	-	6.765[9]
déviations (%)	0.312	-	-	-	-0.29

A partir de ces résultats, nous remarquons bien que les composés $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ (x=0.25, 0.5, 0.75) n'ont pas des valeurs expérimentaux. Pour prédire l'existence et la stabilité de la structure dans ces composés, nous les traitons par la loi de Vegard (loi relative) qui est une relation empirique utilisée en chimie du solide et en métallurgie. Elle énonce que dans un alliage ou une solution solide, à température constante, il existe une relation linéaire entre les paramètres de maille de la structure cristalline et les concentrations de ses éléments constituants [10]. Pour le cas de nos solutions solides, les paramètres de maille sont données par la loi de Vegard comme:

$$a(x) = B_{\text{exp/theo}} x + A_{\text{exp/theo}} (1-x) \quad \text{III.1}$$

Ou A et B sont les paramètres de maille des composés de base de la solution solide (expérimental ou theorique). a(x) représente le paramètre de maille qui résulte pour chaque x. nous avons calculés les paramètres de maille des composés $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ (x=0.25, 0.5, 0.75) à partir des valeurs de A (a de Mg_2Si = a(0)) et B (a de Mg_2Sn = a(1)) et de nos calculs, de l'expérimental et d'autre calculs, ces résultats sont exposés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 paramètres de maille obtenus par la loi de Vegard pour les composés $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)

X=	0	0.25	0.5	0.75	1
Nos calc	6.389	6.477	6.564	6.652	6.74
Autre calc GGA	6.36[7]	6.47	6.58	6.69	6.80[7]
Exp	6.39[8]	6.484	6.578	6.671	6.765[9]

Dans la figure III.4, nous traçons ces résultats, nous observons que les compositions (x=0.25, 0.5, 0.75) sont réalisable et nos résultats sont accord avec l'expérimental.

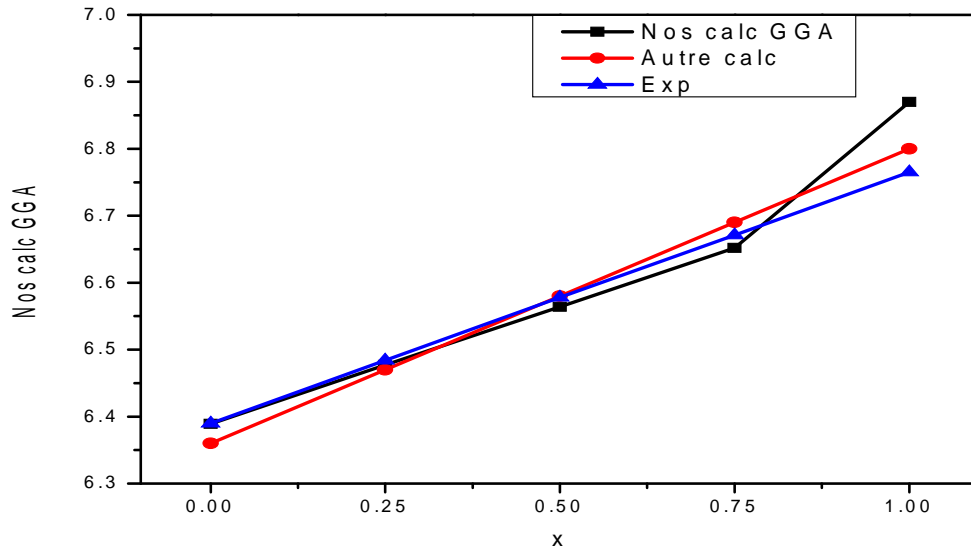


Figure III.4 Les courbes de paramètres de maille obtenus par la loi de Vegard pour les composés $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

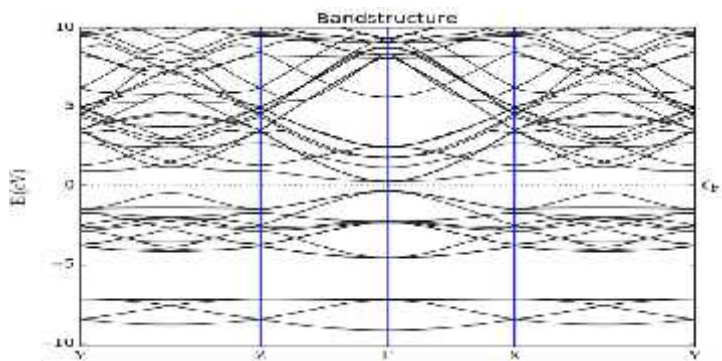
III.5 Propriétés électroniques:

Pour connaître la combinaison électronique et énergétique d'un matériau, il faut étudier la densité d'état (DOS), la structure de bande énergétique et l'énergie de la bande interdite (le gap) de ce matériau. Ces outils permettent d'exprimer la nature conductrice et le type de liaison. Dans cette partie, nous présenterons les diagrammes de la structure de bande avec les valeurs des gaps et le DOS, pour nos matériaux. Pour notre étude, nous avons obtenus ces propriétés par et le choix de $8 \times 8 \times 8$ des k point et l'utilisation de la méthode méta-GGA (TB09-LDA), qui donne des bons résultats en comparaison avec les fonctionnelles LDA et GGA connue pour leurs défaillance de calculs pour les valeurs étroites des énergies de gap.

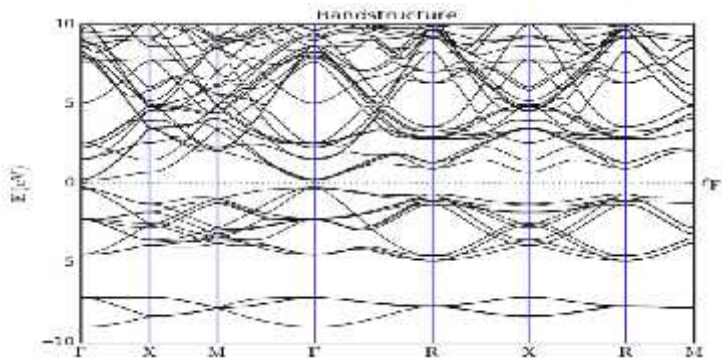
- **Structures de bande:**

La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde k [11]. On simplifie généralement cette description sous forme d'un diagramme qui dessine les variations de l'énergie E en fonction de k selon des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, appeler la structure de bandes. Pour nos composés, elle est représentée dans la figure III.5. Nous remarquons bien que les composés Mg_2Si et Mg_2Sn ont des gaps indirect et les composés $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) ont des gaps direct. Dans les derniers composés, le point Γ est le site qui correspond le maximum de la bande de valence BV et le minimum de la bande de conduction BC. Dans Les $\text{Mg}_2\text{Si}(\text{Sn})$, le maximum de BV et le minimum de BC sont respectivement dans les points X et Γ respectivement. Cette séparation énergétique (énergie de gap) de chaque composition de notre travail est regroupée dans le tableau III.3.

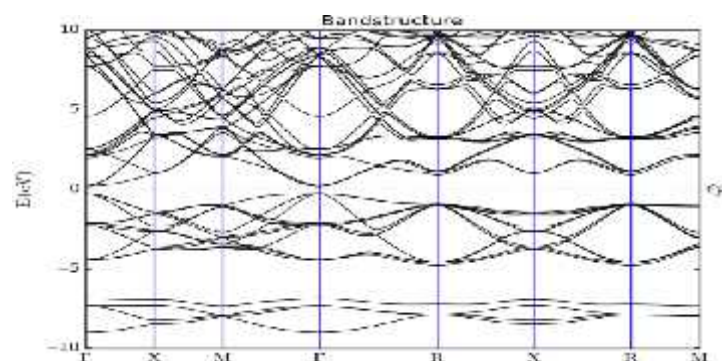
$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$



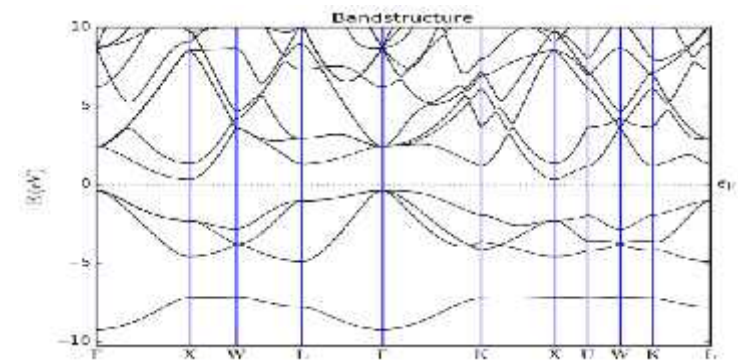
$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$



$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$



Mg_2Si



Mg_2Sn

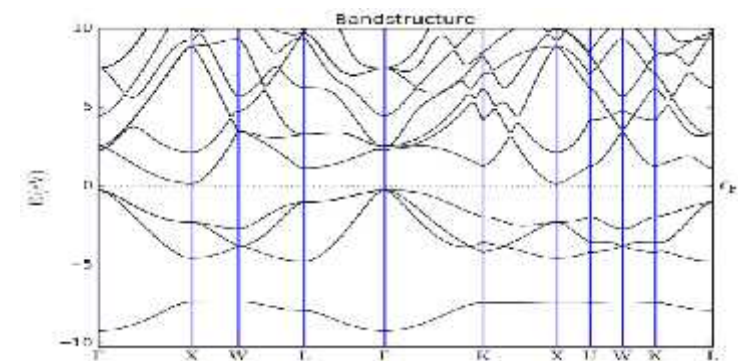


Figure III.5 structures de bandes des composés $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Tableau III.3 valeurs de gap de nos calculs et des autres travaux pour $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

$\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$	Type de gap	Meta-GGA	Theo	Exp
x=0	Indirect	0.707	0.6 [7]	0.77 [9]
x=0.25	Direct	0.586	-	-
x=0.5	Direct	0.477	0.41 [7]	-
x=0.75	Direct	0.448	-	-
x=1	Indirect	0.438	0.3 [7]	0.35 [9]

- **DOS (densité d'états électronique):**

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) des composés $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). Pour les $\text{Mg}_2\text{Si}(\text{Sn})$ (figures III.6 et 7), les états de valences sont divisés en deux parties : une partie située dans le domaine $[-9.16, -7.2]$ eV, qui est formée par les états s de Si(Sn) et les deux états de Mg, s et p. La deuxième partie est dans le domaine $[-4.65, -0.7]$, elle est dominée par les états p de Si(Sn) et les états s et p de Mg, avec des faibles contributions des états s de Si(Sn) et d de Sn. Dans la figure III.8 et 10, les états de valence du $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$ et le $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$ sont caractérisés par deux intervalles, le premier intervalle énergétique $[-9.2, -7.12]$ eV est dominé par une participation de l'état s de Si et du Sn et l'état s et p de Mg. L'intervalle énergétique $[-4.97, -0.6]$ eV qui exprime les états de deuxième partie, est dominé par la contribution des états s et p de Mg, p de Si et s de Sn, avec une très faible contribution des états s de Si et Sn. Dans le cas de $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$, les états de valence sont donnés par deux parties: la première est définie dans $[-9.2, -6.95]$ eV par la contribution des états s de Si et de Sn, et des états s et p de Mg. La seconde partie est présentée dans l'intervalle $[-4.68, -0.45]$ eV, elle est dominée par les états s, p de Si et Sn et les états s et p de Mg. Pour la région de conduction on observe, pour le composé $\text{Mg}_2\text{Si}(\text{Sn})$, une domination des états s et p de Mg ainsi que les états p des Si(Sn) et les états d pour le composé Mg_2Sn ; de même pour la solution solide $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$), peut conclure alors, que la région de valence est dominée par les états s et p du Mg et p des atomes Si et Sn pour notre système $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

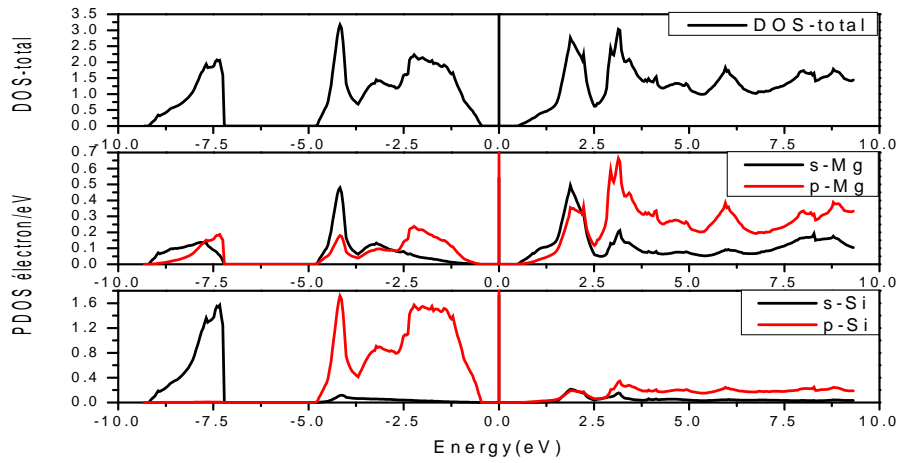


Figure III.6 La densité d'états total et partielle des composés Mg_2Si

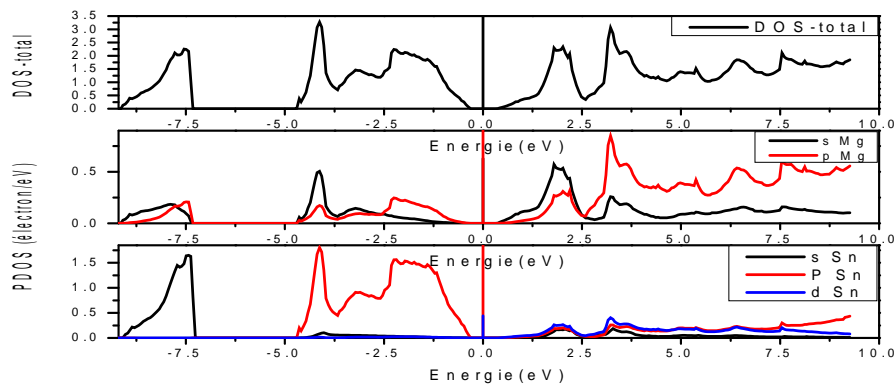


Figure III.7 La densité d'états total et partielle des composés Mg_2Sn

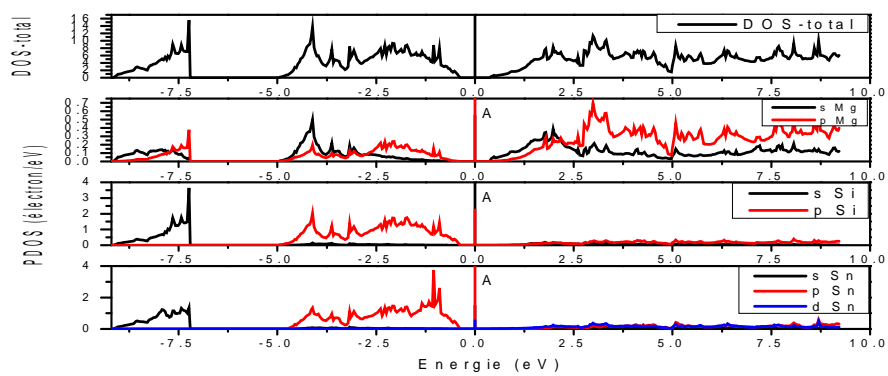


Figure III.8 le DOS total et le DOS partielle des composés $Mg_2Si_{0.75}Sn_{0.25}$

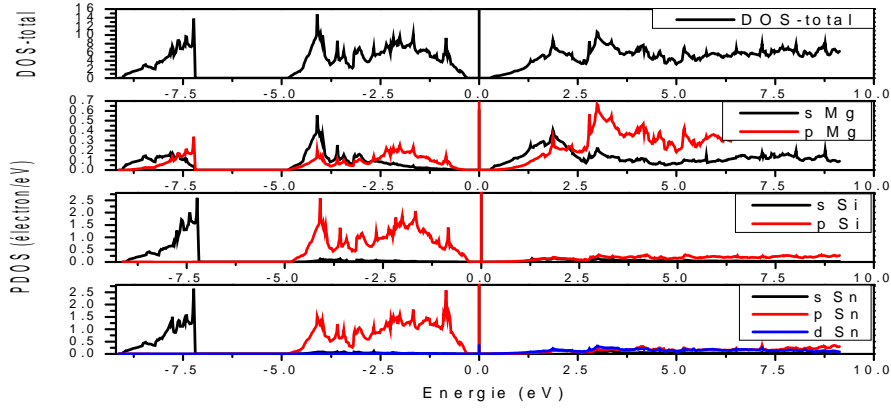


Figure III.9 le DOS total et le DOS partielle des composés $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}$

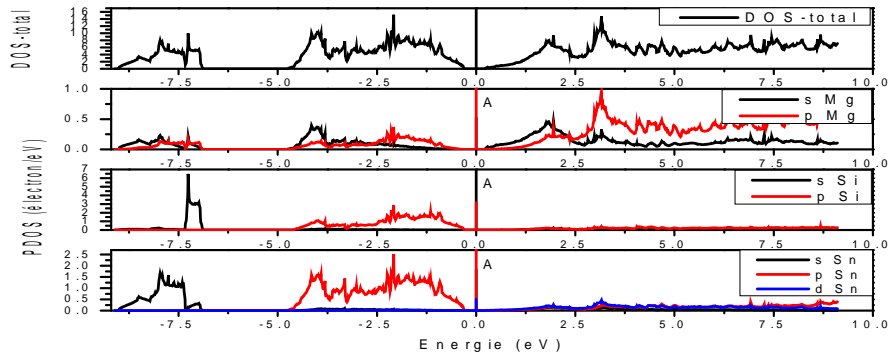


Figure III.10 le DOS total et le DOS partielle des composés $Mg_2Si_{0.25}Sn_{0.75}$

III.6 propriétés élastiques:

L'application des différentes contraintes sur les matériaux permet de connaître leur résistance mécanique. Chaque résistance est exprimée par un indice. Pour les systèmes à symétrie cubique, ces indices sont:

- Module de Compression

Les module de compression approchés respectivement par Voigt [12] (B_V) et Reus [13] (B_R) sont donnés par :

$$B_R = \frac{1}{3(S_{11} + 2S_{12})} \quad \text{III.2} ; \quad B_V = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{III.3}$$

Pour une représentation de B dans les solides poly cristallins, Hill [14] a montré que le module de rigidité B s'écrit:

$$B = B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad \text{III.4}$$

- Module de cisaillement :

Comme le module de compression, le module de cisaillement est exprimé par :

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad \text{III.5} \quad ; \quad G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad \text{III.6}$$

$$G = G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad \text{III.7}$$

- Module d'Young E:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{III.8}$$

- Coefficient de Poisson :

$$\epsilon = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad \text{III.9}$$

Toutes ces grandeurs sont reliées directement avec les constantes élastiques. Nous rappelons que le nombre des constantes élastique de notre système cubique sont réduit à trois constantes indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} dû à sa symétrie. Les résultats obtenus de notre calcul, regrouper dans le tableau III.4 répondent au critère de la stabilité mécanique : $C_{11} > 0$; $C_{44} > 0$; $C_{11} > C_{12}$ et $C_{11} + 2C_{12} > 0$ et confirment la stabilité mécanique de notre système. Les calculs de ces propriétés sont effectués par l'utilisation de la fonctionnelle GGA-PBE et le choix de $8 \times 8 \times 8$ du K-point. Nous pouvons remarquer que nos résultats sont acceptables en comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles. Les valeurs de B, de G et de E montrent que le Mg_2Si est plus résistant à un changement de volume sous l'action d'une pression hydrostatique et au cisaillement et à la traction que les autres composés. Les faibles valeurs de ϵ signifient la stabilité mécanique de nos matériaux.

Tableau III.4 les constantes élastiques, le module de compression B, le module de cisaillement G, le module d'élasticité E et le coefficient de Poisson de nos résultats et de l'expérience pour $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

Propriétés élastiques	x=0		x=0.25	x=0.5	x=0.75	x=1	
	calculs	Exp				Calculs	exp
C ₁₁	114.64	126[14]	95.29	83.29	67.94	76.57	82.4[15]
C ₁₂	23.95	26[14]	24.02	27.17	25.10	29.98	20.8[15]
C ₄₄	48.24	48.5[14]	34.32	29.44	25.70	32.53	36.6[15]
B	54.18	59[14]	47.776	43.0665	39.3806	45.0565	41.4[16]
G	42.21	-	34.8391	29.7870	23.7977	28.4545	-
E	106.36	-	85.6224	72.6187	54.3982	59.6979	-
	0.173	-	0.2013	0.2019	0.2698	0.2814	-

III.7 Propriétés vibrationnelles :

L'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière condensée, c'est qu'ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés physiques des solides dont la capacité calorifique, la conductivité thermique, la conductivité électrique et la capacité à propager le son. Ces propriétés dépendent du comportement des phonons dans le matériau. Le comportement phononique est étudié par la courbe de dispersion des phonons et la densité d'états des phonons (Ph-DOS). Nous avons exécutés le calcul de ces derniers par l'utilisation de la fonctionnelle GGA-PBE et le choix de $8 \times 8 \times 8$. Pour l'étude vibrationnelle de nos matériaux, nous avons calculés la courbe de dispersion des phonons et le Ph-DOS pour les deux composés Mg_2Si et Mg_2Sn . le manque de temps ne nous permet pas de calculer les phonons pour les autres composés. Les résultats obtenus sont exposés dans les figures III.11-14. Pour les courbes de dispersions des phonons (Figure III.11 et 12), nous remarquons que le Mg_2Sn est plus dispersif que le Mg_2Si dans les branches acoustiques [15, 0 meV] qui dû à la différence massive ($M_{Sn} - M_{Mg} > M_{Si} - M_{Mg}$), menant à une réduction de la conductivité thermique et confirmant ainsi l'efficacité de notre choix de stratégie pour la réduction de cette dernière, aboutissant à l'optimisation des propriétés thermoélectriques de notre système. Les Ph-DOS des composés Mg_2Si et Mg_2Sn (Figure III.13 et 14) sont confirmés la grande dispersion du Mg_2Sn par rapport au Mg_2Si . On voit clairement la domination des Sn dans les basses fréquences (branches acoustiques).

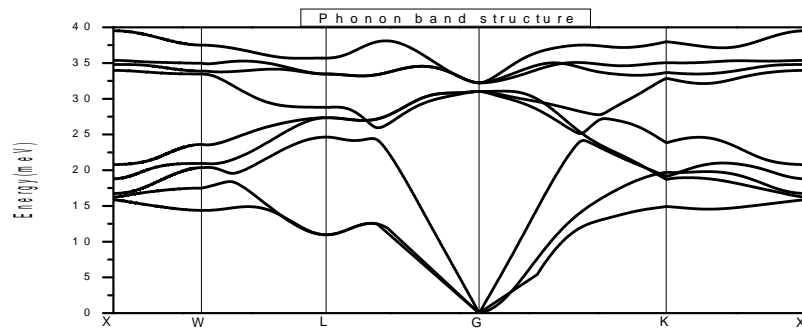


Figure III.11 la dispersion des phonons pour le composé Mg_2Si

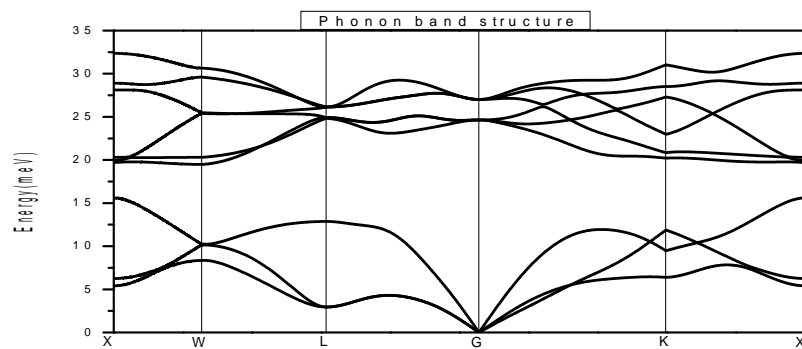


Figure III.12 la dispersion des phonons pour le Mg_2Sn

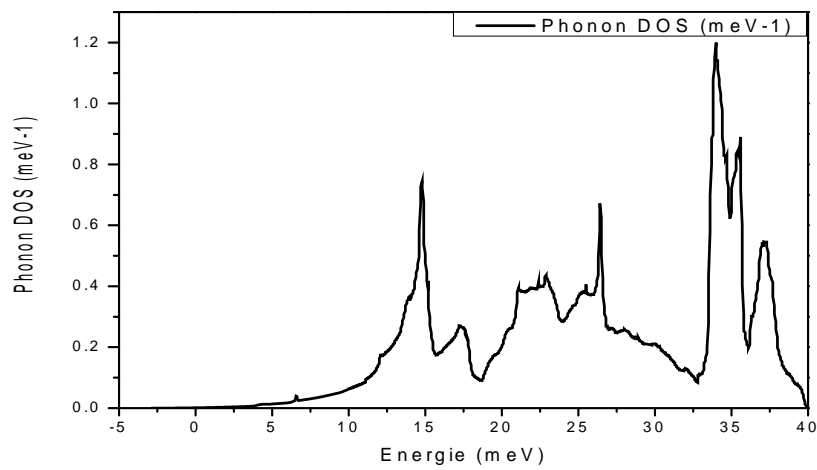


Figure III.13 Ph-DOS pour le Mg_2Si

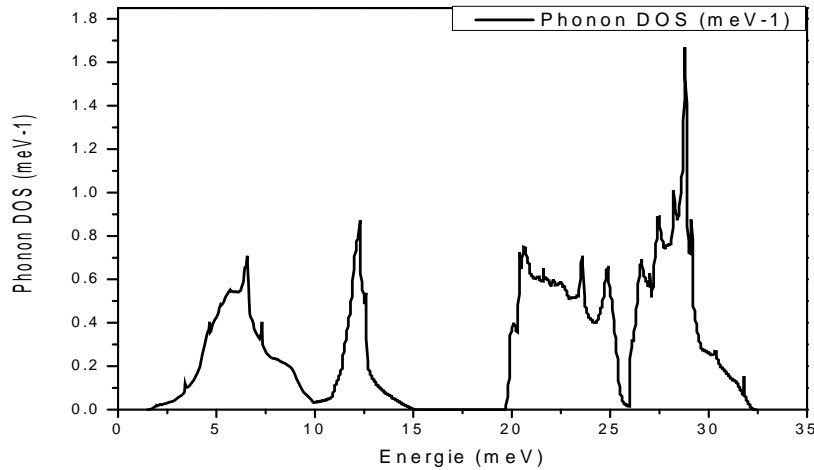


Figure III.14 Ph-DOS pour le Mg₂Sn

III.8 propriétés de transport:

Le calcul des propriétés de transport thermoélectrique comme la conductivité électrique (σ), le coefficient de Seebeck (S), le facteur de puissance ($S^2 \sigma$) et la conductivité thermique électronique (K_e) s'est limité au deux composés Mg₂Si et Mg₂Sn par défaut de temps et d'outils (expiration de licence d'essai du logiciel Quantumwise,) ainsi on a fait appel au code BoltzTraP, en résolvant l'équation linéaire de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation, ces propriétés répondent aux valeurs d'écart de bande d'énergie obtenue à travers les calculs DFT.

Sur la base de la structure de bande d'énergie calculée et de la densité des états, la conductivité électrique est calculée avec l'approximation de relaxation de temps de diffusion constante (τ), exprimée sous la forme du rapport σ / τ , la Fig.III.15 illustre la conductivité électrique de Mg₂Si-Mg₂Sn en fonction des températures pour un potentiel chimique fixe, la conductivité électrique augmente linéairement avec l'augmentation des températures de 800 K ° qui confirment le domaine à haute température pour ce système, le composé Mg₂Sn a une valeur élevée à haute température, par rapport au composé Mg₂Si.

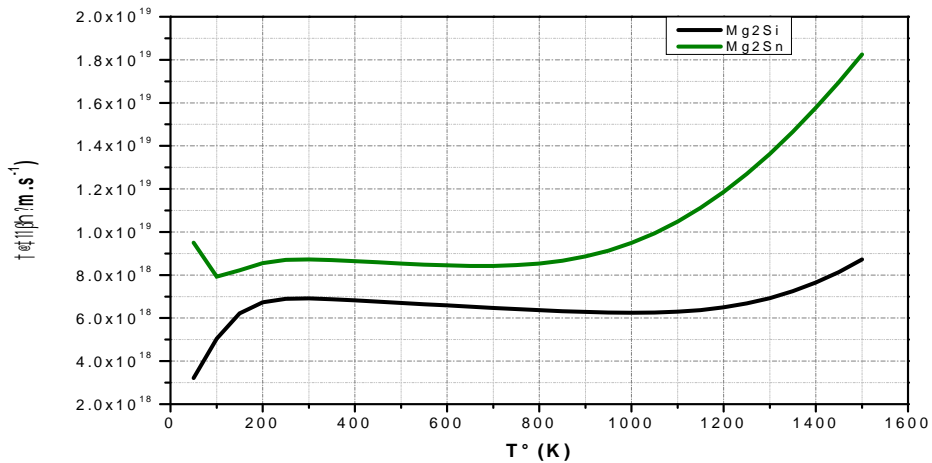


Figure III.15 la conductivité électrique des composés Mg₂Si et Mg₂Sn

Le coefficient Seebeck (S) est lié à la structure électronique des matériaux, les résultats calculés en fonction des températures pour un potentiel chimique fixe sont présentés dans la figure III.16, on peut observer pour tout le système le signe positif de S indiqué Les matériaux de type p. On peut également observer une très forte augmentation de la valeur de S avec l'augmentation de la température, confirmer la dépendance de S sur les changements de température, la valeur maximale du coefficient Seebeck pour tous les systèmes est comprise entre 800-1100 K °, ce qui confirme à nouveau le domaine à haute température pour ce système.

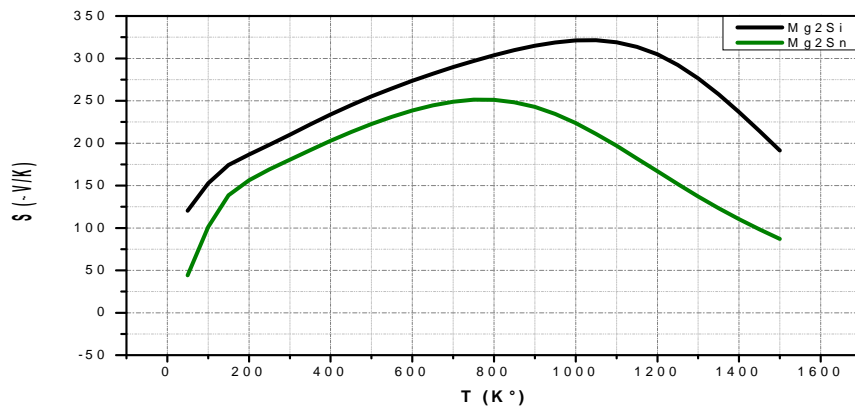


Figure III.16 le coefficient Seebeck des composés Mg₂Si et Mg₂Sn

Le facteur de puissance ($S^2 \cdot \sigma_e$) représenté sur la figure III.17 peut être calculé à partir de le coefficient Seebeck S et de la conductivité électrique. Le facteur de puissance est en tant que numérateur dans la relation de mérite ($ZT = S^2 \cdot \sigma_e / k$), donc, c'est une quantité très importante pour calculer les propriétés de transport des matériaux, on peut voir que le facteur de puissance augmente avec une augmentation de la température jusqu'à la portée de 800-1000 K ° et comme au coefficient Seebeck, La valeur du composé Mg₂Si a la valeur maximale par rapport

au Mg_2Sn , ce qui confirme que le coefficient de Seebeck est responsable de la plus grande valeur des facteurs de puissance (presque ils ont le même graphe).

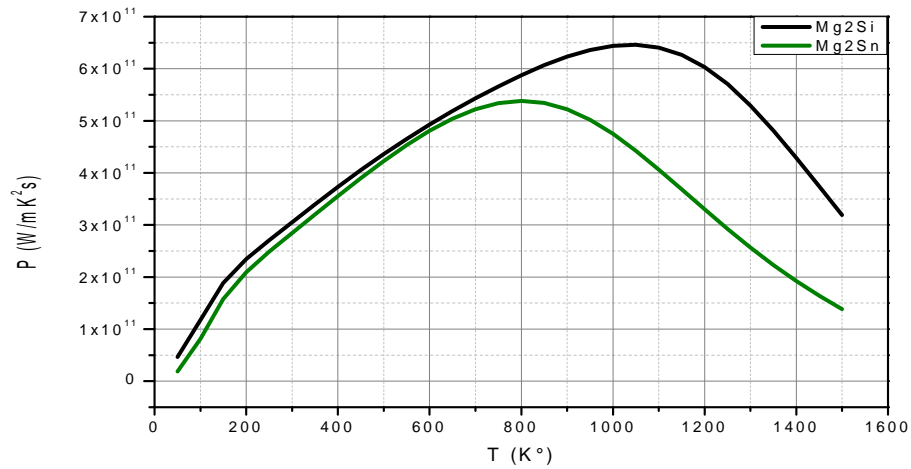


Figure III.17 le facteur de puissance des composés Mg_2Si et Mg_2Sn

La conductivité thermique du réseau K_{ph} et la conductivité thermique électronique contribuent à la conductivité thermique totale qui se compose de contributions électroniques et de phonon (phonons à travers le réseau), BoltzTraP ne calcule que la partie électronique en tenant compte de la constante du temps de relaxation (), généralement dans le modèle théorique, nous ignorons La conductivité thermique du réseau K_{Ph} et nous intéressons à la partie électronique de la conductivité thermique K_{Ele} car il n'est pas facile de prévoir K_{Ph} à partir de calculs ab initio ni de simulations moléculaires, la conductivité thermique électronique K_{Ele} pour les composés Mg_2Si - Mg_2Sn en fonction de pour un potentiel chimique fixe présenter dans la figure III.18, montre une augmentation exponentielle de la conductivité thermique K_{Ele} du Mg_2Si - Mg_2Sn , lorsque la température augmente de 200 à 1500 K °, et cela est dû à la chaleur qui est transportée du côté chaud vers le côté froid d'une manière très rapide, on peut aussi noter que Le K_{Ele} de Mg_2Sn est plus grand que le Mg_2Si dû principalement au faible intervalle d'énergie du composé de Mg_2Sn .

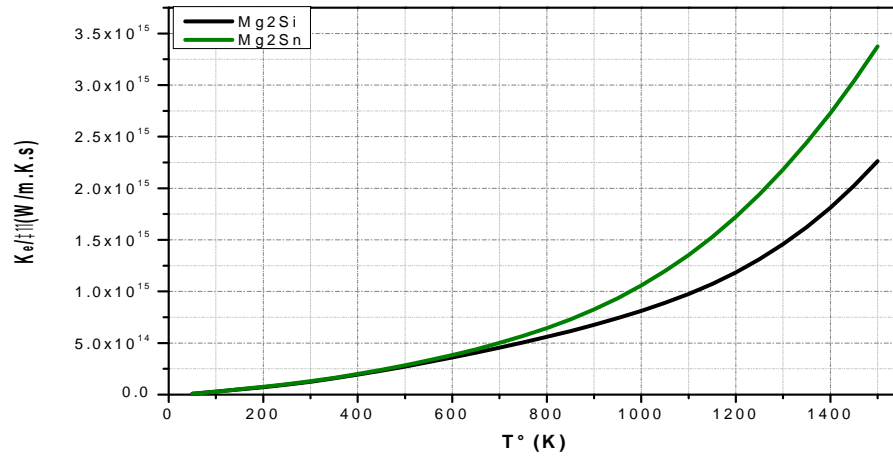


Figure III.18 la conductivité thermique électronique des composés Mg_2Si et Mg_2Sn

Bibliographies:

- [1]: <http://quantumwise.com/> consulte le 10/02/2017
- [2]: Georg K.H. Madsen, David J. Singh. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications* 175 (2006) 67–71.
- [3]: J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865, 1996
- [4]: J.P. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **23**, 5048, 1981
- [5]: F. Tran, and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 226401, 2009
- [6]: Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno « BFGS »
- [7]: J. Pulikkotil, D. J. Singh, S. Auluck, M. Saravanan, D. Misra, A. Dhar, and R. Budhani, "Doping and temperature dependence of thermoelectric properties in Mg₂(Si, Sn)," *Physical Review B*, vol. 86, p. 155204, 2012.
- [8]: O. M. Landolt-Börnstein, "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology," *Springer, Berlin*, vol. vol 17, 1983.
- [9]: V. Zaitsev, M. Fedorov, E. Gurieva, I. Eremin, P. Konstantinov, A. Y. Samunin, and M. Vedernikov, "Highly effective Mg₂Si_{1-x}Sn_x thermoelectrics," *Physical Review B*, vol. 74, p. 045207, 2006.
- [10]: Anthony R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Wiley & Sons, 1991, p. 367
- [11]: site internet : <http://futura-sciences.com>, consulté le 08/05/2017
- [12]: W. Voigt. *Lehrburch der Kristallphysik*. Leipzig: Teubner; 1928.
- [13]: A. Reuss and Z. *Angew. Math. Mech.* 1929, 9, 49.
- [14]: R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London*. 1952, 65, 349.
- [15]: O. Madelung, L. Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [16]: L.C. Davis, W.B. Whitten, G.C. Danielson, *J. Phys. Chem. Solids* 28 (1967) 439
- [17]: G. Vaitheeswaran, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 326214.

Conclusion général :

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, vibrationnelles et de transport des solutions solides $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$. Pour notre étude, nous avons visés les concentrations ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) de ces solutions solides. Nous avons utilisés deux codes de calculs : BoltzTraP pour les propriétés de transport et le code ATK-VNL pour les autres propriétés.

Nos résultats des propriétés structurelles des composés Mg_2Si et Mg_2Sn sont accord avec les résultats de l'expérience, suivant la loi de Vegard, les compositions ($x=0.25, 0.5, 0.75$) sont stable et en accord avec l'expérimentale.

La description électronique de nos calculs résulte que: les composés Mg_2Si et Mg_2Sn ont des gaps indirects, et les autres composés ont des gaps indirects. Ainsi, nous avons obtenus des valeurs de gap proche à l'expérimental pour les composés Mg_2Si et Mg_2Sn . la substitution de Si par Sn ($x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) permet de décroiser largeur de la bande interdite, ce qui intervenu à l'augmentation de la conductivité électrique.

Les examens mécaniques de nos matériaux montrent la stabilité mécanique de nos matériaux et résistance de nos matériaux à différente contrainte. Nous avons obtenus des résultats acceptables par rapport à les résultats expérimentaux disponibles.

Pour les propriétés vibrationnelles, nous avons traités les deux composés Mg_2Si et Mg_2Sn . Nos résultats montrent la grande dispersion de Mg_2Sn que le Mg_2Si dans les branches acoustiques, ce qui important pour la réduction de la conductivité thermique.

La dernière modélisation de ce travail réalisée avec de l'approche semi-classique implémenter dans le code BoltzTraP. Elle nous permet de déterminer les paramètres thermoélectriques des composés Mg_2Si et Mg_2Sn . Nous avons obtenus la conductivité électrique et thermique électronique et le coefficient Seebeck qui sont confirmés le domaine de haute température de ces composés.

Ce travail améliore l'idée des solutions solides pour des matériaux potentiel pour la thermoélectricité, en suggérant d'autre solution solide tel que le Mg_2X ($\text{X}=\text{Si}, \text{Sn}, \text{Ge}$) afin d'améliorer leurs qualité thermoélectriques.

أجريت أول مبادئ الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة لاستكشاف الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، المرورية و الاهتزازية لمركبات $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75, 1$).
باستعمال طرق شبه كلاسيكية . لقد قمنا بحساب ثوابت الشبكة باستخدام تقريبات LDA GGA(PBE) ، هياكل عصابات الطاقة و كثافات الحالة باستخدام تقريب meta-GGA ، الخصائص المرورية و الخصائص الاهتزازية باستخدام GGA(PBE). و قد كانت نتائجنا توافق النتائج التجريبية المتاحة.

الكلمات المفتاحية : نظرية الدالة الكثافية - الكهروحرارية - Mg_2Si - Mg_2Sn

Résumé

Des calculs du premier principe dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité ont été menés pour explorer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et vibrationnelles des composés $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75, 1$), ainsi, le calcul des propriétés de transport par des méthodes semi-classique. Nous avons calculés les paramètres de maille par les deux approximations GGA(PBE) et LDA (PZ), les structures de bandes et les densités d'états (DOS) par l'approximation meta-GGA et les propriétés élastiques et vibrationnelles par GGA (PBE). Les résultats de nos calculs sont accord avec les résultats expérimentaux disponibles.

Mots clés : théorie de la densité de la fonctionnelle - thermoélectricité - Mg_2Si - Mg_2Sn

Abstract

Calculations of the first principle in the functional theory of density were carried out to explore the structural, electronic, elastic and vibrational properties of the compounds $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$), thus, the calculation of transport properties by semi-classicals methods. We calculated the mesh parameters by the two GGA (PBE) and LDA (PZ) approximations, the band structures and the state densities (DOS) by the meta-GGA approximation and the elastic and vibrational properties by GGA PBE). The results of our calculations are in agreement with the experimental results available.

Key words : Density Functional Theory (DFT) – thermoelectricity - Mg_2Si - Mg_2Sn