

N° D'ORDRE

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

UNIVERSITE DJILLALI LIABES

FACULTE DES SCIENCES EXACTES SIDI BEL ABBES



BP 89 SBA 22000 -ALGERIE

TEL/FAX 048-77-66-20

Thèse de Doctorat

Domaine: SM

Filière: Physique

Spécialité : Concepts Théoriques et Techniques de Modélisation en Sciences des Matériaux

Présenté à Par

M. BENZAOUZI Youssouf

Intitulé

Etude théorique des propriétés physiques des alliages semi-Heusler de type LiSrX : ($X = \text{N, P, As, Sb}$ et Bi)

Soutenu le : // // // 2021 devant le Jury:

Mr.KHACHAI Houari	Pr (UDL SBA)	Président
Mr. ROZALE Habib	Pr (UDL SBA)	Directeur de Thèse
Mr. CHAHED Abbés	Pr (UDL SBA)	Co-directeur de Thèse
Mme RIANE Houaria	MC(A) (Univ. Mascara)	Examinatrice

Année Universitaire 2020 - 2021

Dédicace

Dédicace

To my mother, you are my beautiful world,

To my father.

All the respect and love for both of you ♥.

Remerciements

Remerciements

Tout d'abord, j'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Professeur **ROZALE HABIB**, pour son soutien qu'il n'a cessé de m'apporter, sa disponibilité et ses précieux conseils qui ont permis de mener à bien ce travail, Ses qualités humaines et ses nombreuses connaissances et plus largement scientifiques m'ont permis de progresser et de prendre confiance.

Je remercie également **CHAHED Abbès**, Professeur à l'université de Sidi-Bel-Abbès, co-directeur de la thèse de m'avoir aidé, sa collaboration est également efficace tout au long de ce travail.

Je n'oublie d'adresser mes plus sincères remerciements au membres :

M. Mr.KHACHAI Houari, professeur à l'Université de Sidi-Bel-Abbès , pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury.

Mme. RIANE Houaria, MCA à l'université Mascara, qui a accepté d'examiner cette thèse et de faire partie du jury.

Je remercie tous les enseignants et mes collègues qui ont contribué directement ou indirectement à ma formation de 3^{ème} cycle, qui m'a soutenu et aidé du premier jour à ma classe primaire jusqu'à ce jour

.

Résumé

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué une première étude de principe pour le nouveau Semi-Heusler LiSrX ($X = \text{N, P, As, Sb et Bi}$) en travaillant avec le code WIEN2k dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité et de la théorie de Boltzmann. Nous avons estimé le potentiel de corrélation d'échange par l'approximation de gradient généralisé (GGA). Sur le plan énergétique, les quatre composés LiSrN , LiSrP , LiSrAs , et LiSrSb présentent une grande stabilité en structure de type 2, mais le composé LiSrBi présente une grande stabilité en structure de type 3, on remarque que la constante de réseau augmente tandis que le module de masse diminue en remplaçant les ions de taille croissante. Sur la base de nos calculs, les composés LiSrN , LiSrP , LiSrAs , LiSrSb et LiSrBi sont mécaniquement stables et présentent une nature semi-conductrice avec des bandes gap indirectes de 1.21, 1.75, 1.79 et 0.49 pour LiSrN , LiSrAs , LiSrSb et LiSrBi une bande gap directe de 1.94 eV pour LiSrP . Les propriétés thermoélectriques sont calculées pour LiSrX ($X = \text{N, P, As, Sb et Bi}$) et nous avons trouvé un facteur de puissance élevé pour la concentration de dopage de type p.

Mots Clés : composants half-Heusler à base de Li, DFT, propriétés Thermoélectriques, Wien2K, semi-conducteur, propriétés élastiques

Summary

Summary

In this work, we performed a first principle study for new half-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb et Bi) working with WIEN2k code in the frame work of the density functional theory, and the Boltzmann theory. We estimated the exchange- correlation potential by the generalized gradient approximation (GGA). Energetically, the four compounds LiSrN, LiSrP, LiSrAs, and LiSrSb show a high stability in structure type2 but the compound LiSrBi show a higt stability in structure type 3, we notice that the lattice constant increased while bulk modulus decreased in replacing the ions of size increasing. Based on our calculations, LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi compounds are mechanically stable, and show semiconductor nature with indirect band gaps of 1.21, 1.75, 1.79 and 0.49 for LiSrN, LiSrAs, LiSrSb and LiSrBi, and direct band gap of 1.94 eV for LiSrP. The thermoelectric properties are calculated for LiSrX (X = N, P, As, Sb et Bi) and they found a high power factor for the p-type doping concentration.

Keywords : Li-based half-Heusler compounds, DFT, Thermoelectric properties, Wien2K, semiconductor, elastic properties

ملخص

ملخص

في هذا البحث، أجرينا دراسة حسب المبدأ الأول للمواد أنصاف هاسلر الجديد إستخدمنا في هذا البحث برنامج WIEN2k في إطار عمل نظرية الكثافة الوظيفية، ونظرية بولتزمان. لقد قدرنا إمكانات الارتباط التبادلي من خلال تقريب التدرج المعمم (GGA) تظهر المركبات الأربعة ثباتًا عاليًا في نوع الهيكل 2 LiSrX ($X=N, P, As$ et Sb) نلاحظ أن ثابت الشبكة قد زاد بينما انخفض معامل الكتلة في استبدال أيونات الحجم المتزايدة.

استنادًا إلى حساباتنا ، تعتبر مركبات LiSrN و LiSrP و LiSrAs مستقرة ميكانيكيًا وتظهر طبيعة أشباه الموصلات مع فجوات نطاق غير مباشرة تبلغ 1.21 و 1.75 eV لـ LiSrN و LiSrAs و فجوة نطاق مباشرة تبلغ 1.94 فولتًا من أجل LiSrP . تم حساب الخصائص الكهروحرارية (LiSrX ($X=N, P, As$ et Sb) ووجدوا عامل قدرة عالي لتركيز المنشطات من النوع p .

Sommaire

Sommaire

Dédicace	III
Remerciements	V
Résumé	VII
Summary	IX
ملخص.....	XI
Sommaire	XIII
Liste des figures	X XVII
Liste des tableaux	X XIX
INTRODUCTION GENERALE	1
<i>Chapitre I : Revue sur les différentes méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger</i>	
I.1	Les bases de la physique théorique moderne..... 6
I.2	Équation de Schrödinger..... 6
	I.2.1 Origines de l'équation de Schrödinger 6
	I.2.2 Formulation moderne..... 7
I.3	Résolution de l'équation de Schrödinger 8
	I.3.1 Complexité de la résolution..... 8
	I.3.2 Approximation de Born-Oppenheimer..... 10
	I.3.3 Approximations de Hartree 11
	I.3.4 Approximations de Hartree-Fock 13
I.4	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)..... 16
	I.4.1 Définition 16
	I.4.2 Cadre de la DFT 17
	I.4.3 Principe de la DFT 17
	I.4.4 La méthode de Thomas-Fermi 17
	I.4.5 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn 19
	I.4.6 Equations de Kohn et Sham..... 21

I.5	Traitement de l'échange et de corrélation.....	22
	I.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)	22
	I.5.2 Approximation de la densité locale Spin (LSDA).....	23
	I.5.3 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	24
	I.5.4 Approximation de Ceperly et Alder	25
	I.5.5 Solution des équations de Kohn-Sham (Cycle autocohérent)	25
	I.5.6 Succès et limites de la DFT	26
I.6	Méthodes de calculs des structures de bandes	27
	I.6.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	28
	I.6.2 Limites et avantage de la méthode APW	31
	I.6.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	31
	I.6.4 Développement en orbitales locales	34
I.7	Code de calcul Wien2k	
	Références du chapitre I	39
<i>Chapitre II : Thermoélectricité et Généralités sur les Matériaux Half-Heusler</i>		
II.1	La Thermoélectricité.....	42
	II.1.1 Les effets thermoélectriques.....	42
	II.1.2 Coefficients thermoélectriques.....	43
	II.1.3 Conversion d'énergie par effet thermoélectrique.....	45
	II.1.4 Optimisation des matériaux thermoélectriques.....	46
	II.1.5 Applications thermoélectriques actuelles.....	48
II.2	Les alliages semi-Heusler.....	49
	II.2.1 Définitions d'un alliage.....	50
	II.2.2 Classification des alliages semi-conducteurs.....	50
	II.2.3 Alliage Heusler.....	51
	II.2.4 Intérêt des alliages semi-Heusler.....	52
	II.2.5 structure cristalline d'un semi-heusler.....	54
II.3	Matériaux utilisés.....	56
	II.3 .1 Lithium.....	56
	II.3 .2.Strontium.....	56
	II.3 .3.Azote.....	57
	II.3 .4.Phosphore.....	57
	II.3 .5 Arsenic.....	58

	II.3 .6.Antimoine.....	58
	II.3 .7.Bismuth.....	58
II.4	Composés Semi-Heusler: :LiSrN , LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi.....	59
	Références du chapitre II	62
Chapitre III : Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectrique des Alliages semi-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb et Bi)		
III.1	Introduction	67
III.2	Détails de calcul	67
III.3	Propriétés structurales	69
	III.3.1 Structure cristalline des alliages semi-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb, et Bi):	69
III.4	Propriétés élastiques	76
III.5	Propriétés Mécaniques	77
	III.5.1 Module de cisaillement	77
	III.5.2 Module de Young	78
	III.5.3 Coefficient de poisson	78
	III.5.4 Paramètres anisotropes:	78
III.6	Propriétés électroniques:	80
	III.6 1. Structure de bandes:	80
	III.6.2. Densités d'états électroniques:	86
III.7	Propriétés thermoélectroniques :	90
	Références:	95
	Conclusion Générale	96

Listes

Liste des Figures

Figure I.1	Passage d'un problème à (n électrons + N noyaux) à celui à n électrons	10
Figure I.2	Représentation schématique du trou de Coulomb (cercle interne) et du trou de Fermi (Cercle externe) au voisinage d'un électron.	15
Figure I.3	Représentation des méthodes a) RHF ; b) RHF	16
Figure I.4	Illustration du premier théorème de Hohenberg et Cohn	20
Figure I.5	Illustration du second théorème de Hohenberg et Kohn	20
Figure I.6	Cycle auto-cohérent de la DFT.	26
Figure I.7	Potentiel « Muffin-Tin » (MT).	29
Figure I.8	Continuité et Discontinuité à la limite des sphères MT et la zone interstitielle	33
Figure I.9	Illustration du potentiel	36
Figure I.10	Structure du code Wien2k.	38
Figure II.1	Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck	42
Figure II.2	Schéma descriptif de l'effet Seebeck	44
Figure II.3	Module connecté en série électriquement et en parallèle thermiquement	46
Figure II.4	Schéma d'un couple p-n utilisé pour la réfrigération thermoélectrique	46
Figure II.5	Variation schématique des propriétés thermoélectriques des solides en fonction de la concentration en porteurs de charge à la température ambiante	47
Figure II.6	Structure d'un alliage de Heusler. Dans le cas d'une formule générale X_2YZ (par exemple Co_2MnSi), tous les sites sont occupés (structure L21). Dans le cas d'un alliage dit « semi-Heusler » de formule générale XYZ , un des sous-réseaux cubiques à faces centrées est inoccupé (structure C1b) .	52
Figure II.7.1	représentation schématique de la structure pour les alliages Semi-Heusler XYZ	53
Figure II.7.2	Tableau périodique des éléments. Les composés : $LiSrN$, $LiSrP$, $LiSrAs$, $LiSrSb$ et $LiSrBi$ sont formés par la combinaison des différents éléments selon le schéma des couleurs .	54
Figure II.8	(a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) .	55
Figure II.9	Structure cubique de Semi-Heusler $LiSrX$	59
Figure II.10	Les énergies de gap en fonction de la moyenne de charge nucléaire pour les différentes phases Nowotny-Juza et alliages semi-Heusler calculées en utilisant les paramètres de maille optimisés .	61
Figure III.1	Schéma descriptif des trois types de structure	71
Figure III.2	Energies totales calculées pour l'alliage $LiSrN$ dans les trois phases en fonction du volume de la maille élémentaire	72
Figure III.3	Energies totales calculées pour l'alliage $LiSrP$ dans les trois phases en fonction du	73

	volume de la maille élémentaire	
Figure III.4	Energies totales calculées pour l'alliage LiSrAs dans les trois phases en fonction du volume de la maille élémentaire	73
Figure III.5	Energies totales calculées pour l'alliage LiSrSb dans les trois phases en fonction du volume de la maille élémentaire	74
Figure III.6	Energies totales calculées pour l'alliage LiSrBi dans les trois phases en fonction du volume de la maille élémentaire	74
Figure III.7	Structure de bande du matériau LiSrN	81
Figure III.8	Structure de bande du matériau LiSrP	82
Figure III.9	Structure de bande du matériau LiSrAs	83
Figure III.10	Structure de bande du matériau LiSrSb	84
Figure III.11	Structure de bande du matériau LiSrBi	85
Figure III.12	densité d'état totale et partielle de LiSrN	87
Figure III.13	densité d'état totale et partielle de LiSrP	87
Figure III.14	densité d'état totale et partielle de LiSrAs	88
Figure III.15	densité d'état totale et partielle de LiSrSb	88
Figure III.16	densité d'état totale et partielle de LiSrBi	89
Figure III.17	Propriétés thermoélectriques de LiSrN, (a) coefficient de Seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique (d) facteur de puissance par temps de relaxation	90
Figure III.18	Propriétés thermoélectriques de LiSrP, (a) coefficient de Seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique (d) facteur de puissance par temps de relaxation	91
Figure III.19	Propriétés thermoélectriques de LiSrAs, (a) coefficient de Seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique (d) facteur de puissance par temps de relaxation	91
Figure III.20	Propriétés thermoélectriques de LiSrSb, (a) coefficient de Seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique (d) facteur de puissance par temps de relaxation	92
Figure III.21	Propriétés thermoélectriques de LiSrBi, (a) coefficient de Seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique (d) facteur de puissance par temps de relaxation	92

Liste des Tableaux

Tableau III.1	RMT des différents sites atomiques en unité du rayon de Bohr (u.a).	68
Tableau III.2	Configuration électronique des éléments Li, Sr, N, P, As, Sb et Bi constituant les alliages semi-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb, et Bi).	68
Tableau III.3	Positions atomiques des éléments Li, Sr et X pour les trois phases possibles α , β et γ de l'alliage semi-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb, et Bi)	71
Tableau III.4	Calcul du paramètre de réseau d'équilibre structural $a_0(A^\circ)$, du module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , du volume de réseau d'équilibre $V_0(A^3)$ et des énergies de l'état fondamental E_0 (Ry) des composés semi-Heusler LiSrX (X=N, P, As, Sb et Bi) calculées avec l'approximation PBE-GGA	75
Tableau III.5	Valeurs calculées des constantes élastiques pour LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi	76
Tableau III.6	Propriétés mécaniques calculées pour LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi	79
Tableau III.7	représentation des énergies de bande pour les matériaux LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb, LiSrBi	86
Tableau III.8	les valeurs maximales du coefficient de Seebeck S ($\mu V/K$) ; conductivité électrique $\sigma(10^{19}/\Omega ms)$; conductivité thermoélectrique $\kappa(10^{14} w/mk^2 s)$ et Facteur de puissance par temps de relaxation ($*10^{10}$) pour les matériaux LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb, LiSrBi	93

Introduction Générale

Introduction Générale

Depuis la révolution industrielle, la consommation mondiale en électricité est en croissance exponentielle. En raison de l'impact de la production de cette énergie sur l'environnement et l'épuisement des ressources fossiles (pétrole, gaz, uranium, etc.).

Ainsi que la politique énergétique de nombreux pays à travers le monde est orientée vers des énergies renouvelables et des énergies propres, parce que l'utilisation massive des énergies fossiles provoque Le réchauffement de la planète, Pollution atmosphérique et l'émission de CO₂. De plus, ils constituent une source d'énergie inépuisable. Ces sources sont diverses et variées telles que l'énergie solaire, l'éolien, l'hydroélectrique, la biomasse, etc. Malgré le développement de toutes ces technologies, il demeure qu'environ de la moitié de l'énergie globale produite par l'homme (centrales thermiques, nucléaires, industries, usines, voitures, etc.) est perdue sous forme de chaleur.

La thermoélectricité fait partie de ces nouvelles sources d'énergies renouvelables. L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie [1]. 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) [2-4].

La majorité des dispositifs thermoélectriques existants sont à base des matériaux capables de transformer un flux de chaleur directement en électricité ou inversement, mais chaque matériau présente des qualités optimales uniquement dans une gamme de température donnée. Les matériaux les plus efficaces sont à base de tellurure ; Pour des usages proches de la température ambiante (Bi₂Te₃ et Sb₂Te₃) [5], Aux températures intermédiaires (PbTe et SnTe) [6] ou bien à haute température comme les composés du système Ge-Si Ces matériaux fonctionnent sur une gamme de température de 800 K à 1300 K [7]. Ils sont principalement utilisés dans les générateurs thermoélectriques à radio-isotope.

Pour améliorer les performances thermoélectrique et diminuer l'interdépendance entre les propriétés électriques et de la conductivité thermique du réseau, deux stratégies de base sont largement utilisées. L'une consiste à améliorer le facteur de puissance électrique (PF) par l'adaptation la bande interdite électronique [8]. L'autre consiste à réduire la conductivité

thermique du réseau en introduisant des centres de diffusion de phonons à plusieurs dimensions, c'est-à-dire des défauts (substitution, interstitielle, lacune).

En effet, la famille des semi-Heusler a prouvé depuis de nombreuses années ses possibilités en matière de fabrication de composants optoélectroniques (diodes électroluminescentes, diodes laser et détecteurs -capteurs de gaz, cellules solaires-) et de dispositifs fonctionnant en environnements hostiles (hautes températures, hautes fréquences) très performants.

De très nombreux matériaux binaires, ternaires et quaternaires ont été étudiés ces quinze dernières années. Parmi ces matériaux nous retiendrons les oxydes métalliques, les semi Heusler et les matériaux à structure cristalline ouverte. D'autres familles suscitent également un intérêt comme par exemple les pentatellures, les intermétalliques à base de terre rares.

Les matériaux Semi-Heusler ont un intérêt particulier d'abord à cause de leurs propriétés magnétiques puis pour leurs propriétés thermoélectriques à haute température. En effet, quand elles contiennent 8 électrons de valence ce sont des semi-conducteurs souvent à large gap

L'objectif de notre travail porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectrique des semi-Heusler : LiSrN , LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi par la méthode de calcul (FP-LAPW) . A cet effet on a basé sur trois chapitres :

Le premier chapitre abordera les méthodes de calcul, notamment les approximations successives pour la résolution de l'équation de Schrödinger ainsi que les méthodes basées sur la DFT [9] et enfin une initiation sur le code Wien2k [10].

Dans le deuxième chapitre on va présenter quelques généralités sur les alliages semi-heusler ou on va s'intéresser à nos composés ternaires : LiSrN , LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi et leurs comportement en hautes températures ;

Dans le dernier chapitre, on va discuter les résultats qui concernent toutes les propriétés de nos matériaux semi-Heusler : LiSrN , LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi

Finalement, on terminera notre travail par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références

- [1] G.J. Snyder and E.S. Toberer, ‘‘Complex thermoelectric materials’’ *Nat. Mater.* 7 (2008) 105.
- [2] I. Vaskivskiy, J. Gospodaric, S. Brazovskii, D. Svetin, P. Sutar, E. Goreshnik, I.A. Mihailovic, T. Mertelj, and D. Mihailovic, ‘‘Controlling the metal-to-insulator relaxation of the metastable hidden quantum state in 1T-TaS₂’’ *Sci. Adv.* 1, e1500168 (2015).
- [3] W.G. Zeier, J. Schmitt, G. Hautier, U. Aydemir, Z.M. Gibbs, C. Felser, and G.J. Snyder, ‘‘Engineering half-Heusler thermoelectric materials using Zintl chemistry’’ *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16032.
- [4] C. Goupil, W. Seifert, K. Zabrocki, E. Müller, and G.J. Snyder, ‘‘Thermodynamics of Thermoelectric Phenomena and Applications’’ *Entropy* 13 (2011) 1481.
- [5] V. Rama, S. Edward, C. Thomas, O. Brooks, ‘‘Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit’’ *Nature*.413 (2001) 597.
- [6] L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun, M. S. Dresselhaus, ‘‘Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit’’ *Phys. Rev. B.* R10493 (1996) 53.
- [7] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen et Z. Ren. ‘‘Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys’’. *Nano Letters*, vol. 8 (2008) 4670-4674.
- [8] X. J. Tan, H. Z. Shao, J. He, G. Q. Liu, J. T. Xu, J. Jiang et H. C. Jiang, ‘‘Band engineering and improved thermoelectric performance in M-doped SnTe (M = Mg, Mn, Cd, and Hg)’’ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (2016), 7141.
- [9] West D.R.F. and Lloyd Thomas D., « The constitution of copper rich alloys of the copper-manganese-aluminum system », *Journal of Industrial Metals*, vol. 85, p. 97 (.1956)
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Techn. Universität, Vienna, (2001)..

Chapitre I : Revue sur les différentes méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger

CHAPITRE I : *Revue sur les différentes méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger*

I.1 Les bases de la physique théorique moderne:

Au début du XX^{ème} siècle, les lois de la mécanique classique ont atteint leurs limites quant à la description du comportement des particules microscopiques telles que les électrons, les noyaux ou les molécules, ce qui a donné naissance à l'ère de la mécanique quantique du fait que ses lois permettent de décrire les propriétés des particules microscopiques. Toutefois, il fallait mettre en place les formalismes mathématiques permettant de résoudre les équations de la mécanique quantique.

Dans ce premier chapitre, nous présentons les formalismes les plus utilisés :

- l'équation de Schrödinger et les approximations permettant de la résoudre
- la Théorie fonctionnelle de la densité « DFT » et les formalismes permettant le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation.
- Les méthodes de calcul des structures de bandes d'énergie.
- Code Wien2k.

I.2 Équation de Schrödinger

I.2.1 Origines de l'équation de Schrödinger : [01]

L'équation de Schrödinger, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, est l'équation fondamentale de la physique quantique, Elle décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non-relativiste et effectue ainsi le même rôle que la relation principale de la dynamique en mécanique classique.

En 1924, il a été prouvé par l'expérience que la lumière présente une dualité onde-corpuscule par Louis de Broglie qui proposa de généraliser cette dualité à l'ensemble des particules connues, quoique cette hypothèse eût pour conséquence paradoxale que les électrons devaient pouvoir produire des interférences exactement comme la lumière, ce qui a été vérifié ultérieurement par l'expérience de Davisson-Germer (expériences menées entre 1923-1927).

Par ressemblance avec le photon, Louis de Broglie a associé à chaque particule libre d'énergie E et de quantité de mouvement p une fréquence ν et une longueur d'onde λ de manière à avoir les équations mises en place par Einstein en 1905 pour expliquer l'effet photoélectrique :

$$\begin{cases} E = h\nu \\ p = \frac{h}{\lambda} \end{cases} \quad (\text{I.1})$$

L'équation de Schrödinger est une équation d'onde qui généralise l'approche de de Broglie ci-dessus présentée aux particules massives non-relativistes soumises à une force dérivant d'une énergie potentielle, dont l'énergie mécanique totale est classiquement

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (\text{I.2})$$

L'interprétation physique correcte de la fonction d'onde de Schrödinger a été donnée en 1926 par Max Born. Mais en raison du caractère probabiliste qu'elle a introduit, la mécanique ondulatoire de Schrödinger suscita originellement de la méfiance chez quelques physiciens de renom comme Albert Einstein, qui souligna par ses paroles «Dieu ne joue pas aux dés».

I.2.2 Formulation moderne

L'objet central de la théorie de Schrödinger, appelée aussi Mécanique Ondulatoire, est une fonction $\Psi(\vec{r}, t)$ à valeurs complexes, dite fonction d'onde. Cette fonction satisfait à l'équation :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.3})$$

Où :

- $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05457 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$.
- i désigne le nombre imaginaire des nombres complexes.
- \vec{r} le rayon-vecteur repérant la particule dans l'espace.
- $V(\vec{r})$ l'énergie potentielle de la particule au point r .
- $\vec{\nabla}$ le vecteur gradient dont les trois composantes sont : $(\partial \partial x, \partial \partial y, \partial \partial z)$.
- m la masse de la particule.

L'équation (I.3) ne se démontre pas, construite sur la base d'arguments heuristiques, largement inspirée de l'analogie remarquée dès 1828 par Hamilton entre Optique et Mécanique Classique. Dans la formulation hamiltonienne de la mécanique classique, il existe une équation dite de Hamilton-Jacobi.

$$H\left(\vec{q}, \frac{dS}{dq}, t\right) + \frac{\partial S}{\partial t} = K \quad (\text{I.4})$$

$$p = \frac{dS}{dq} \quad (\text{I.5})$$

D'un point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger apparaît comme un problème assez délicat, puisqu'elle possède à la fois les deux aspects parabolique et hyperbolique[02] ; ayant été proposée de façon inductive par Schrödinger, et s'est développée dans le but de décrire des particules situées dans des champs de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple). Sa validité se mesure par la confrontation entre les résultats théoriques qu'elle engendre et les observations expérimentales. Ses succès sont immenses, à ce jour, aucune expérience ne permet de mettre en doute cette théorie dont l'équation (I.1) est la pierre angulaire.

I.3 Résolution de l'équation de Schrödinger : [03]

I.3.1 Complexité de la résolution

La recherche des états propres de l'hamiltonien est généralement complexe. Même le cas, analytiquement soluble, de l'atome d'hydrogène ne l'est rigoureusement sous forme simple que si on néglige le couplage avec le champ électromagnétique qui va permettre le passage des états excités (solutions de l'équation de Schrödinger de l'atome) aux états stables. Certains modèles simples, quoique particulièrement non conformes à la réalité, peuvent être résolus analytiquement et s'avèrent particulièrement utiles :

- oscillateur harmonique (potentiel quadratique) ;
- particule libre (potentiel nul) ;
- particule se déplaçant sur un anneau ;
- particule dans un puits de potentiel rectangulaire ;
- particule dans un guide d'onde annulaire ;
- particule dans un potentiel à symétrie sphérique ;
- Particule dans un réseau unidimensionnel (potentiel périodique).

Dans les autres cas, il faut faire appel aux diverses approximations telles que la théorie des perturbations et l'analyse numérique.

L'énergie interne E peut être calculée par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{I.6})$$

Où :

- \hat{H} est l'opérateur Hamilton,
- E l'énergie du système,
- Ψ la fonction d'onde totale du système.

Pour un système composé de N atomes de coordonnées \vec{R}_α de charge Z , de masse M et de n électrons de coordonnées \vec{r}_i et de masse m , l'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_\alpha^N \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (\text{I.7})$$

Cet opérateur peut être décomposé en deux contributions p:

- Contribution Cinétique :

Énergie cinétique des électrons ($T_{\text{elec}} = -\frac{1}{2}\sum_i^n \nabla_i^2$),

Énergie cinétique des noyaux ($T_{\text{noy}} = \frac{1}{2}\sum_\alpha^N \nabla_\alpha^2$).

- Contribution Potentielle :
 - interaction attractive entre électrons et noyaux ($v_{e-N} = \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}}$) dites stabilisante,
 - interaction électrostatiques répulsives entre électrons ($v_{e-e} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$) et entre noyaux ($v_{N-N} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}$) dites déstabilisantes.

L'équation principale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un dispositif à plusieurs noyaux et plusieurs électrons est :

$$\left[-\frac{1}{2}\sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_\alpha^N \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \right] \Psi(\vec{x}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{I.8})$$

Où :

- $x = x(\vec{r}, \sigma)$ désignent l'ensemble des coordonnées orbitales et des spins des électrons,
- $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$ la fonction d'onde électrons-noyaux.

L'équation (I.8) permettant de calculer l'énergie interne du système, elle constitue un problème à $(N + n)$ corps, sa résolution n'est possible analytiquement que pour un système à deux corps et n'est réalisable numériquement que pour un nombre très limité de particules.

Cette équation est un postulat. Elle a été supposée correcte après que Davisson et Germer eurent confirmé expérimentalement l'hypothèse de Louis de Broglie.

Ci-dessous nous présentons quelques approximations permettant la résolution de ce problème, tout en définissant le déterminant de Slater et le principe variationnel, deux notions importantes.

I.3.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est basée sur le fait que la masse du noyau est nettement plus importante que celle des électrons (environ 1800 fois), ces derniers se déplacent beaucoup plus rapidement que les premiers. Ainsi la vitesse des noyaux peut être négligée devant celles des électrons[04]. ($m_p = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{Kg}$; $m_e = 9,31 \cdot 10^{-31} \text{Kg}$)

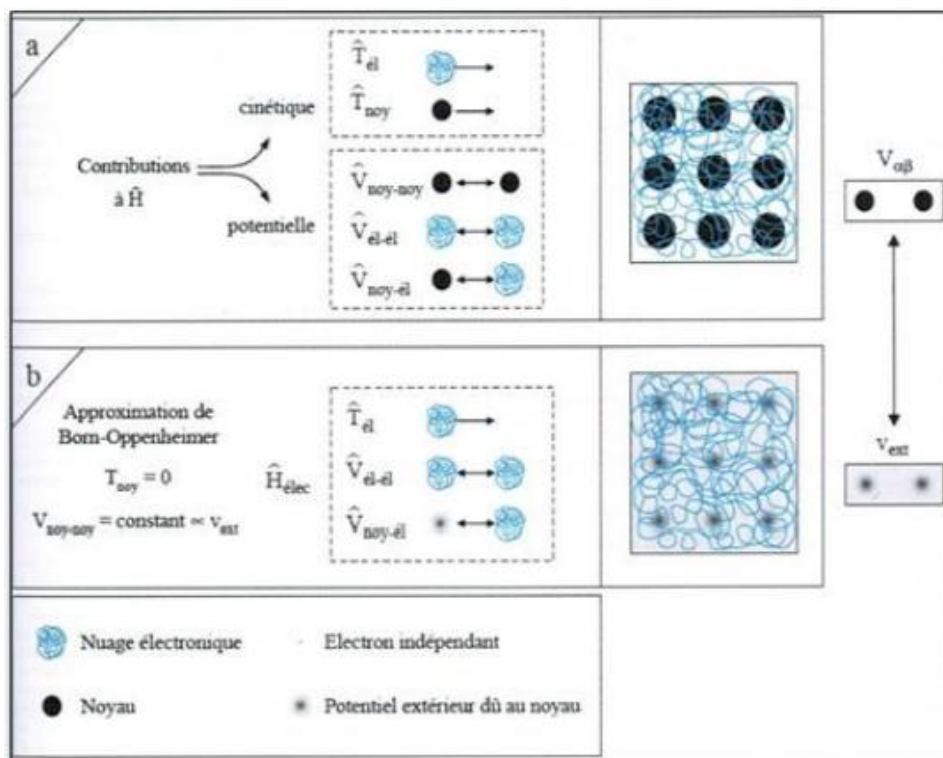


Figure I.1 : Passage d'un problème à $(n$ électrons + N noyaux) à celui à n électrons

La masse μ du mobile fictif est :

$$\mu = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p} = \frac{1}{m_e} \quad (\text{I.9})$$

L'énergie cinétique des noyaux est supposée nulle ($TN = 0$) et l'énergie potentielle (VN-N) devient une constante. L'équation de Schrödinger (I.8) se réduit à :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi_e = \hat{H}^{elec} \Psi_e = \varepsilon_e \Psi_e \quad (\text{I.10})$$

C'est une équation à n électrons ressentant un potentiel Ve-N des noyaux (extérieur).

Cette approximation permet de réduire le problème dans lequel il fallait résoudre l'équation de Schrödinger à N noyaux et n électrons à la résolution d'une équation à n électrons ressentant un potentiel des noyaux. Néanmoins sa taille demeure trop importante pour qu'elle puisse être résolue.

I.3.3 Approximations de Hartree : [05]

La méthode de résolution proposée par Douglas Hartree est à l'origine des méthodes récentes les plus utilisées, surtout en chimie du solide. En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation (II.10) devient :

$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] = \hat{H}^{elec} \quad (\text{I.11})$$

$$\left[\sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N U_{\alpha i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n U_{i,j} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.12})$$

\hat{H}^{elec} : L'hamiltonien électronique :

Cette équation ne peut être résolue sans être réduite à une équation à une seule particule.

L'objectif est donc de trouver un moyen de prendre en compte les interactions électron-électron et transformer le système d'électrons en interaction en un système à électrons indépendants. Pour cela on a supposé que les électrons n'interagissent pas entre eux $U_{i,j}=0$. L'équation (I.12) se décompose en un système à plusieurs équations, selon l'idée de Hartree ci-dessous.

a) L'idée de Hartree

L'électron dans un solide est soumis à l'action du champ créé par tous les autres électrons et tous les noyaux du solide. L'énergie d'interaction de toutes les paires des électrons du cristal est :

$$\Omega = \sum_i \Omega_i(r_i) = \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(r_i-r_j)} \quad (\text{I.13})$$

L'électron i influe sur le mouvement des autres électrons. Donc l'énergie $\Omega_i(r_i)$ de l'électron i dépend à la fois du mouvement de tous les autres électrons et de celui de l'électron i lui-même. Il résulte que le champ $\Omega_i(r_i)$, non seulement, détermine le mouvement de l'électron mais en est aussi fonction ; ce qui conduit à l'appeler champ self consistant.

Si on considère que la valeur de $\Omega_i(r_i)$ est connue l'équation (II.13) devient :

$$\sum_{i=1}^n \left[-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \sum_{\alpha=1}^N U_{i,\alpha} + \sum_j^n \Omega_{i,j} \right] \Psi_e = \left[\sum_i^n \hat{H}_i \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.14})$$

L'Hamiltonien correspondant à l'électron i est alors :

$$-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \sum_{\alpha=1}^m U_{i,\alpha} + \sum_j^n \Omega_{i,j} = \frac{\nabla_i^2}{2m} + U_i(r_i) + \Omega_i(r_i) = \hat{H}_i \quad (\text{I.15})$$

$\Omega_i(r_i)$ représente l'énergie potentielle de l'électron i soumis au champ produit par tous les autres électrons et $U_i(r_i)$ est son énergie potentielle dans le champ produit par tous les autres électrons.

Puisque l'Hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interaction des électrons, la fonction d'onde électronique s'écrit comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques de chaque électron et l'énergie du système est la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \varphi_i(r_i) \text{ avec } E_e = \sum_i E_i \Rightarrow \hat{H}_i \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (\text{I.16})$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique ne peut être exacte que pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique). Ainsi

l'introduction du champ self-consistant réduit le problème à n électrons à celui à un seul électron.

L'équation mono-électronique selon Hartree est définie comme suit :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} V(\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i) + \sum_{j \neq i} \int |\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_j \right] \varphi_i(\vec{r}_i) = E_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.17})$$

- $e|\varphi_j(\vec{r}_j)|^2$: représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j situé en un point de coordonnées r_j .
- $e|\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 d\vec{r}_j$: représente l'élément la charge électrique qui détermine le potentiel au point r_j .

En intégrant sur toutes les coordonnées de l'électron j, on obtient l'énergie d'interaction de l'électron i avec l'électron j. Ainsi, il y a n équations intégral-différentielles à résoudre simultanément selon les étapes suivantes :

- Estimation des orbitales initiales.
- Construction de tous les opérateurs Hamiltoniens.
- Trouver les solutions des équations pseudo-Schrödinger pour des particules indépendantes.
- Construire les opérateurs de Hartree, avec ce nouvel ensemble d'orbitales.
- Continuer les itérations jusqu'à atteindre la convergence du système.

b) Limite de l'approximation de Hartree

Le principal défaut de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli [06] donc la fonction d'onde n'est pas antisymétrique ; et l'échange n'est pas pris en considération.

I.3.4 Approximations de Hartree-Fock : [07]

Formulation

Cette approximation introduit les effets quantiques désignés sous le nom d'échange alors la fonction d'onde Ψ s'écrit comme un déterminant de Slater [08]:

$$\Psi_{1,n}(X_1, \dots, X_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left| \begin{pmatrix} \Phi_1(X_1) & \dots & \Phi_1(X_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_n(X_1) & \dots & \Phi_n(X_n) \end{pmatrix} \right| \quad (\text{I.18})$$

Cette façon d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons à partir des fonctions d'onde mono-électroniques satisfait le principe d'exclusion de Pauli car Ψ est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

L'équation (I-17) est, dans ce cas, remplacée par un système d'équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} V(\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i) \right] \varphi_i(\vec{r}_i) + \left[\sum_{j \neq i} \int |\varphi_j^*(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \varphi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] \varphi_i(\vec{r}_i) - \left[\sum_{j \neq i} \int |\varphi_j^*(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \varphi_i(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] \varphi_j(\vec{r}_i) = E_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.19})$$

Où :

- $\left[\sum_{j \neq i} \int |\varphi_j^*(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \varphi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right]$ est l'Opérateur de Coulomb.
- $\left[\sum_{j \neq i} \int |\varphi_j^*(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \varphi_i(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right]$ est l'Opérateur d'échange.

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant un terme d'échange.

Chaque électron a tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système.

La répulsion coulombienne explique la formation du trou de coulomb et la répulsion de Pauli entre particules de spins parallèles est à l'origine de la formation du trou de Fermi. Rappelons que les interactions électrons-électrons sont décrites, dans ce modèle, comme étant les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons. Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés et qui les tient à distance l'un de l'autre.

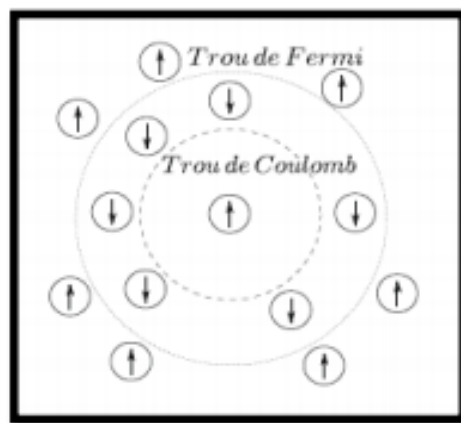


Figure I.2 : Représentation schématique du trou de Coulomb (cercle interne) et du trou de Fermi (Cercle externe) au voisinage d'un électron.

La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de l'équation (I-18) représente l'énergie d'échange et de corrélation. Un traitement "post Hartree-Fock" a permis de combler le manque de corrélation en raffinant le modèle par une combinaison linéaire de déterminants de Slater pour décrire la fonction d'onde poly-électronique. La méthode de Hartree-Fock devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre d'électrons augmente.

a) Méthode avec contrainte de spin (RHF)

Dans un système à couches électroniques complètes (closed shell), chaque électron est soumis à la répulsion d'un ensemble de paires d'électrons, plus l'électron de spin opposé occupant la même orbitale moléculaire (OM). Donc, les électrons ont tous le même environnement électronique et ont le même coefficient.

b) Méthode sans contrainte de spin (UHF)

Dans un système à couches électroniques incomplètes (open shell), les électrons ne sont pas soumis à la même répulsion, car ils ne voient pas le même nombre d'électrons de chaque spin. Donc, il est possible d'optimiser indépendamment leurs coefficients orbitales, l'énergie s'en trouve améliorée.

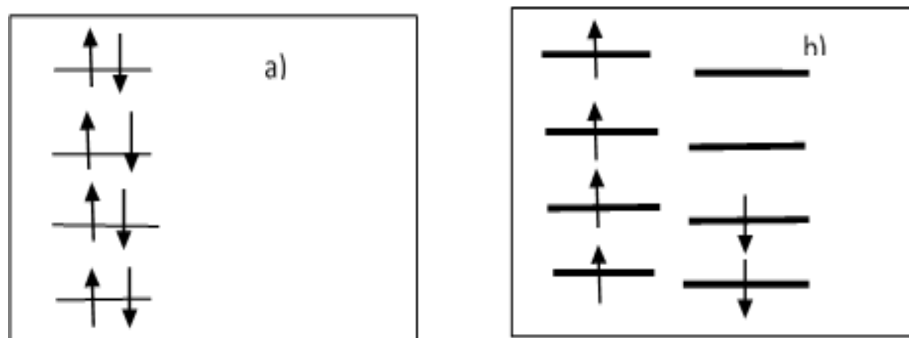


Figure I.3 : Représentation des méthodes a) RHF ; b) RHF

I.4 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

I.4.1 Définition [09,10]

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT est reconnue comme une méthode alternative utilisée dans les calculs quantiques autant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique et elle a acquis sa notoriété chez les chimistes depuis les années 1980 avec l'approximation de la densité locale, puis elle a connu un franc succès avec l'arrivée des fonctionnelles hybrides dans les années 1990.

En 1998, on décerna le prix Nobel de chimie à Walter Kohn pour son travail sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, environ quarante ans après l'énoncée de son premier théorème [11,12].

Aujourd'hui, la DFT a fait ses preuves, elle est connue par tout physicien théoricien et on retrouve cette méthode dans un grand nombre de publications scientifiques. On utilise la DFT pour optimiser les géométries des molécules, pour étudier la réactivité, pour déterminer les constantes spectroscopiques, et pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques. De plus cette méthode, permettant initialement de déterminer uniquement la structure électronique de l'état fondamental, s'étend maintenant aux états excités avec la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps.

Cependant, il n'existe pas de fonctionnelle dite « universelle » et il est préférable de connaître le problème afin d'utiliser le potentiel adéquat.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé en 1927 par Llewellyn Thomas [13] et Enrico Fermi [14], néanmoins il a fallu attendre 1964 et les contributions de Pierre

Hohenberg et Walter Kohn[15] et Lu Sham[16] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

I.4.2 Cadre de la DFT [17]

Dans la DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions :

- l'énergie cinétique,
- l'énergie de coulomb due aux interactions électroniques entre toutes les particules chargées du système,
- le terme d'échange et corrélation dû aux interactions entre plusieurs électrons.

Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation reste inconnue.

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique et peut être utilisée comme variable fondamentale pour calculer toutes les autres propriétés d'un système.

I.4.3 Principe de la DFT [17]

La DFT consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme grandeur de base pour les calculs. Sachant que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du dispositif), la densité électronique est fonction de trois variables uniquement ; il s'agit par conséquent d'une fonction plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps ou, à la rigueur, bicorps si on considère les problèmes de spin.

I.4.4 La méthode de Thomas-Fermi [13,14]

Afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome cette méthode « de Thomas-Fermi » repose sur un modèle statistique. La base mathématique utilisée est de postuler que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque unité de volume. Pour chaque élément de coordonnées

de l'espace volumique d^3r il est envisageable de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au mouvement de Fermi, $(\frac{4}{3})\pi p_f^3(r)$ (p est la quantité de mouvement).

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r) \quad (\text{I.20})$$

La résolution de cette équation pour p_f et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}(n) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r \quad (\text{I.21})$$

De cette manière, il leur a été envisageable de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec les expressions classiques des interactions noyau-électron et électron-électron qui peuvent elles aussi être exprimées en termes de densité électronique.

$$E_{TF}(n) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r + \int V_{ext}(r) n(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n'(r)}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I.22})$$

Bien que cela soit une importante première étape, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, pas seulement parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais également parce que cette méthode ne tient pas compte ni de l'énergie d'échange d'un atome, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle d'échange énergétique fut ajoutée par Paul Dirac en 1930 [18] (méthode de Thomas-Fermi-Dirac).

Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste assez imprécise pour la majorité des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut cependant être perfectionnée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl Von Weizsäcker qui prend en compte le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique [19] :

$$T_w(n) = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m} \int \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)} d^3r + \int V_{ext}(r) n(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n'(r)}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I.23})$$

Cette méthode a été surtout utilisée pour les équations d'états des éléments chimiques [20] mais sa portée ne peut être guère plus étendue.

Edward Teller a en effet montré en 1962 que cette théorie était incapable de décrire la liaison moléculaire [21].

I.4.5 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn [15]

a) Le premier théorème de Hohenberg et Kohn

Ce théorème est considéré comme théorème de base de la DFT.

- **Énoncé du théorème** : Pour un système à n électrons, le potentiel extérieur $V_{ext}(r, t)$ fixe complètement l'Hamiltonien H^{elec} . Connaître le nombre d'électron n du système ainsi que le potentiel externe $V_{ext}(r, t)$ déterminent de façon unique l'hamiltonien et donc pouvoir accéder à l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental.

En conséquence, il y a deux façons d'envisager un système atomique :

- A travers les noyaux via le potentiel extérieur.
- A travers son nuage électronique via la densité électronique.

Aussi, la densité électronique $\rho(r)$ détermine de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

En séparant les parties dépendantes du système (n, V_{ext}) de celle qui ne le sont pas, on obtient :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{noy-e}[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int [\rho(r)] V_{ext}[\rho(r)] dr \quad (I.24)$$

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (I.25)$$

Les termes dépendants du système sont regroupés au sein d'une fonctionnelle dite Fonctionnelle de Hohenberg-Kohn ($F_{HK}[\rho(r)]$). Elle est universelle car elle ne contient aucune information sur les noyaux.

Ce théorème donne une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $V_{ext}(r, t)$ est déterminé à une constante près par la densité électronique $\rho(r)$.

$$\rho \Rightarrow \{n, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \text{ et d'autres propriétés}$$

L'énergie totale du système est donc fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$.

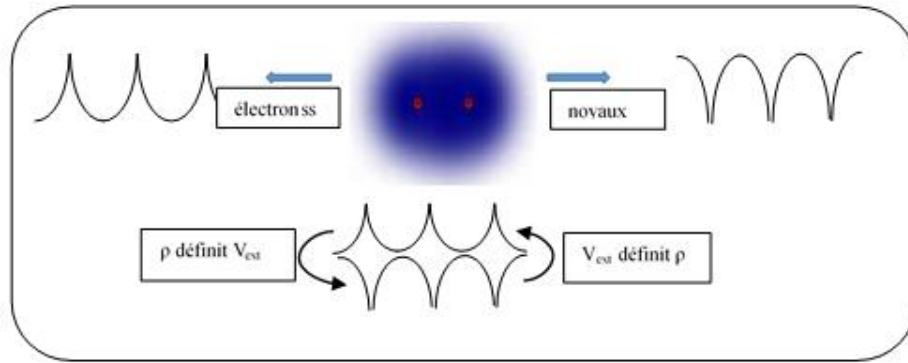


Figure I.4 : Illustration du premier théorème de Hohenberg et Kohn

b) Le second théorème de Hohenberg et Kohn (principe variationnel)

L'obtention de la densité $\rho_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien (I.20) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système et ainsi obtenir toutes les propriétés du système. Ceci grâce à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$\rho_{test}(r) \geq 0 \quad \text{et} \quad \int \rho_{test}(r) dr = n(r) \quad (\text{I.26})$$

Ce théorème n'est autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité ; d'après le premier théorème une densité d'essai définit son propre hamiltonien et sa propre fonction d'onde d'essai, il est clair qu'il y a une correspondance entre le premier principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | \hat{H} | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] = \langle \Psi_{fond} | \hat{H} | \Psi_{fond} \rangle \quad (\text{I.27})$$

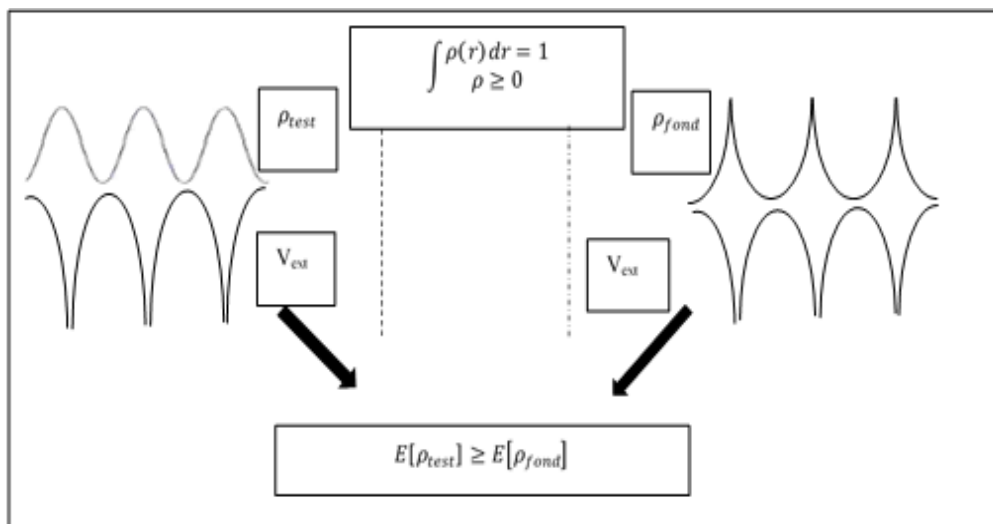


Figure I.5 : Illustration du second théorème de Hohenberg et Kohn

I.4.6 Equations de Kohn et Sham [16]

Kohn et Sham ont introduit la notion du système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\mathbf{r})$ que le système d'électron en interaction.

L'énergie cinétique (T_e) et l'énergie potentielle (V_{e-e}) des n électrons sont scindées en deux parties nommées « classique » et « non classique ».

- La première partie dite « classique » comporte (T_e^{ind}) qui provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique (V_{e-e}^{cla}) qui est l'énergie de Hartree.
- La deuxième partie contient les énergies cinétique et potentielle « non classique », regroupées dans une quantité appelée « énergie d'échange et de corrélation E_{xc} »

$$E_{xc} = (T_e - T_e^{ind}) + (V_{e-e} - V_{e-e}^{cla}) = T_e^{dep} + V_{e-e}^{ncl} \quad (\text{I.28})$$

Kohn et Sham, à travers cette approche, ont transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit E_{xc} et ont réécrit le problème sous forme de trois équations :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow V^{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.29})$$

- La deuxième utilise ce potentiel dans les n équations de Schrödinger mono-électroniques pour obtenir les fonctions d'onde φ_i :

$$V^{eff}[\rho(\mathbf{r})] : \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{eff}[\rho(\mathbf{r})] \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.30})$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des n fonctions d'onde mono-électroniques φ_i :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.31})$$

Ces trois équations sont interdépendantes et doivent être résolues d'une manière auto-cohérente, car le potentiel V_{eff} qui permet de calculer la densité dépend lui-même de la densité.

Il est à souligner que les fonctions d'ondes φ_i ne sont pas les fonctions d'onde des électrons, mais des objets mathématiques sans lien direct avec la physique. Seule la densité calculée à partir de ces fonctions se rapproche de la vraie densité électronique.

I.5 Traitement de l'échange et de corrélation

La partie d'échange nous informe sur le gain en énergie coulombienne due au respect du principe d'exclusion de Pauli, tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons de même spin sont séparés.

La qualité de la théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur la précision de la description du potentiel d'échange-corrélation. Historiquement, c'est l'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation en anglais) qui apporte les premiers résultats concluants.

Dans le but d'accroître la description du potentiel, de nouvelles fonctionnelles sont apparues qui, en plus de la densité locale, incorporent le gradient de la densité considérée. Ce sont les fonctionnelles GGA (Gradient Generalized Approximation).

I.5.1 Approximation de la densité locale (LDA) [22]

La première approximation qui a été proposée en 1965 par Kohn et Sham est celle de la densité locale (LDA).

Postulat de la LDA : Considérer le système comme équivalent à un gaz d'électrons homogène ayant la même densité électronique $\rho(r)$. L'énergie d'échange et de corrélation est obtenue en divisant le système en volumes infinitésimaux.

Pour un gaz homogène la densité est égale à n/V , le nombre de particules sur le volume qui est une constante. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule de la forme suivante :

La LDA consiste à considérer $E_{xc}[\rho(r)]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(r)$.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_{homogène}[\rho(r)] \quad (I.32)$$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] d^3r \quad (I.33)$$

- $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante est égale à sa valeur en r .

Cet approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes ; il nous faut de présenter une forme algébrique à xc E qui permettant de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons.

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue, l'approximation LDA est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$ indique l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $[\rho(r)]$ de plus elle être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (I.34)$$

Où :

- $\varepsilon_x(\rho(r))$: Fonctionnelle d'échange.
- $\varepsilon_c(\rho(r))$: Fonctionnelle de corrélation.

Le terme d'échange, communément appelé échange de Dirac (symbolisé par s fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\varepsilon_x^s(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (I.35)$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho(r))$ ne peut pas être exprimée exacte. Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par D. Ceperley et B.J. Alder[23] ; et par Hedin-lindqvist (1972) [24]. D'autres travaux de J.P Perdrew et [25,26] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

I.5.2 Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

Kohn et Sham ont utilisé LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA est alors étendue à LSDA. Pour

tenir en compte l'énergie d'échange et corrélation, il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin : haut et bas à savoir ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} qui désignent respectivement les densités d'électrons associés aux états de spin up et spin down. L'équation (I.45) se met sous cette forme [27]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.36)$$

Où :

- $\rho(\vec{r}) = [\rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$.
- $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

En général, les approximations LDA et LSDA donnent des bons résultats pour décrire les propriétés structurales, c'est-à-dire qu'elle permet de déterminer les variations d'énergie avec la structure cristalline bien qu'elles surestiment l'énergie de cohésion, et le paramètre de maille pour la majorité des solides et donnent de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le module de compressibilité isotrope. Ce modèle reste insuffisant dans les systèmes non homogènes.

I.5.3 Approximation du gradient généralisé (GGA) [28,29].

Afin de parvenir à combler les insuffisances citées ci-dessus pour la LDA et la LSDA et améliorer leurs résultats, une nouvelle correction a été introduite par l'ajout du gradient de la densité, c'est l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).

En gardant la même expression de la LDA, cette approximation revient à considérer le terme d'échange et de corrélation ε_{xc} non plus comme une fonction uniquement de la densité mais dépend également de l'amplitude de son gradient, donc elle dépend de la densité dans les volumes voisins afin de représenter les régions où les fluctuations sont importantes, de manière plus générale comme une fonction de la densité et de sa variation locale. L'énergie s'écrit donc :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho) d^3r \quad (I.37)$$

Une telle approximation est a priori plus efficace pour des systèmes dans lesquels la densité électronique varie fortement.

Plusieurs calculs ont été effectués avec succès sur une variété de matériaux et pour plusieurs paramétrisations [Perdew et Wang (1992), Perdew, Burke, et Ernzerhof (1996)].

I.5.4 Approximation de Ceperly et Alder [23]

Dans cette approche, l'énergie d'échange $\varepsilon_X(\rho)$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\begin{cases} \varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \\ V_x = \frac{1}{4\pi} = (3\pi^2 \rho)^{1/3} \end{cases} \quad (\text{I.38})$$

et l'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ est paramétrées par Perdew et Zunger par un calcul de Monte Carlo:

$$V_c = \begin{cases} 0.031 \ln(r_s - 0.0583 + 0.0013(r_s) - 0.0084r_s r_s < 1 \\ -0.1423 \frac{1+1.2284\sqrt{r_s}+0.4445r_s}{(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.03334)^2} r_s \geq 1 \end{cases} \quad (\text{I.39})$$

Où : $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$ est le paramètre de séparation inter-électronique exprimé en unité atomique (1bohr=0.529177 Å°).

Pour l'énergie $\varepsilon_c(\rho)$, la condition qui doit être vérifiée est: $\left(\frac{4\pi}{3} \rho \right) r_s = 1$.

I.5.5 Solution des équations de Kohn-Sham (Cycle autocohérent)

Afin de déterminer la densité de charge du système le cycle autocohérent suit les étapes suivantes :

1. Générer la densité de charge cristalline par la superposition des densités atomiques (ρ^{at}) :

$$\rho^{in} = \rho^{cristal} = \sum_{at} \rho^{at} \quad (\text{I.40})$$

2. La densité d'entrée ρ^{in} est utilisée dans l'équation de Poisson pour générer le
3. potentiel coulombien correspondant (V_c) : $\nabla^2 V_c = 4\pi\rho(r)$ (I.41)
4. Ce potentiel correspond à la somme du potentiel de Hartree (classique Ve-e) et le potentiel nucléaire (V_{noy-e}).
5. Le potentiel effectif est la somme de ce potentiel et le terme d'échange et de corrélation V_{xc} .

6. Le potentiel effectif et la densité de charge sont utilisés pour construire l'hamiltonien.
7. Résolution des équations de Kohn et Sham monoélectroniques pour obtenir ϵ_i et ϕ_i .
8. Une nouvelle densité électronique est déterminée (ρ_{in+1}) par la somme des modules de leur carré sur tous les états occupés.
9. Cette densité électronique est mélangée à la densité (ρ_{in}) et réintroduite dans le cycle. Ainsi de suite jusqu'à obtention d'une densité auto-cohérente.

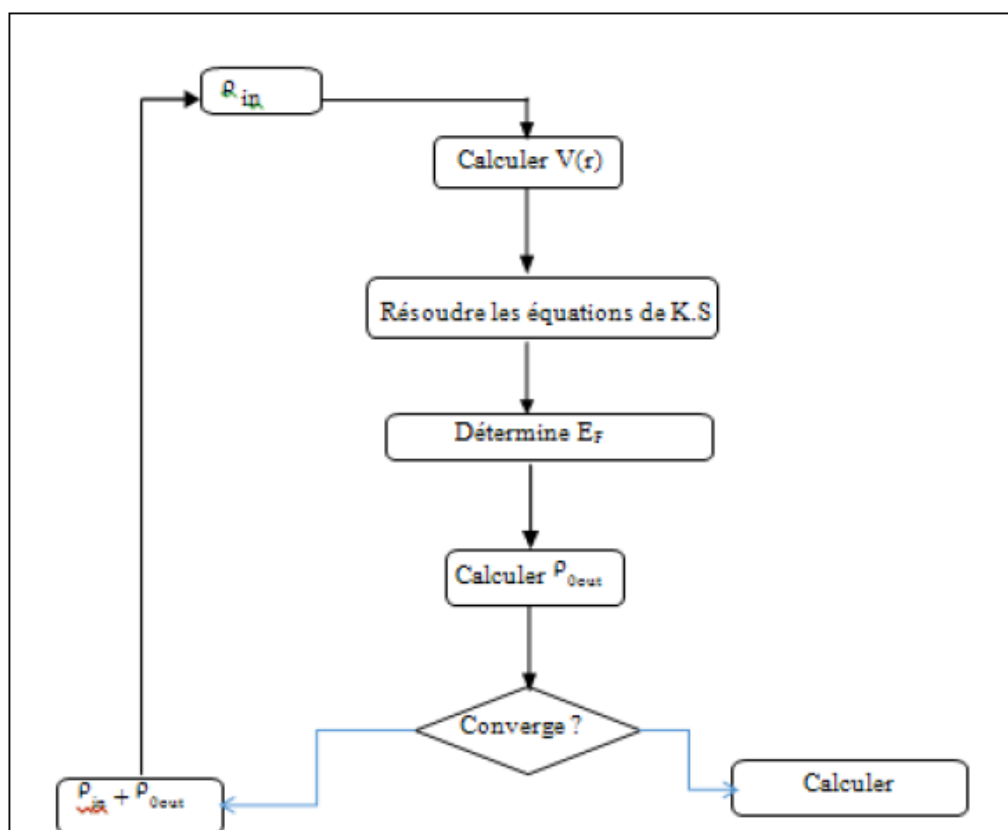


Figure I.6 : Cycle auto-cohérent de la DFT.

Le critère de convergence peut être la densité électronique comme peut être l'énergie totale d'un système et les itérations continuent jusqu'à ce que le champ ressenti par un électron (le champ créé par les autres électrons) reste stationnaire.

I.5.6 Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique la raison pour laquelle la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs

DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organo-métalliques, métaux de transition ...) pour diverses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...).

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire fournissent une description des états excités [30].

Pour des systèmes plus particuliers qui ne peuvent pas être décrits de manière adéquate par une seule fonction d'onde électronique (par exemple une seule structure de Lewis) utilisant des fonctions d'onde multi-configurationnelles (MC), ou multi-référentielles (MR) et les systèmes fortement corrélés étant les systèmes pour lesquels une approximation de champ moyen, telle que la DFT, ne donne pas de bons résultats.

I.6 Méthodes de calculs des structures de bandes

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes et sont classées en trois principaux types (nécessitant des résultats expérimentaux ou des données fondamentales) :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes des premiers principes, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

1. Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [31], utilisables, pour les bandes d des métaux de transition.
2. Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [32] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
3. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW)[33]. La méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [34] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises [35,36]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

I.6.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) : [33,35]

Présentation de la méthode

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale.

En 1937, Slater exposa la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans laquelle, il supposa qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé. Certainement, ils varient fortement, mais ils sont presque sphériques, alors que les électrons qui sont loin du noyau sont considérés comme libres, alors leur comportement peut être représenté par des ondes planes. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin ».

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux régions :

- Des sphères « Muffin-Tin » (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons $R\alpha$.
- Une région interstitielle « restante ».

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon $R\alpha$. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée figure I.7 :

- Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT,
- Ondes planes dans la région interstitielle.

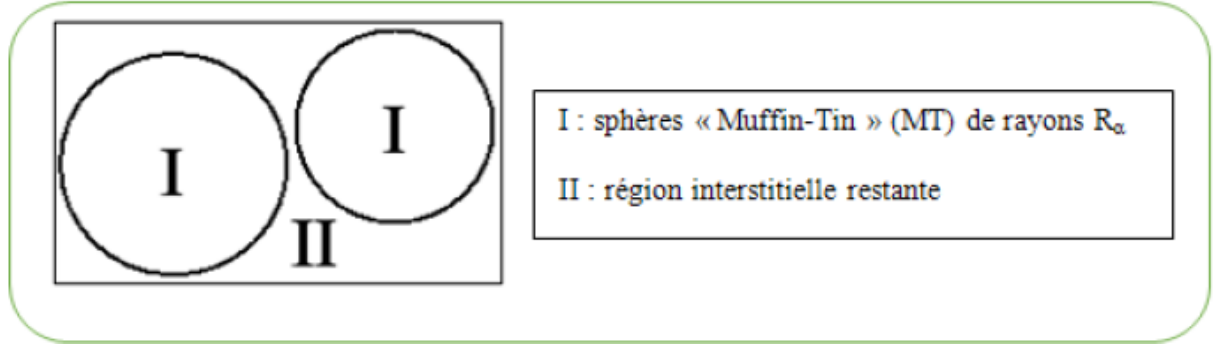


Figure I.7 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT).

Dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

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

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi_s(r) = \sum_{l,m} A_l U_l^\alpha(r) Y_{l,m}(r) (r < R_\alpha) & r \in I \\ \varphi_I(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{-i(\vec{G} + \vec{k})\vec{r}} (r > R_\alpha) & r \in II \end{cases} \quad (\text{I.42})$$

Où :

- R_α : rayons des sphères Muffin,
- Ω : volume de la cellule,
- A_{lm} : coefficients du développement en harmonique sphérique de $Y_{l,m}$,
- C_G : coefficients du développement en ondes planes,
- $\varphi(r)$: fonction d'onde.
- $U_l^\alpha(r)$: fonction radiale.
- \vec{K} : vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin(ZIB),
- \vec{G} : vecteur de réseau réciproque,
- r : positions à l'intérieur des sphères α et β .

La fonction $U_l^\alpha(r)$ est une solution de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E_l \right] r U_l^\alpha(r) = 0 \quad (\text{I.43})$$

Où :

- $V(r)$: la composante sphérique du potentiel Muffin-Tin,
- E_l : l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales contenues dans l'équation (I.55) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphères [35] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{dr^2U_1}{dr^2} - U_1 \frac{dr^2U_2}{dr^2} \quad (\text{I.44})$$

Où ; U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater justifia le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant,
- les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les ondes planes doivent être développées en harmoniques sphériques et exprimer les coefficients Almen fonction de C_g et l'origine est prise au centre de la sphère.

Les coefficients $A_{l,m}^{\alpha, \vec{k}, \vec{K}}$ sont donnés par :

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|\vec{G} + \vec{K}| R_\alpha) Y_{l,m}^*(K + G) \quad (\text{I.45})$$

Où : J_l sont les fonctions sphérique de Bessel, 4π provient de la surface des sphères

Muffin-Tin.

Les fonctions étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice k . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues

par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

I.6.2 Limites et avantage de la méthode APW :

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.43). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen [36] et Koelling [37]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

I.6.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [36]

a) Présentation de la méthode LAPW :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) développée par Anderson, est une amélioration de la méthode APW, élaborée par Slater.

Dans cette méthode les fonctions de base sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont les mêmes que dans la méthode APW (I.55) et la fonction $U_l(r)$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E_l \right] r \dot{U}_l(r) = 0 \quad (\text{I.46})$$

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base de cette la méthode :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum [A_{l,m} U_l(r) + B_{l,m} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.47})$$

Où ; les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Ces derniers sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin ».

Les fonctions LAPW sont des ondes planes utilisées uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW mais à l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW.

En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l (série de Taylor).

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{I.48})$$

Où :

- $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.
- $\dot{U}_l(E_l, r) = \frac{\partial U_l(r)}{\partial E}$

En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro, par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler de [38] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée.

b) Limites de la méthode LAPW.

Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus élevé que dans la méthode standard. Singh [39,40] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Les fonctions U_l et $\tilde{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW. Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier EI. La solution idéale dans de tels cas, est d'utiliser un développement en orbitales locales (figure I.8).

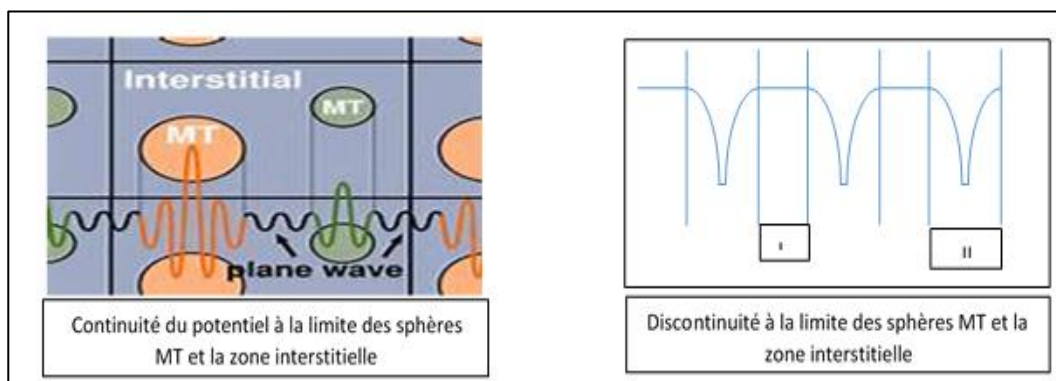


Figure I.8 : Continuité et Discontinuité à la limite des sphères MT et la zone interstitielle

c) Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

On peut les résumer en quelques points :

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

I.6.4 Développement en orbitales locales :

a) *Problématique :*

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [41,42] et les métaux de transition [42]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

b) *La méthode LAPW+LO :*

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de cette base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres d'énergie, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base donc le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [39,40] a défini ces orbitales, notées « LO », sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions.

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_{lm}(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.49})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné. Dans la cellule unitaire, tous les atomes sont considérés et non seulement les atomes inéquivalents. Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base pour les bandes de conduction.

Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à d'autres catégories de composés.

c) *La méthode APW+lo :*

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base, cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante. De ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent des limitations importantes.

Sjösted, Nordström et Singh [43] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme la méthode LAPW+LO) et ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans la méthode APW.

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

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivant :

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.50)$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.51)$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW.

d) La méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [33] qui combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement du potentiel complet et de même pour la densité de charge, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles (voir figure I.9). Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Donc, cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r \in II \\ \sum_{l,m} V_{l,m}(r) Y_m^l(\Omega') & r \in I \end{cases} \quad (I.52)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r \in II \\ \sum_{l,m} \rho_{l,m}(r) Y_m^l(\Omega') & r \in I \end{cases} \quad (I.53)$$

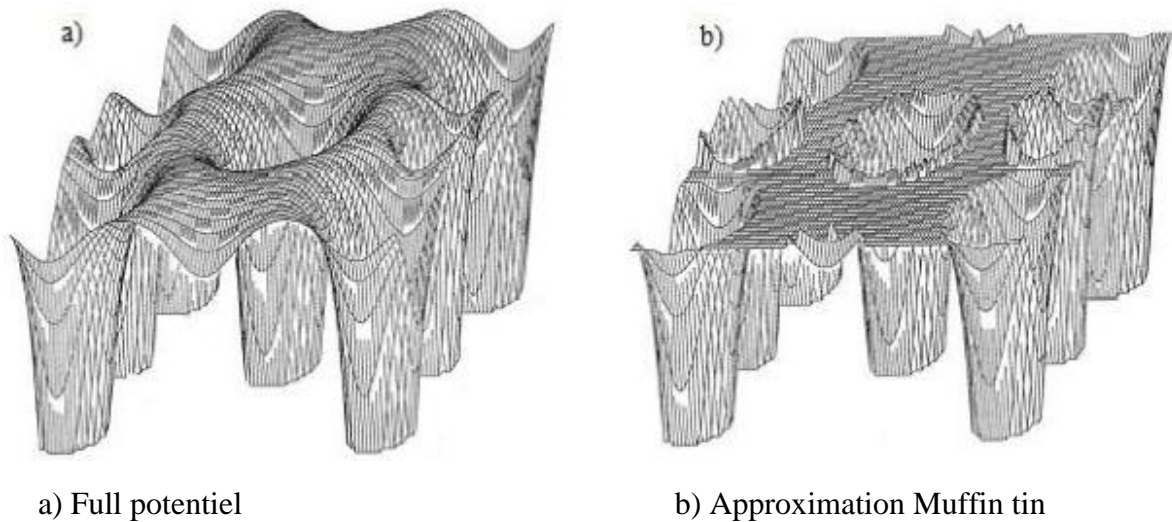


Figure I.9 : Illustration du potentiel

I.7 Code de calcul Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (figure I.10) qui sont liés par C. Shell Script :

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

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

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

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

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

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

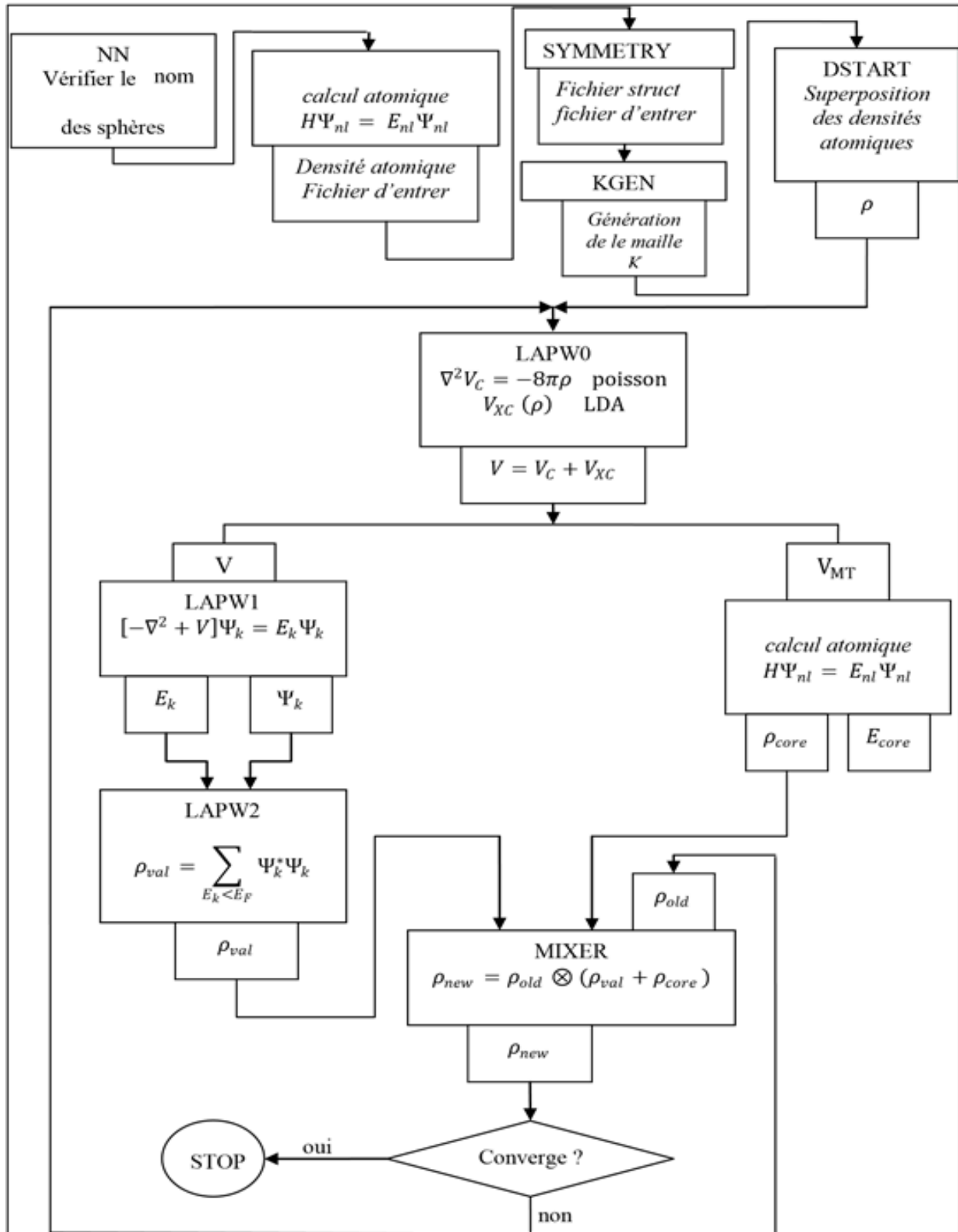


Figure I.10 : Structure du code Wien2k.

- [01] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049, (1926).
- [02] T. Cazenave, Proc. Royal. Soc. Edinburgh. Sect. A. 84, 327, (1979).
- [03] E. Schrödinger, «Mémoires sur la mécanique ondulatoire», Félix-Alcan, Paris, (1933).
- [04] M. Born, R. Oppenheimer, Annalen der Physik. 389, 457, (1927).
- [05] D. R. Hartree, Proc. Cambridge. Phil. Soc. 24, 89, (1928).
- [06] J. Eisert, Physics. 6, 8,(2013).
- [07] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 and 62, 795, (1930).
- [08] Slater, J. C. Phys. Rev. 34, 1293, (1929).
- [09] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, «Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem», Springer-Verlag, Berlin,(1990).
- [10] R. G. Parr, W. Yang, Int. J. Quantum. Chemistry. 47, 101, (1993).
- [11] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71, 12531266, (1999).
- [12] The Nobel Foundation, «The Nobel Prize of Chemistry 1998», (1998).
- [13] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc. 26, 376, (1930).
- [14] E. Fermi, Z. Phys. 48, 7, (1928).
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, 864, (1964).
- [16] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133, (1965).
- [17] R. G. Parr, W. Yang, «Density-Functional Theory of Atoms and Molecules», Oxford University Press, (1989).
- [18] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26, 376, (1930).
- [19] C. F. von Weizsacker, Z. Phys. 96, 431, (1935).
- [20] R. P. Feynman, N. Metropolis, E. Teller, Phys. Rev. 75, 1561, (1949).
- [21] E. Teller, Rev. Mod. Phys. 34, 627, (1962).
- [22] N. M. Harrison, [Computational Materials Science](#), 45, (2003).
- [23] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Review Letters. 45, 566, (1980).
- [24] L. Hedin, B. I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1980).
- [25] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys.Review. B. 23, 5048, (1981).
- [26] J. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jacjkon, M.R. Perderson, D.J. Sigh,F.Olhais, Phys. Rev. B46, 6671, (1992).
- [27] S.H.Vosko.L.Wilk,M.Nussair,Can.J.Phys.58, 1200, (1980).
- [28] J. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Letter. 77, 3865 (1992).

- [29] J.P. Perdew, Elec.Struct. Solids. 17, 11, (1991).
- [30] M.A.L. Marques, E.K.U. Gross, Annu. Rev. Phys. Chem. 55, 427, (2004).
- [31] F. J. Garcia-Vidal, J. Merino, R. Pérez, R. Rincon, J. Ortega, F. Flores, Phys. Rev. B. 50, 10537, (1994).
- [32] O. Woodruff, Solid. State. Physics. 4, 367, (1957).
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, «Wien2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties», 2th Edition, Vienna University of Technology, Vienna, (2001).
- [34] J. Koringa, Physica. 13, 392, (1947).
- [35] T.L. Loucks, Nuclear Physics. A. 105, 705, (1967).
- [36] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060, (1975).
- [37] D.D. Koelling, G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041, (1975).
- [38] T. Takeda, J. Kubler, J. Phys. F 5, 66,1 (1979).
- [39] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388, (1991)
- [40] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451, (1991).
- [41] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858, (1990).
- [42] D. J. Singh, H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441, (1991).
- [43] E. Sjösted, L. Nordström, D. J. Singh, Solid State Commun. 114,15 (2000).

**Chapitre II : Thermoélectricité et
Généralités sur les Matériaux
Half-Heusler**

CHAPITRE II : *Thermoélectricité et Généralités sur les Matériaux Half-Heusler*

II.1 La Thermoélectricité

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); Ainsi l'énergie thermique peut être transformée en énergie électrique et réciproquement.

II.1.1 Les effets thermoélectriques

II.1.1.1 Effet Seebeck

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. Il attribua le phénomène à l'apparition d'un champ magnétique et crut ainsi trouver une explication au champ magnétique terrestre [1]. Plus tard, on expliquera le phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température (Figure II. 1). Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité.

L'utilisation la plus connue de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple.

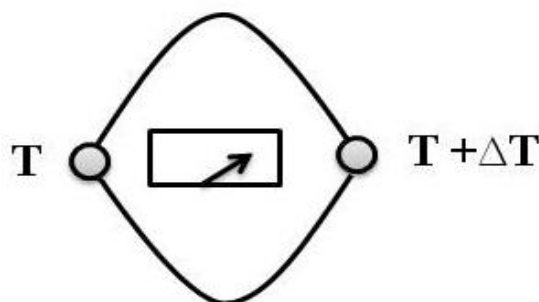


Figure II.1 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck

II.1.1.2 Effet Peltier

En 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique: une différence de température apparait aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique.

II.1.1.3 Effet Thomson

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

II.1.2 Coefficients thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres:

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

Des bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés et par ailleurs une conductivité thermique faible. Ils présentent l'avantage d'être peu encombrant et peu coûteux. Cependant, leur faible rendement énergétique constitue un inconvénient majeur. Les métaux simples, sont de mauvais thermoélectriques et la mise au point de matériaux thermoélectriques suffisamment performants pour envisager des applications est récente, et fait appel à des composés assez complexes. Les meilleurs comportements thermoélectriques sont obtenus avec des matériaux peu conducteurs mais non isolants électriquement, et très mauvais conducteurs de la chaleur. Ce sont essentiellement des matériaux semi-conducteurs.

Un gradient de température (dT) appliqué aux extrémités d'un barreau conducteur (Figure I. 2) engendre spontanément une différence de potentiel (dV) proportionnelle à la différence de température. La constante de proportionnalité S constitue le coefficient Seebeck:

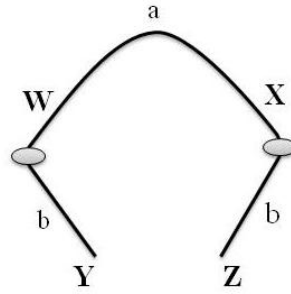


Figure II.2 : Schéma descriptif de l'effet Seebeck

$$S_{ab} = \frac{dV}{dT} \quad (\text{II.1})$$

Dans le cas de l'effet Peltier, la quantité de chaleur absorbée (Q) ou générée est proportionnelle au courant électrique (I). La constante de proportionnalité Π est le coefficient Peltier:

$$\pi = \frac{Q}{I} \quad (\text{II.2})$$

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

$$\frac{dQ}{dX} = \tau \cdot I \frac{dT}{dX} \quad (\text{II.3})$$

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

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad (\text{II.4})$$

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

$$\pi = \tau S T \quad (\text{II.5})$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (\text{II.6})$$

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

$$S_{ab} = S_a - S_b \quad (\text{II.7})$$

L'effet Seebeck étant lié au transport d'entropie par les porteurs de charge, les matériaux supraconducteurs ont un coefficient Seebeck nul car les électrons ne transportent pas d'entropie dans l'état supraconducteur. Ceci a permis d'établir une échelle de coefficients absolus intrinsèques des matériaux.

Ainsi, la mesure de S_{ab} pour le couple Pb-Nb₃Sn à la température critique de Nb₃Sn ($T_c = 18$ K), a permis de déterminer S_{Pb} jusqu'à 18 K. La mesure de l'effet Thomson jusqu'à l'ambiante permet ensuite d'obtenir S_{Pb} sur toute la gamme de température, faisant ainsi le plomb un matériau de référence.

Les qualités d'un matériau thermoélectrique se mesurent par un nombre sans dimension, appelé facteur de mérite ZT donné par la relation:

$$ZT = S^2 T \cdot \frac{\sigma}{K} \quad (\text{II.8})$$

Avec T la température absolue (en Kelvin), S le pouvoir thermoélectrique (ou coefficient de Seebeck), σ la conductivité électrique et K la conductivité thermique.

Le coefficient de mérite ZT est d'autant plus grand que le coefficient de Seebeck S est élevé. Il est proportionnel au rapport de la conductivité électrique σ à la conductivité thermique λ .

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{II.9})$$

II.1.3 Conversion d'énergie par effet thermoélectrique

Les couples thermoélectriques sont constitués de deux matériaux semi-conducteurs, l'un de type p ($S > 0$) et l'autre de type n ($S < 0$), joints par un matériau conducteur dont le pouvoir thermoélectrique est supposé nul. Afin d'optimiser le flux thermique et la résistance électrique du module, les couples (Figure II. 3) sont connectés en série électriquement et en parallèle thermiquement. Sous l'effet d'un courant électrique imposé, les porteurs de charges (électron et trous) se déplacent de la source froide à la source chaude. Le flux thermique (transfert d'entropie) se fait donc de la source froide vers la source chaude, s'opposant à celui de la

conduction thermique. Si le premier effet est plus important que le second, la chaleur sera transférée de la source froide à la source chaude faisant ainsi un matériau réfrigérant. Dans le cas de la génération d'électricité, c'est le flux de chaleur qui entraîne un déplacement des porteurs de charge et donc l'apparition d'un courant électrique.

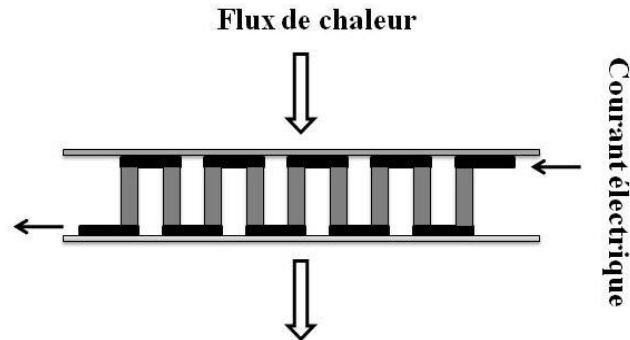


Figure II.3: Module connecté en série électriquement et en parallèle thermiquement

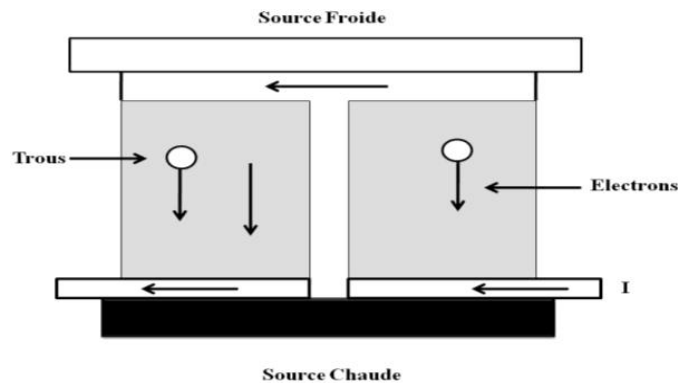


Figure II.4: Schéma d'un couple p-n utilisé pour la réfrigération thermoélectrique

II.1.4 Optimisation des matériaux thermoélectriques

Selon l'expression du facteur de mérite (eq.I.8), l'optimisation des propriétés de transport d'un matériau est difficile. Pour un matériau donné, il est difficile de trouver simultanément une bonne conductivité électrique et une mauvaise conductivité thermique, caractéristique des isolants. Comme proposé par Slack [2], un bon matériau thermoélectrique aura un comportement de PGEC (Phonon- Glass and Electron-Crystal), soit la conductivité thermique d'un verre et la conductivité électrique d'un bon conducteur. Dans le cas de la génération d'électricité par effet thermoélectrique, la puissance sera d'autant plus grande que le facteur de puissance $S^2\sigma$ sera grand. Malheureusement, le pouvoir thermoélectrique et la conductivité électrique varient de manière opposée avec la concentration en porteurs de charge. Les meilleurs pouvoirs thermoélectriques seront obtenus avec des matériaux à faible concentration en porteurs alors que les meilleures conductivités électriques le seront dans des matériaux de

forte concentration de porteurs. On réalise que les meilleurs matériaux thermoélectriques appartiendront donc à la classe des semi-conducteurs.

La conductivité thermique est un facteur important qui contribue à l'optimisation des matériaux thermoélectriques. Une bonne conductivité thermique tendrait à s'opposer à l'établissement d'un gradient thermique, la chaleur traverserait le matériau sans rencontrer de résistance.

L'optimisation des matériaux nécessitera donc de chercher à diminuer la conductivité thermique, sans dégrader la conductivité électrique. La contribution de vibration du réseau doit être diminuée, et non la contribution due aux porteurs de charges (électrons et trous).

Il est important de noter que les caractéristiques telles le pouvoir thermoélectrique et la conductivité électrique, dépendent de la mobilité des porteurs et sont influencés par les impuretés et les défauts. Une augmentation de la conductivité électrique des semi-conducteurs peut être atteinte en augmentant le nombre de porteurs de charge libres par introduction d'agent dopant.

La figure II.5 présente l'évolution du pouvoir thermoélectrique, de la conductivité électrique et du facteur de puissance en fonction du logarithme de la concentration de porteurs de charge du système. Les meilleures valeurs du facteur de puissance sont observées dans la gamme de concentration de porteurs de charges 10^{18} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3} .

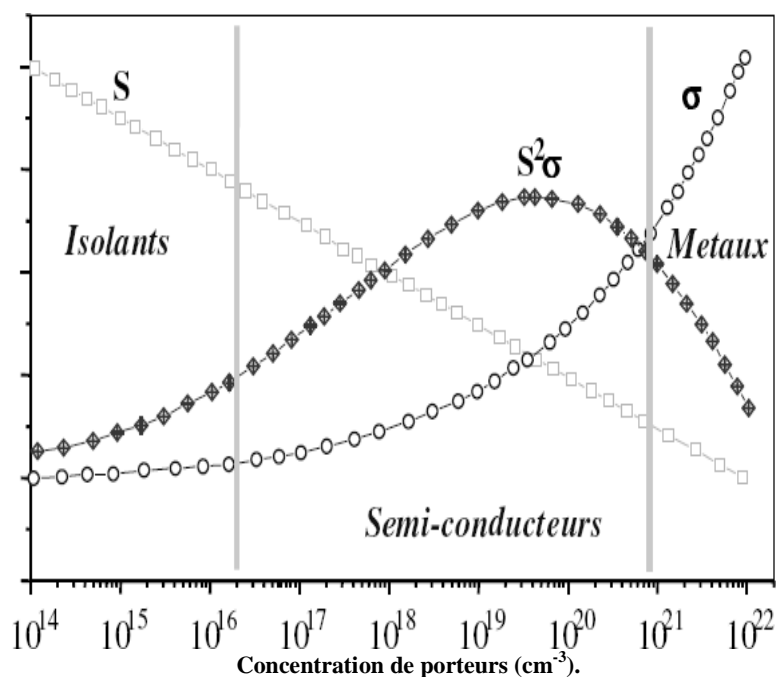


Figure II.5: Variation schématique des propriétés thermoélectriques des solides en fonction de la concentration en porteurs de charge à la température ambiante

La plupart des semi-conducteurs implique plutôt des éléments de numéro atomique élevé. Pour un semi-conducteur, il est important de choisir un élément de numéro atomique supérieur et donc de masse atomique supérieure afin d'obtenir une conductivité thermique aussi faible que possible. Cela conduit sans doute à choisir un élément lourd critère de sélection. Ce qui permettra d'optimiser le facteur de mérite thermoélectrique Z . Ce raisonnement a contribué fortement et fructueusement dans les années trente, quarante et cinquante par l'obtention de facteur de figure de mérite le plus élevé possible. Cette notion est de plus en plus perceptible à partir de la colonne VB et IVB et a aidé à recenser et à développer les deux des meilleurs matériaux Bi_2Te_3 et PbTe et a contribué à la découverte des cinq éléments lourds: Plomb, Bismuth, Antimoine, Tellure et Sélénium. Ces éléments de faible conductivité thermique, ont contribué pour la conception de matériaux thermoélectriques semi-conducteurs dans les années trente, quarante et cinquante, à savoir le refroidissement thermoélectrique et la production d'énergie thermoélectrique. De façon générale, les semi-conducteurs sont soit modérément ou fortement dopés.

Il est nécessaire de mentionner que la bande d'énergie est le facteur le plus important dans la conception de nouveaux matériaux semi-conducteurs utilisés pour la conversion de l'énergie thermoélectrique. La largeur de la bande interdite d'énergie est cruciale pour les matériaux thermoélectriques. Un matériau avec une bande d'énergie étroite est indésirable; car ceci implique que le matériel deviendra dégénérer ou intrinsèque à une température relativement basse. Une large bande d'énergie au environ de 0,6 eV est suffisante pour la conversion d'énergie thermoélectrique propriété caractéristique d'un bon matériau thermoélectrique.

II.1.5 Applications thermoélectriques actuelles

Pour les basses températures, le matériau le plus utilisé actuellement en réfrigération thermoélectrique, est à base de bismuth et de tellure Bi_2Te_3 qui cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace $R\ 3\ m$. De meilleures performances sont obtenues lorsqu'il est combiné à Sb_2Te_3 qui possède la même structure cristalline [3]. Des faibles variations de compositions permettent l'obtention de matériau de type p et de type n avec des valeurs de facteurs de mérite ZT proches de 1 au voisinage de la température ambiante [4], la conductivité thermique λ est alors proche de $1\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Un autre matériau thermoélectrique formé sur la base de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ présente des propriétés thermoélectriques relativement moyennes ($ZT = 0,6$), de type n dans le domaine de températures 150-200 K. De manière intéressante, le facteur de mérite est doublé par application d'un champ magnétique [5].

Pour les températures intermédiaires (550-750 K), le matériau le plus utilisé est le tellure de plomb et ses dérivés (Pb, Sn) Te. Les matériaux PbTe et SnTe forment une solution solide ce qui permet d'optimiser le gap semi conducteur vers la valeur désirée. Les meilleurs matériaux obtenus ont des valeurs proches de l'unité autour de 700 K [6]. Cependant, ces valeurs sont obtenues uniquement dans les matériaux de type n. Le PbTe ne peut donc à l'heure actuelle constituer à lui seul les deux branches d'un thermo-élément. Alors, la branche p est donc généralement constituée d'un matériau de type TAGS (Tellure-Antimoine-Germanium-Argent), qui lui permet d'obtenir des facteurs de mérite supérieurs à l'unité à 700 K uniquement en type p [7]. Il apparaît donc crucial de développer un nouveau matériau qui puisse être utilisé à la fois en type p et en type n dans cette gamme de température ce qui permettrait aussi d'éliminer le tellure fortement toxique.

Pour les hautes températures, les alliages à base de silicium et germanium [8,9] possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques au-dessus de 1000 K et sont conçus pour des applications de génération d'électricité dans le domaine spatial. Cependant ces matériaux coûtent très cher à cause du germanium.

II.2 Les alliages semi heusler

Un alliage de Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler[1], une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique cubique à faces centrées. Ils sont ferromagnétiques, bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ces derniers sont habituellement des ions manganèse, situés au centre de la maille cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage.

Ces composés remarquables ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [2-3].

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV

ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [4]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple

LiCu_2Sb et YPd_2Sb [5]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA).

II.2.1 Définitions d'un alliage.

Le terme alliage désigne un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce terme était réservé durant une bonne période aux métaux, cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, plus particulièrement le céramique est les polymères.

Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline, et la purification des semi-conducteurs a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires ternaires et quaternaires.

Un alliage semi-conducteur est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autre paramètres physique afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et optoélectronique.

En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et technologistes à contribuer efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs.

II.2.2 Classification des alliages semi-conducteurs.

En combinant deux semi-conducteurs A et B à l'aide des techniques de croissance, on réalise un alliage binaire, ternaire ou quaternaire cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres de maille très voisins.

Les alliages semi-conducteurs se classent suivant le nombre de constituants dans l'alliage en :

II.2.2.1 Alliage binaire : Il est de la forme $A^N B^{8-N}$

II.2.2.2 Alliage ternaire :

Si deux éléments binaires $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ sont associés le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit :

- **Un alliage ternaire anionique** : Il est de la forme $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$

- **Un alliage ternaire cationique** : Il est de la forme $A^N B_{1-x}^N C^{8-N}$

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x

II.2.2.3 Alliage quaternaire :

On a également dans la gamme des alliages semi-conducteurs les matériaux quaternaires dont lesquels quatre composés binaires sont associés, ce type est caractérisé par deux coefficients stœchiométriques x et y . Ces alliages peuvent être soit.

Des solutions quadratiques de la forme : $A_x^N B_x^N C_y^{8-N} D_y^{8-N}$

Des solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes :

a) Des solutions purement anioniques : $A^N B_x^{8-N} C_y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$

b) Des solutions purement cationiques : $A_x^N B_y^N C_{1-x-y}^N D^{8-N}$

Le critère qui concerne l'accord de paramètres dans tout type d'alliages semi-conducteur est un outil purement technologique conditionnant la réalisation du matériau, cependant le nouveau composé doit alors avoir des caractéristiques intermédiaires entre les composés de bases (les constituants).

II.2.3 Alliage Heusler

Le terme est nommé d'après l'ingénieur minier allemand Friedrich Heusler, qui étudia un tel alliage en 1903[6-8]. Cet alliage contenait du cuivre, du manganèse et de l'étain en proportion Cu_2MnSn . Ses propriétés magnétiques varient considérablement avec la température ou la composition⁴. Il possède une induction à saturation d'environ 8 000 gauss, c'est-à-dire plus que celle du nickel (6 100 gauss), mais moins que celle du fer (21 500 gauss).

Un alliage de Heusler est un alliage métallique ferromagnétique basé sur une phase de Heusler, une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique cubique à faces centrées. Ils sont ferromagnétiques, bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs

ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ces derniers sont habituellement des ions manganèse, situés au centre de la maille cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage.

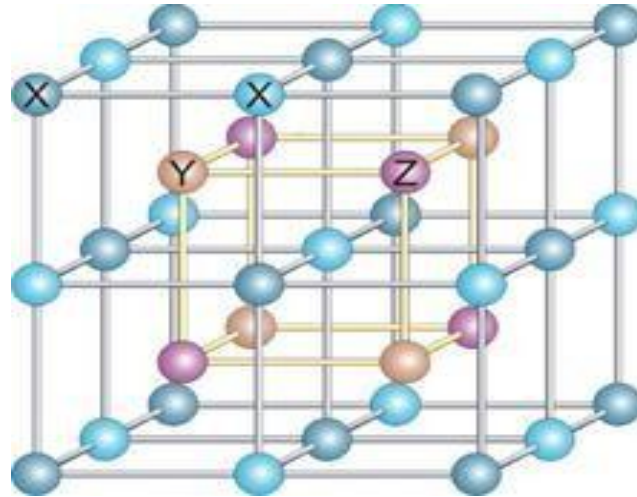


Figure II.6: Structure d'un alliage de Heusler. Dans le cas d'une formule générale X_2YZ (par exemple Co_2MnSi), tous les sites sont occupés (structure L21). Dans le cas d'un alliage dit « semi-Heusler » de formule générale XYZ , un des sous-réseaux cubiques à faces centrées est inoccupé (structure C1b) [7].

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique.

Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à fin, [9]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif [10].

II.2.4 Intérêt des alliages semi-Heusler

Les Semi-Heusler ont un intérêt particulier d'abord à cause de leurs propriétés magnétiques puis pour leurs propriétés thermoélectriques à haute température. En effet, quand elles contiennent 8 électrons de valence ce sont des semi-conducteurs souvent à haut gap. Comme le cas de nos matériaux : $LiSrX$: (X=N, P, As, Sb et Bi).

En général, les alliages semi-Heusler XYZ (Figure II.7.1) peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique.

La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. Dans ce mémoire, nous nous en tiendrons à un ordre qui reflète l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique (Figure II.7.2), LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb, LiSrBi [11-12]. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisées dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

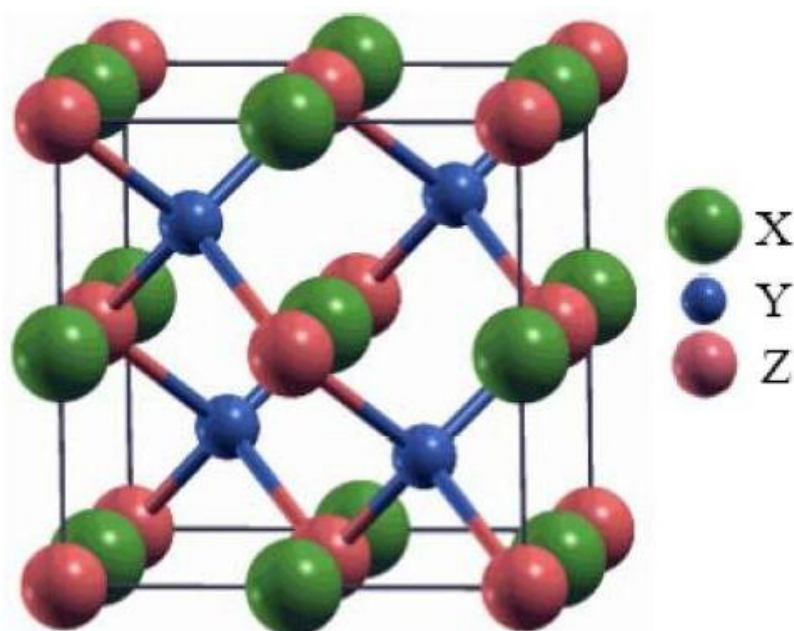


Figure II.7.1 : représentation schématique de la structure pour les alliages Semi-Heusler XYZ

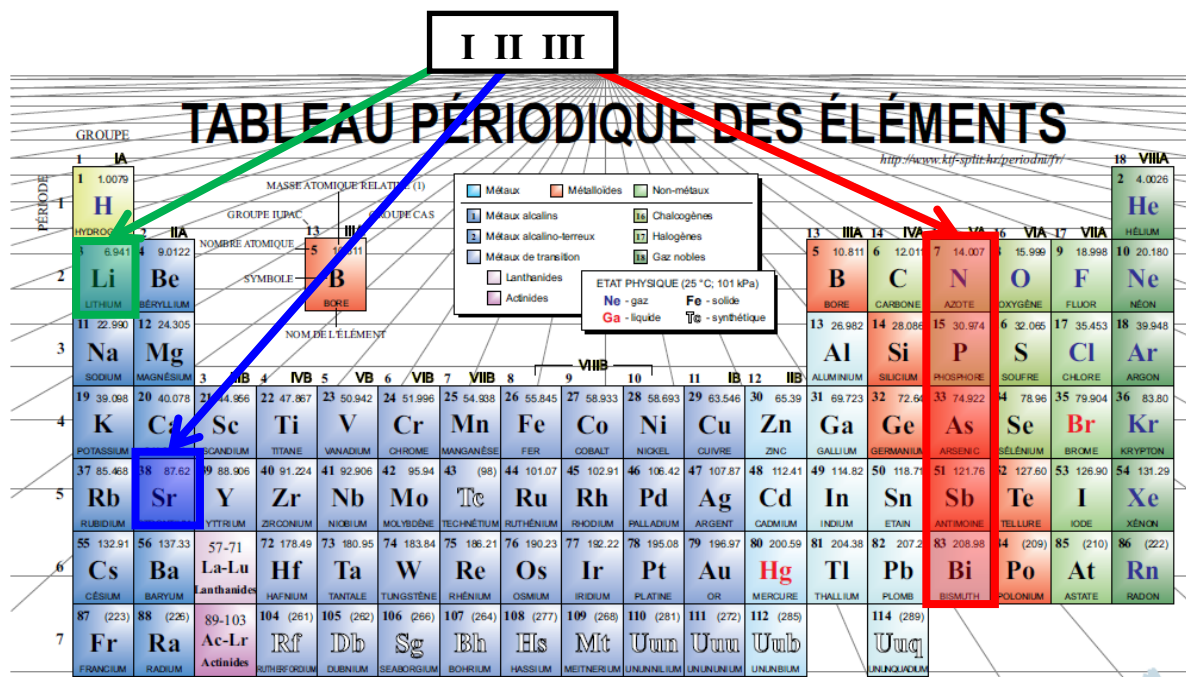


Figure II.7.2 : Tableau périodique des éléments. Les composés : LiSrN , LiSrP , LiSrAs , LiSrSb et LiSrBi sont formés par la combinaison des différents éléments selon le schéma des couleurs [16].

II.2.5 structure cristalline d'un semi-heusler

Il existe deux familles distinctes d'alliages Heusler, l'une avec la composition 01:01:01 et l'autre avec la composition de 02:01:01. Les alliages de la première famille ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique (groupe spatial numéro 216, F43m, C1b) (Tableau II.6) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure II.2). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [22]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumés dans le Tableau II.1.

Généralement, la structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés. Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de

type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments.

En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le tableau II.1) est fréquemment observé. Dans les composés semi-Heusler LiSrX ($X= \text{N, P, As, Sb, et Bi}$) les atomes Sr, N, P, As, Sb, et Bi forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Li construit une maille de type NaCl [23].

Même si MgAgAs est le prototype même de tous les composés semi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés semi-Heusler [24].

Dans ce cas, une situation particulière se présente, le prototype attribué lui-même est une exception LiSrX ($X= \text{N, P, As, Sb, et Bi}$) comme dans la plupart des alliages semi-Heusler [24,25], l'arrangement atomique, ici, le Sr et (N, P, As, Sb, et Bi) anionique forment le sous-réseau ZnS, et le Li (électropositif) et (N, P, As, Sb, et Bi) (électronégatif) occupent le sous-réseau ionique de type NaCl. Ainsi, Cu est entouré par quatre atomes Li et quatre atomes (N, P, As, Sb, et Bi) sous la forme d'un cube idéal.

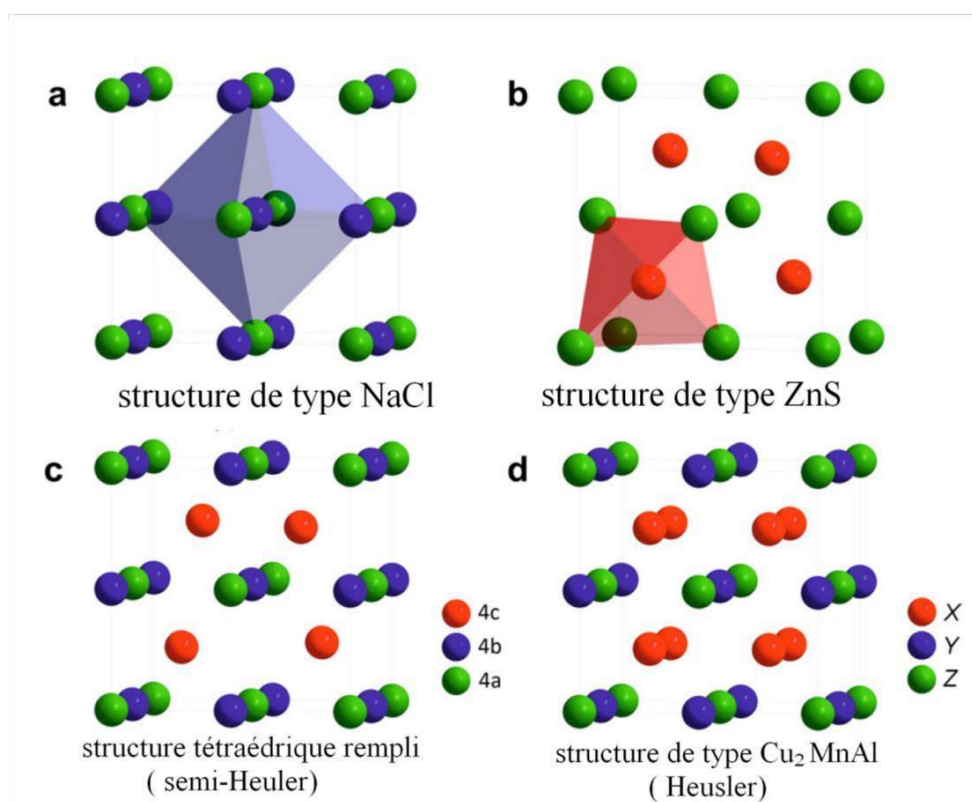


Figure II.8 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) [17].

II.3 .Matériaux utilisés

II.3 .1 Lithium

Le lithium est un élément chimique, de symbole Li et de numéro atomique 3. Dans le tableau périodique des éléments, il est situé dans le groupe 1, parmi les métaux alcalins.

Le lithium pur est un métal mou, de couleur blanc argenté, qui se ternit et s'oxyde très rapidement au contact de l'air et de l'eau. C'est l'élément solide le plus léger. Il est principalement employé dans les alliages conducteurs de chaleur et dans les accumulateurs électriques.

Les principaux producteurs sont le Chili, avec le Salar d'Atacama (39,3 % de la production mondiale), la Chine (13,3 %) et l'Argentine (9,8 %), selon les statistiques du Meridian International Research. La production annuelle est estimée en 2007 à 25000 tonnes selon le service de géologie des États-Unis (USGS).

La demande ayant explosé, notamment pour la production de batteries en lithium-ion pour le marché de l'informatique et de la téléphonie, le prix du lithium est passé d'environ 310 €/tonne à 2 000 €/tonne (350 \$/tonne à près de 3 000 \$/tonne) entre 2003 et 2008.

Les réserves mondiales de lithium étaient estimés par l'USGS à plus de 11 millions de tonnes. Ces chiffres sont contestés par le cabinet Meridian International Research, qui pense que les réserves actuelles pourraient ne pas suffire pour une utilisation massive dans les batteries lithium-ion.

II.3 .2.Strontium

Le strontium est l'élément chimique de numéro atomique 38, de symbole Sr. Le strontium, comme le calcium, est un alcalino-terreux. Il est mou, malléable, gris-jaune. Au contact avec l'air, il forme un film d'oxyde protecteur (passivation). Il s'enflamme et brûle facilement dans l'air et réagit avec l'eau.

II.3 .3.Azote

L'azote est l'élément chimique de numéro atomique 7, de symbole N (du latin nitrogenium). C'est la tête de file du groupe des pnictogènes. Dans le langage courant, l'azote désigne le corps simple N₂ (diazote), constituant majoritaire de l'atmosphère terrestre, représentant presque les 4/5e de l'air (78,06 %, en volume). L'azote est le 34e élément constituant la croûte terrestre par ordre d'importance.

Les minéraux contenant de l'azote sont essentiellement les nitrates, notamment le nitrate de potassium KNO_3 (constituant du salpêtre) ou nitre, qui servait autrefois à faire des poudres explosives, et le nitrate de sodium NaNO_3 (constituant du salpêtre du Chili).

L'azote a de nombreux usages industriels. Il est notamment massivement employé comme engrais en agriculture industrielle (sous forme de composés d'ammonium), au point que c'est aujourd'hui son principal usage dans le monde, un usage responsable d'une pollution généralisée de l'environnement.

II.3 .4.Phosphore

Le phosphore est l'élément chimique de numéro atomique 15, de symbole P. C'est un membre du groupe des pnictogènes.

Le corps simple phosphore se présente sous plusieurs formes de couleurs différentes : blanc-jaune, rouge et violet-noir. Très pur, le phosphore « blanc » est transparent ; plus généralement il est blanc ambré, légèrement malléable avec une faible odeur d'ail. Les formes rouge et noire peuvent se présenter en poudre ou cristallisées.

Le nom dérive du mot grec $\phi\acute{o}\sigma\phi\omicron\rho\omicron\varsigma$ (phosphoros), qui signifie « porteur de lumière » et évoque la planète Vénus, l'étoile du berger. Cette origine a été attribuée au fait que le phosphore blanc émet de la lumière visible dans l'obscurité quand il est exposé à l'air, par chimiluminescence.

En raison du fait qu'il est indispensable à la vie et d'une consommation mondiale qui pourrait dépasser les ressources disponibles avant une centaine d'années, l'ONU et divers scientifiques le classent comme matière première minérale critique, qu'il faudrait apprendre à économiser et mieux recycler.

II.3 .5 Arsenic.

L'arsenic est l'élément chimique de numéro atomique 33, noté par le symbole As. Le corps simple correspondant est un solide cristallin argenté.

L'arsenic (du groupe V (pnictogènes que sont : N, P, As, l'Sb, Bi et Mc)) a des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux, comme l'antimoine dont il est proche. Il est généralement considéré comme un métalloïde. C'est un élément hautement toxique, et un polluant réglementé depuis 2005 en Europe (par une directive de 2005)8.

Le groupe des pnictogènes montre une tendance croissante à former des sulfures stables plutôt que des oxydes. De même, les ions à base d'As, Sb et Bi sont précipités par le sulfure d'hydrogène en solution.

L'arsenic est chimiquement très semblable au phosphore, élément non métal qui le précède dans le même groupe. On dit qu'il est son « analogue chimique ». Il présente aussi une grande analogie avec l'antimoine semi-métallique plus lourd qui le suit dans le groupe. Cette matière connue de haute Antiquité est aussi un perturbateur endocrinien.

II.3 .6.Antimoine

L'antimoine est un élément chimique semi-métallique de la famille des pnictogènes, de symbole Sb et de numéro atomique (Z : 51) et configuration électronique [Kr] 5s²4d¹⁰5p³ . D'aspect blanc argenté et cassant, il présente des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux. Il s'agit aussi d'un corps simple métalloïde polymorphe.

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

II.3 .7.Bismuth

Le bismuth est l'élément chimique de numéro atomique 83, de symbole Bi. C'est le cinquième et dernier élément du groupe des pnictogènes (groupe no 15). Il est toxique mais moins que le plomb qu'il tend donc à remplacer pour certains usages, et ce n'est pas un oligo-élément : il n'a aucun rôle physiologique connu. Réputé très faiblement présent dans les organismes animaux, sa cinétique environnementale et dans les organismes a été peu étudiée (contrairement à celle d'autres métaux lourds proches).

Il peut être théoriquement rapproché du phosphore P, de l'antimoine Sb et de l'arsenic As, appartenant au groupe 15, mais aussi de l'étain Sn et du plomb Pb appartenant au groupe 14. Les éléments successifs du groupe 15 (azote N, phosphore P, arsenic As, antimoine Sb et bismuth) montrent une tendance croissante à former des sulfures stables plutôt que des oxydes : le bismuth est nettement chalcophile.

II.4 Composés Semi-Heusler: :LiSrN , LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi

Les configurations électroniques des matériaux : Lithium (Li) , Strontium (Sr) , Azote (N), Phosphore (P) , Arsonic (As) , Antimoine (Sb) et Bismuth (Bi) sont : Li: Z: 23[He] 2s1 , Sr: Z: 38 [Kr] 5s2 ,N: Z: 7 [He] 2s22p3, P:Z:44 [Ne] 3s23p3 , As :Z :33[Ar] 3d10 4s2 4p3Sb:Z:51 [Kr]4d10 5s25p3 et Bi :Z:51 [Kr]5d106s26p3

A partir de ces matériaux on obtient la maille cubique de composé Semi-Heusler LiSrN(Figure II.6.2), et avec le même principe on réalise celles des alliages LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi.

Ces matériaux appartiennent au groupe de matériaux semi-conducteurs non magnétiques, Plusieurs investigations sur la structure électronique des composés semi-Heusler ont été réalisées afin d'acquérir une compréhension de leurs propriétés physiques. En effet, Pierre et al. ont été parmi les premiers à reconnaître l'importance du nombre d'électrons de valence dans ces composés [27].

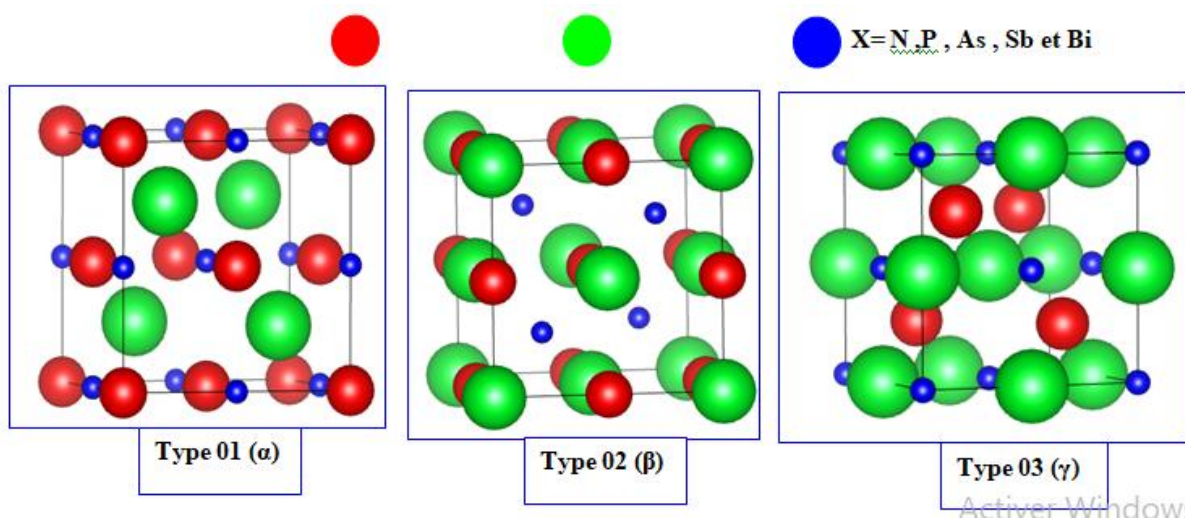


Figure II.9 :Structure cubique de Semi-Heusler LiSrX

Jung et al. ont appliqué la méthode des liaisons fortes pour étudier la structure électronique non spin-polarisé et ils ont décrit l'interaction de liaison basée sur des arguments ioniques [28]. L'élément X est l'élément le plus électropositif dans XYZ, les auteurs formulent un modèle dans lequel X transfère ses électrons de valence aux éléments Y et Z les plus électronégatifs.

Les composés ternaires contenant l'atome de Li sous forme de matériaux semi-Heusler ont récemment attiré beaucoup d'attention, en raison de leur utilisation potentielle dans la production de thermoélectricité, spintronique, optoélectronique, etc. [29, 30, 31, 32, 33, 34, et 35].

Les composés Heusler ont attiré beaucoup d'attention en tant que semi-conducteurs prometteurs pour les dispositifs électroniques de puissance à haut rendement. Les composés semi-Heusler à base de lithium sont des semi-conducteurs à large intervalle de bande (direct et indirect) et un facteur de puissance PF élevé, ils ont des propriétés intéressantes telles que leur écart de bande réglable, qui peut être modifié de 0 à 4 eV par la différence d'électronégativité de ses constituants [31]. En raison de ces propriétés particulières, ils ont reçu une grande attention, en particulier dans le domaine des cellules solaires et des dispositifs thermoélectriques.

Très récemment, Syed Hatim Shah et al. [36] ont étudié les propriétés optoélectroniques et thermoélectriques des semi-conducteurs LiBZ (B = Al, In, Ga et Z = Si, Ge, Sn), ils ont constaté que le coefficient de Seebeck de ce composé a un comportement de type n et de type p, la valeur maximale du coefficient de Seebeck diminue en augmentant la température, et une conductivité thermique élevée mais modérée en fonction de la température.

Récemment, Rashid Ahmed et al. [37] donnent un aperçu des diverses capacités de la famille Heusler de Type XMgN, ils ont remarqué que les matériaux étudiés révélaient des valeurs élevées du coefficient de Seebeck à 300K, et ils ont observé que cette valeur diminuait avec l'augmentation de la température; l'impact de la température sur la conductivité électrique a été relativement faible.

Joachim Barth et al. [38] ont étudié le coefficient de Seebeck et la résistivité des composés LiAlSi et LiAlGe dans la plage de température de 2 K à 650 K, ils ont trouvé une valeur maximale du coefficient de Seebeck à une température de 400 K pour le composé LiAlSi, et une faible conductivité thermique pour LiAlGe. Enfin, ils ont conclu que le LiAlSi est plus prometteur pour les deux composés.

Deepika Shrivastava et al. [39] ont étudié les propriétés structurales, électroniques, dynamique et thermoélectriques des composés KScX (X=Sn et Pb) et KYX(X=Si et Ge) half-Heusler. Ils ont constaté que tous les composés demi-Heusler ont un coefficient de Seebeck élevé et un facteur de puissance élevé pour le p-type. La conductivité électrique augmente linéairement avec la température qui confirme la nature semi-conductrice de ces composés.

La flexibilité des semi-Heusler semi-conducteurs a déjà été démontrée par des calculs de premier principe [40] montrant la mise à l'échelle monotone de la largeur du gap direct (distance entre les valeurs propres Γ_8 et Γ_6) avec une force moyenne de couplage spin-orbite (exprimée par la charge nucléaire atomique moyenne Z).

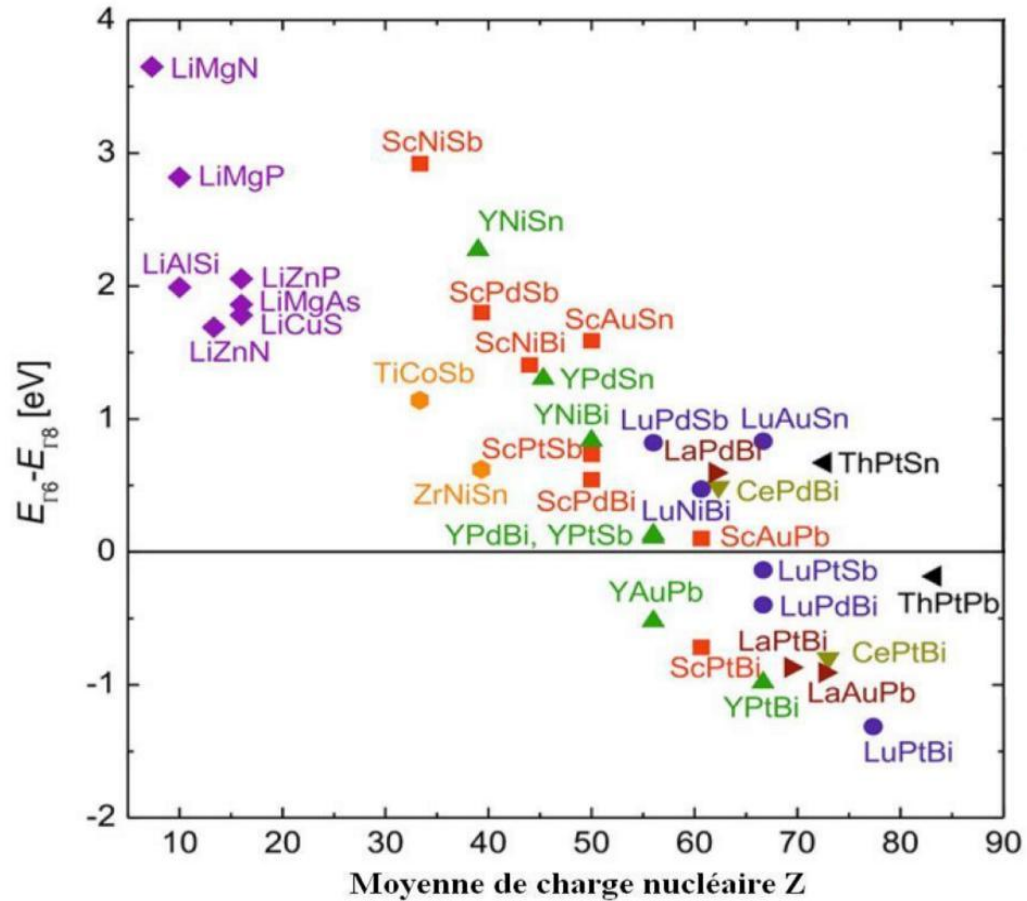


Figure II.10 : Les énergies de gap en fonction de la moyenne de charge nucléaire pour les différentes phases Nowotny-Juza et alliages semi-Heusler calculées en utilisant les paramètres de maille optimisés [26].

II.5 Références du chapitre II

- [01] T. J. Seebeck, Magnetische Polarisation der Metalle und ErzedurchTemperatur-Differenz, Abhandlungen der KöniglichenPreußischenAkademie der Wissenschaftenzu Berlin 265 (1823).
- [02] G. A. Slack, Thermoelectric Handbook- Ed. Rowe DM- Chemical Rubber Company; Boca Raton FL (1995) 407.
- [03] O. Yamashita, S. Tomiyoshi, Japanese Journal of AppliedPhysics 42 (2003)492.
- [04] H. J Goldsmid, Thermoelectric Refrigeration; Plenum Press (1964).
- [05] W. M. Yim and A. Amith, Solid-State Electron 15 10 (1972) 1141.
- [06] Z. H. Dughaish, Physica B 322 (2002) 205.
- [07] J. W. Sharp, Some properties of Ge-Te based thermoelectric materials, Proc 22nd International Conference on Thermoelectrics, La Grande Motte; France (2003) 267.
- [08] B. Abeles; D. S. Beers, G. D. Cody, J. P. Dismukes, Physical Review 125 (1962) 44.
- [09] O. Yamashita, N. Sadatomi, Journal of Applied Physics 88 1 (2000) 245.
- [10] Heusler F., « ÜbermagnetischeManganlegierungen », Verhandlungen der DeutschenPhysikalischenGesellschaft, vol. 5, p. 219 (1903).
- [11] Knowlton A.A. et Clifford O.C., « The Heusler alloys », Trans. Faraday Soc., vol. 8, p. 195–206 (1912),
- [12] M. Manikandan et al. Solid State Communications 291 (2019)36–42
- [13] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 (2003)104330.
- [14] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, ElectrochimActa 52. 5339 (2007).
- [15] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219. (1903)
- [16] A.A. Knowlton et O.C. Clifford « The Heusler alloys », Trans. Faraday Soc., vol. 8, p. 195–206 (1912)
- [17] Richard M etBozorth, Ferromagnetism, Wiley-VCH, 1993, 201 p. (1993)
- [18] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 104330 (2003).
- [19] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M.

- [20] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* 31.1540 (1976).
- [21] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci* 8 560 (2006).
- [22] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Landolt-Börnstein - group III condensedmatter*, vol. 9C. Berlin: Springer; . 75-184.(1988).
- [23] H. Nowotny, W. Sibert, *Z. Metallkunde* 33. 391 (1941).
- [24] P. Villars, L.D Calvert. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. American Society of Metals; (1991).
- [25] J. Nuss, M. Jansen, *Z AnorgAllgChem* 628. 1152 (2002).
- [26] H.ZENASNI, Thèse de doctorat ; Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler (2013).
- [27] J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M.A. Kouacou, *J Alloy Compd* 262-263. 101. (1997).
- [28] D. Jung, H.J. Koo, M.H. Whangbo, *J MolStructTheochem* 527. 113 (2000).
- [29] Hem Chandra Kandpal, Claudia Felser and Ram Seshadri, *J. Phys. D: Appl. Phys.*39 (2006) 776–785
- [30] S. Kacimi, H. Mehnane, A. Zaoui, *Journal of Alloys and Compounds* 587 (2014)451-458
- [31] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balkeand, and C. Felser, *Semicond. Sci.Technol.*27 (2012) 063001
- [32] L. Damewood, B. Busemeyer, M. Shaughnessy, C. Y. Fong, L. H. Yang, and C. Felser, *Phys. Rev. B* 91(2015) 064409
- [33] Thomas Gruhn, *PhysicalReview* B82 (2010)125210
- [34] Anindya Roy, Joseph W. Bennett, Karin M. Rabe, and David Vanderbilt, *PhysicalReviewLetters* 109, (2012)037602
- [35] R. Umamaheswari, M. Yogeswari, G. Kalpana, *Journal of Magnetism and MagneticMaterials* 350(2014)167
- [36] Shah, S. H., Khan, S. H., Laref, A., and Murtaza, G. *Journal of Solid State Chemistry*, 258(2018) 8008
- [37] Ahmed, R., Masuri, N. S., UlHaq, B., Shaari, A., Alfaifi, S., Butt, F. K., and all. *Materials and Design* 136(2017)196

- [38] Barth, J., Fecher, G. H., Schwind, M., Beleanu, A., Felser, C., Shkabko, A., and all.
Journal of Electronic Materials 39 (2010)1856
- [39] Deepika Shrivastava, Sankar P. Sanyal, Journal of Alloys and Compounds 784
(2019)319
- [40] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, Nat. Mat 9 541
(2010).

**Chapitre III : Etude des propriétés
structurales, électroniques,
élastiques et thermoélectrique
des Alliages semi-Heusler LiSrX (X=
N, P, As, Sb et Bi)**

CHAPITRE III : *Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectrique des Alliages semi-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb et Bi)*

III.1 Introduction:

Le but de ce chapitre est la détermination de certaines propriétés physiques des composés semi-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb, et Bi). En utilisant la méthode (FP-LAPW) [1], associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2.3], implémenté dans le code Wien2k [4]. Nous nous sommes tout d'abord intéressés au calcul de leurs propriétés structurales à l'équilibre : paramètres de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 et le volume V_0 . Ensuite, nous avons étudié les propriétés élastiques en suite nous nous sommes intéressé au propriétés électroniques (les bandes énergétiques et les densités d'états électroniques). Finalement en raison de leur utilisation potentielle dans la production de thermoélectricité on a calculé les propriétés thermoélectriques (conductivité thermique, le coefficient de Seebeck, le facteur de puissance ainsi la figure de mérite) ont été réalisé par le biais de l'équation de transport de Boltzmann implémentée dans code BoltzTraP.

III.2 Détails de calcul :

Dans ce travail, les calculs de premiers principes sont effectués par la méthode ab-initio des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW [5] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k [4].

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

Le potentiel d'échange et de corrélation a est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA)[3]. Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) [6].

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites

atomiques. C'est-à-dire, à l'intérieur des sphères Muffin-tin avec un rayon de coupure $l_{max}=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{MT} * k_{MAX}$ (ou R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère Muffin-Tin (k_{MAX} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est $G_{MAX}=(14 \text{ Ryd})$.

Les valeurs des rayons R_{MT} sont choisies d'une manière appropriée pour éviter le chevauchement des sphères Muffin-tin et pour assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère Muffin-tin. Les valeurs des rayons R_{MT} des différents sites atomiques donnés en unités atomiques (u.a) sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1: RMT des différents sites atomiques en unité du rayon de Bohr (u.a).

Matériaux	Li	Sr	X (N, P, As, Sb, Bi)
LiSrN	2.22	2.25	2.46
LiSrP	2.22	2.25	2.46
LiSrAs	2.22	2.25	2.46
LiSrSb	2.22	2.25	2.46
LiSrBi	2.22	2.25	2.46

Dans nos calculs, l'énergie qui sépare les états de valence et ceux du cœur a été prise égale à $-6Ry$. Le tableau (III.2) nous donne une indication sur la configuration électronique de chacun des éléments Li, Sr, N, P, As, Sb et Bi constituants les de nos composés half-Heusler

Tableau III.2 : Configuration électronique des éléments Li, Sr, N, P, As, Sb et Bi constituants les alliages semi-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb, et Bi).

Atome	A atomique	Configuration électronique
Lithium (Li)	3	[Li] Ξ [He]2S ¹
Strontium(Sr)	38	[Sr] Ξ [Kr]5S ²
Azote(N)	7	[N] Ξ [He]2s ² 2p ³
Phosphore(P)	15	[P] Ξ [Ne]3s ² 3p ³
Arsenic (As)	33	[As] Ξ [Ar]4s ² 4p ³
Antimoine (Sb)	51	[Sb] Ξ [Kr]4d ¹⁰ 4s ² 4p ³
Bismuth (Bi)	83	[Bi] Ξ [Xe]4d ¹⁰ 4s ² 4p ³

Pour les propriétés thermoélectriques, on a utilisé la théorie semi-classique de Boltzmann intégrée dans le code BoltzTrap [7].

III.3 Propriétés structurales:

Notre étude a porté sur la recherche des propriétés structurales, électroniques, élastique et thermoélectrique des alliages semi-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb, et Bi).

Toutes les propriétés physiques sont en effet corrélées de manière directe aux propriétés électroniques, et ces dernières sont liées étroitement aux propriétés structurales.

Les résultats obtenus de l'énergie totale en fonction du volume sont ajustés a une équation d'état semi empirique, dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [8] donnée par:

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

Ou E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles.

Le module de compressibilité est déterminé par l'équation:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

Les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre statique tel que la constante du réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité à pression nulle B et la dérivée du module de compression par rapport à la pression B' sont ensuite calculées en utilisant l'approximation PBE-GGA à partir du volume V_0 de l'état fondamental qui donne le minimum d'énergie à l'équilibre (c.-à-d.le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$).

Ces calculs théoriques nécessitent une parfaite connaissance des différents paramètres de la structure cristallographique que sont le paramètre du réseau et les positions atomiques des atomes au sein de la maille cristalline élémentaire.

III.3.1 Structure cristalline des alliages semi-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb, et Bi):

L'objectif de cette partie de notre travail est la détermination de la structure et la phase la plus stable des alliages semi-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb, et Bi). Comme nous avons expliqué au-paravent, l'étude des propriétés structurales d'un matériau présente un intérêt majeur, car elle permet de recueillir plus d'informations sur leurs propriétés du point de vue microscopique, en obtenant ces informations (paramètre d'équilibre), cela nous permet de

prédire la phase la plus stable du matériau à étudier à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre et comprendre d'autres propriétés physiques (électroniques, élastique, thermoélectrique).

Dans le passé, les composés Heusler sont souvent été compris comme des alliages intermétalliques, bien que la description en tant que composé intermétallique est plus approprié en raison de leur ordre atomique caractéristique [9]. Les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitué de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère ionique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. Le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent a de mauvais résultats [9].

Les Alliages semi-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb, et Bi) cristallisent dans la structure cubique de type MgAgAs (groupe d'espace numéro 216:F43-m) de composition 1:1:1. Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous réseaux cubique à faces centrées (cfc), chacun d'eux est occupée par les atomes Li, Sr et (X= N, P, As, Sb, et Bi). En général, il existe six façons pour répartir les atomes Li, Sr et (X= N, P, As, Sb, et Bi) sur les trois sous-réseaux. Pour des raisons de symétrie, l'échange d'atomes en r_1 et r_2 donne une structure équivalente. Par conséquent, en inter-changeant les positions des atomes dans la structure cubique (C_{1b}), seules trois phases (α , β et γ) sont formées. C'est-à-dire que les atomes Li, Sr, et (X= N, P, As, Sb, et Bi) sont disposés à différentes positions (r_1, r_2, r_3), (r_3, r_1, r_2) et (r_2, r_3, r_1) respectivement. Tel que $r_1 (1/2, 1/2, 1/2)$ $r_2(0,0,0)$ et $r_3 (1/4, 1/4, 1/4)$. Certaines études expérimentales montrent que la structure des composés semi-Heusler XYZ dépend du désordre atomique. Il est donc nécessaire de rechercher les composés XYZ dans les trois arrangements possibles [10]. La schématisation de la structure de ces trois type de matériaux sont représentées dans la figure III.1

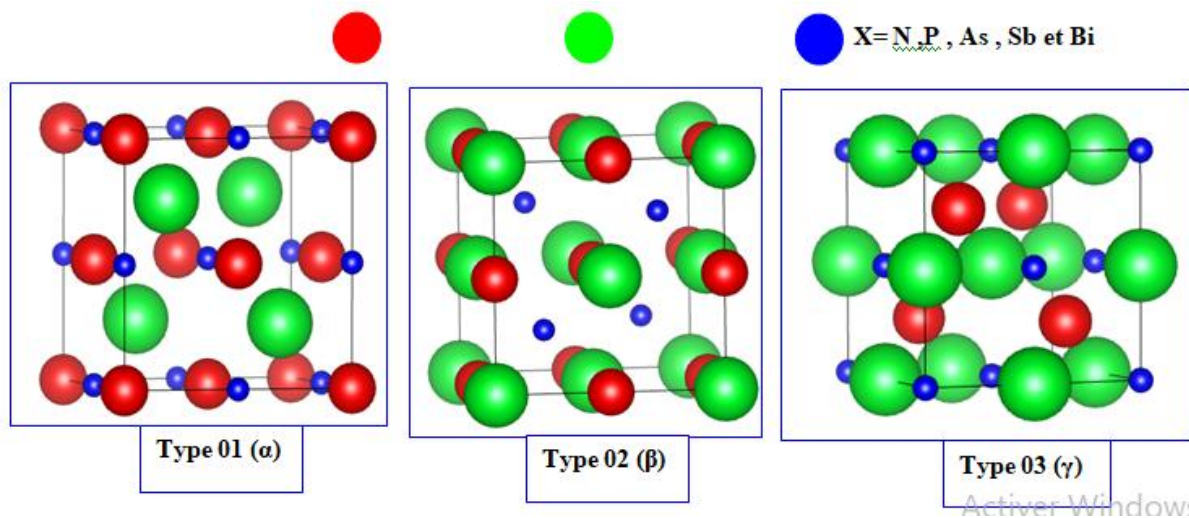


Figure III.1 : Schéma descriptif des trois types de structure

Comme le choix des positions atomiques des éléments Li, Sr et (X= N, P, As, Sb, et Bi) peuvent influencer les résultats théoriques obtenus. Nous avons donc étudié les trois phases possibles (α , β et γ) dont les positions atomiques occupées qui correspond respectivement aux éléments Li, Sr et (X= N, P, As, Sb, et Bi) sont listées dans le tableau III.3

Tableau III.3 : Positions atomiques des éléments Li, Sr et X pour les trois phases possibles α , β et γ de l'alliage semi-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb, et Bi)

semi-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb, et Bi)	La position du Li	La position du Sr	La position de l'atome X
La phase alpha	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	0, 0, 0	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$
La phase beta	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	0, 0, 0
La phase gamma	0, 0, 0	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Après avoir insérer les données nécessaires pour l'initialisation des calculs avec Le code Wien2k utilisé dans le présent travail à savoir : le composé, le groupe d'espace, les positions atomiques adéquate pour chaque phase donnée, les valeurs de nombre de kpoint et $R_{MT} * k_{MAX}$ choisit, le paramètre de la maille élémentaire [11 .12] et les rayons Muffin-Tin R_{MT} . Nous avons varié le l'énergie totale en fonction du volume des cinq composées semi-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb, et Bi) dans les trois phases cubiques (alpha, beta et gamma). Les résultats obtenus sont ajusté par l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [8] pour chaque phase.

Les courbes montrant l'évolution de l'énergie totale du système en fonction du volume obtenue par l'approximation PBE-GGA dans les trois phases (α , β et γ) pour les alliages semi-Heusler LiSrX (X= N, P, As, Sb, et Bi) sont représentées sur les figures III.2-III.6 respectivement.

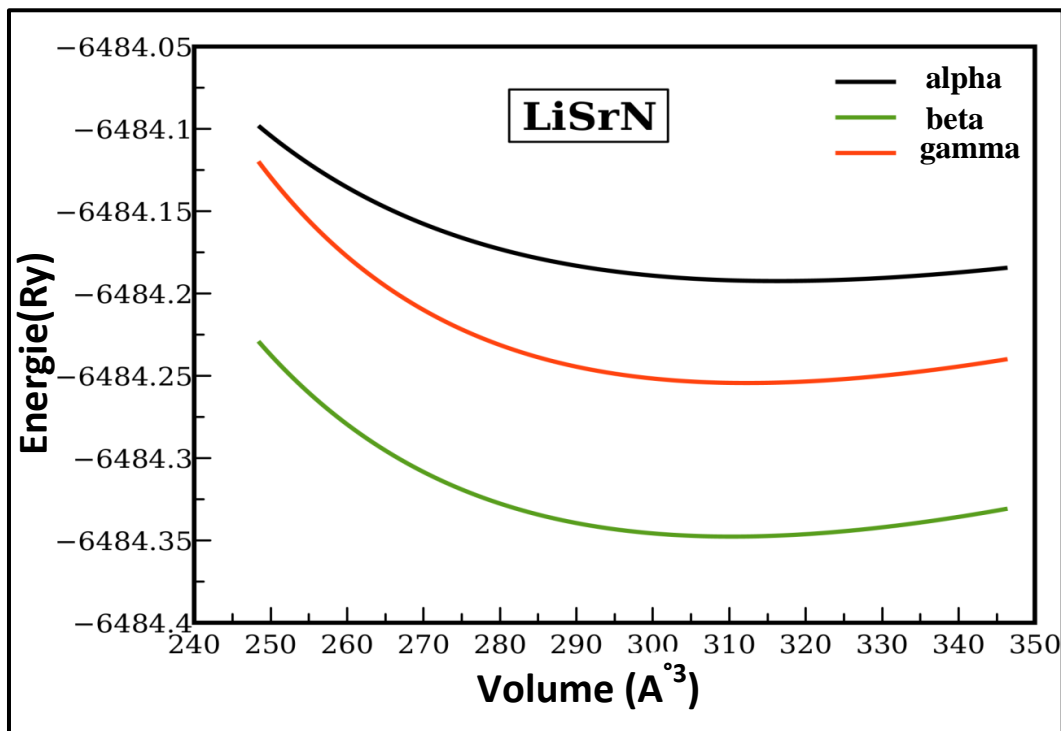


Figure III.2 : Energies totales calculées pour l'alliage LiSrN dans les trois phases en fonction du volume de la maille élémentaire.

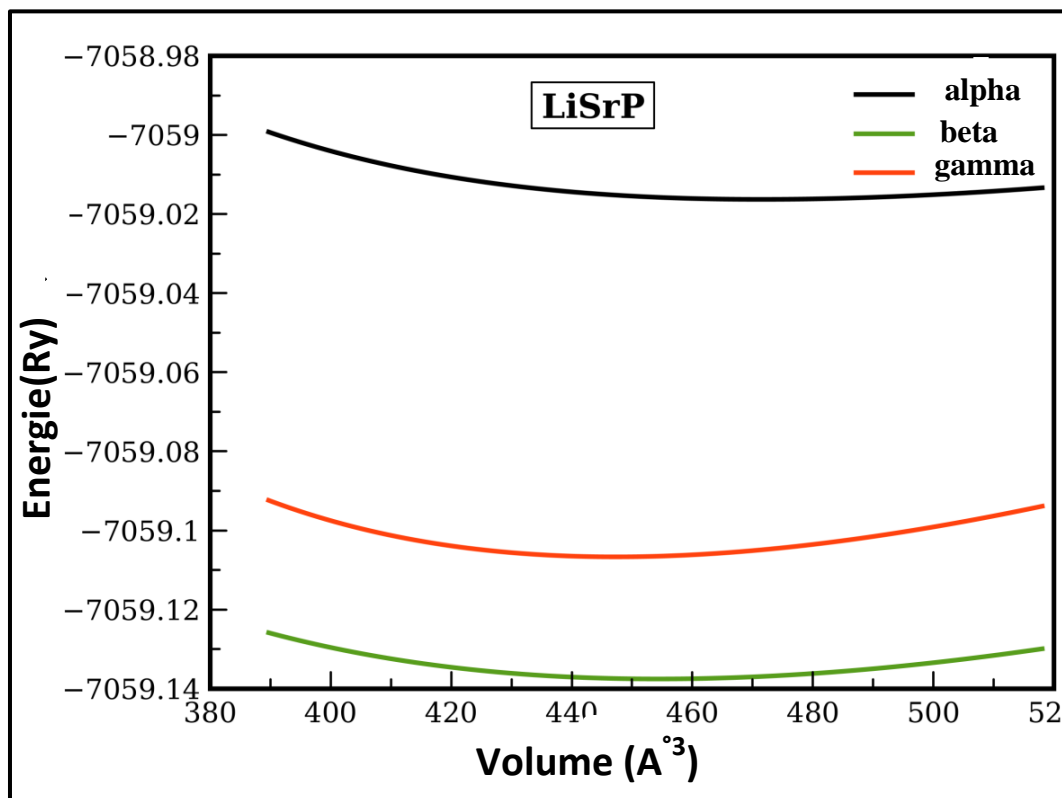


Figure III.3 : Energies totales calculées pour l'alliage LiSrP dans les trois phases en fonction du volume de la maille élémentaire.

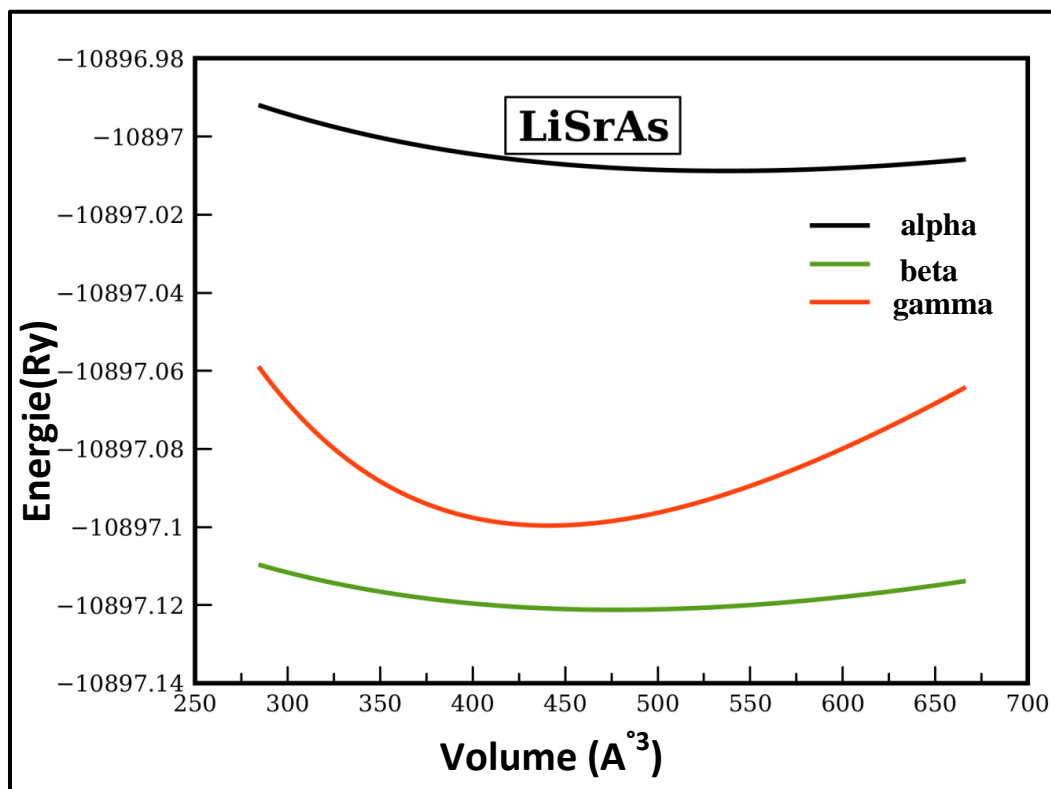


Figure III.4 : Energies totales calculées pour l'alliage LiSrAs dans les trois phases en fonction du volume de la maille élémentaire.

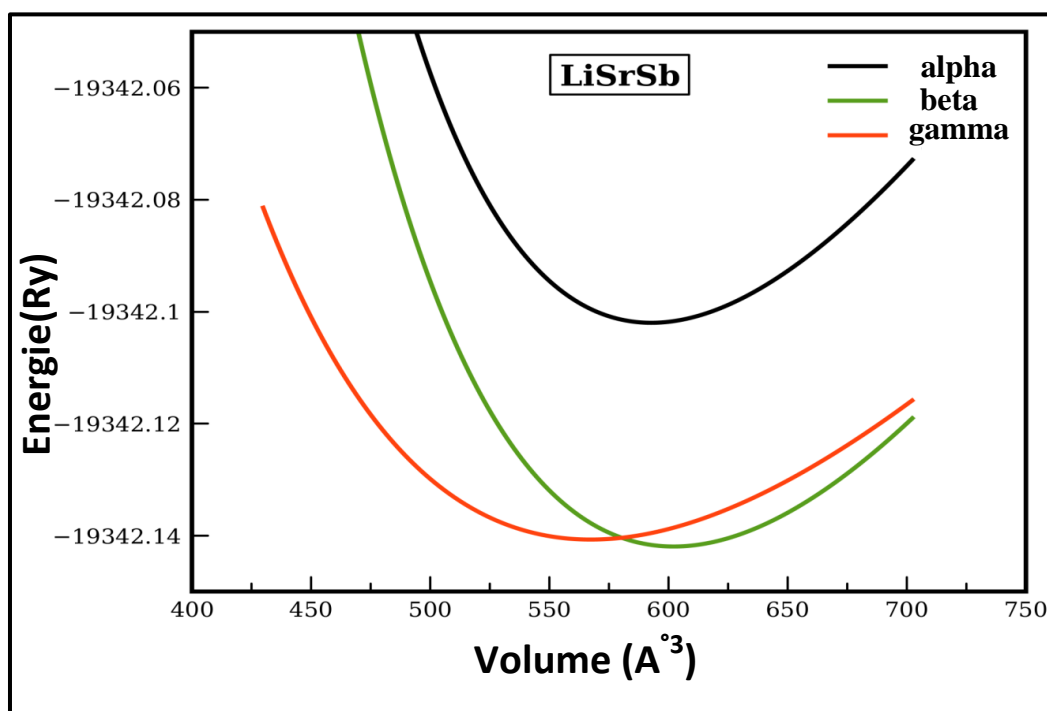


Figure III.5: Energies totales calculées pour l'alliage LiSrSb dans les trois phases en fonction du volume de la maille élémentaire.

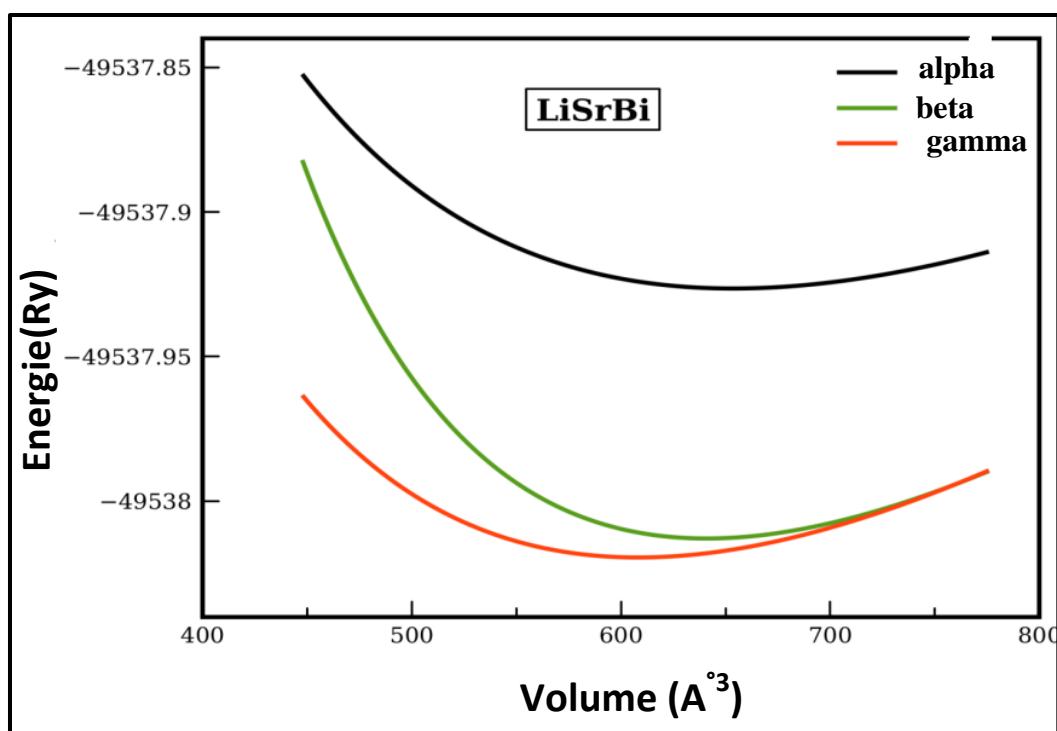


Figure III.6 : Energies totales calculées pour l'alliage LiSrBi dans les trois phases en fonction du volume de la maille élémentaire.

En examinant ces figures, on constate que la phase beta correspond à l'énergie la plus stable par rapport aux deux autres phases alpha et gamma pour les quaternaires composés LiSrX (X=N, P, As, et Sb), par contre pour le composé LiSrBi la phase gamma représente l'énergie la plus faible. Les paramètres structuraux calculés tel que : le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 au voisinage de l'équilibre sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Calcul du paramètre de réseau d'équilibre structural $a_0(\text{Å})$, du module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , du volume de réseau d'équilibre $V_0(\text{Å}^3)$ et des énergies de l'état fondamental E_0 (Ry) des composés semi-Heusler LiSrX (X=N, P, As, Sb et Bi) calculées avec l'approximation PBE-GGA

L'alliage	phase	$a(\text{Å})$	$B(\text{Gpa})$	$B'(\text{Gpa})$	$V_0(\text{Å}^3)$	$E(\text{Ry})$
LiSrN	alpha	5.93	48.98	6.54	353.0462	-6484.2003
	Beta	5.90	55.63	3.44	347.31	-6484.3551
	Gamma	5.61	62.42	5.28	299.41	-6484.2619
LiSrP	alpha	6.89	29.95	4.17	552.87	-7059.0229
	Beta	6.81	35.62	3.92	534.35	-7059.1441
	Gamma	6.42	42.62	4.08	447.24	-7059.1159
LiSrAs	alpha	7.07	26.81	4.00	597.5517	-10897.0343
	Beta	6.99 6.84 ^[13]	31.99	3.97	576.32	-10897.1465
	Gamma	6.59	37.63	4.19	482.82	-10897.1248
LiSrSb	alpha	7.50	22.55	3.47	731.78	-19342.1019
	Beta	7.42	25.93	3.57	689.82	-19342.1418
	Gamma	6.95	32.11	4.02	567.31	-19342.1406
LiSrBi	alpha	7.64	20.30	3.65	752.73	-49537.9264
	Beta	7.55	23.38	3.71	728.81	-49538.0129
	Gamma	7.10	27.59	4.05	606.26	-49538.0197

D'après les résultats regroupés dans le tableau III.4, nous pouvons conclure que les matériaux (LiSrN, LiSrP, LiSrAs et LiSrSb) se stabilisent dans la phase beta avec une basse valeur d'énergie ($E_0= 6488.355103\text{Ry}$, $E_0= 7059.144108\text{Ry}$, $E_0=10897.146596 \text{ Ry}$ et $E_0=19342.141825\text{Ry}$) respectivement. Tandis que, le matériau LiSrBi se stabilise dans la phase gamma.

La valeur du paramètre de maille obtenue dans cette phase de LiSrAs ($a_0=5.2885 \text{ \AA}$) est en excellent accord avec celle obtenue par la référence [13], ($a_0= 5.292\text{\AA}$).

A notre connaissance aucun résultat expérimental ou théorique concernant les alliages LiSrN, LiSrP, LiSrBi et LiSrSb n'est disponible dans la littérature.

III.4 Propriétés élastiques:

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemple, si le type de liaison dans un solide donné est connu, on peut prédire quelques aspects de son comportement élastique comme le module d'élasticité. Inversement, on peut utiliser les informations concernant les propriétés élastiques pour comprendre le type de liaison atomique. Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les constantes sont évaluées par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé, en utilisant le modèle de Mehl [8], utilisé avec succès pour plusieurs systèmes.

Pour un cristal cubique isotrope, le module d'incompressibilité s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} comme suit:

$$B = \frac{1}{3} [C_{11} + 2C_{12}] \quad (\text{III.3})$$

Le tableau III.5 donne les valeurs calculées des propriétés élastiques pour nos quatre matériaux

Tableau III.5 : Valeurs calculées des constantes élastiques pour LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi

	LiSrN	LiSrP	LiSrAs	LiSrSb	LiSrBi
C_{11}	136.4	69.23	64	45.31	42.10
C_{12}	17.19	19.06	16.12	16.64	14.28
C_{44}	21.85	23.19	24.57	21.12	19.16

Les constantes élastiques sont regroupées dans le tableau III.5, Nous n'avons trouvé aucune donnée expérimentale sur les propriétés élastiques des matériaux LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi.

Les présents résultats constituent alors une approche prédictive pour ce type de matériaux.

La stabilité mécanique des cristaux a été le sujet des études théoriques extensives. L'étude systématique de la stabilité du réseau a été faite par Born et Huang [23] qui ont formulé le critère de la stabilité, il est exprimé en termes de constantes d'élasticité C_{ij} par (III.4).

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{11} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

(III.4)

$$C_{11} + 2C_{12} > 3B$$

$$C_{11} > B > C_{12}$$

Il est clair que la condition sur les critères de stabilité mécanique est satisfaite pour les cinq matériaux LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi

III.5 Propriétés Mécaniques :

La détermination des constantes élastiques nous permet d'aborder les propriétés mécaniques de nos matériaux telles que le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson.

III.5.1 Module de cisaillement

En résistance des matériaux, le module de cisaillement, aussi appelé module de glissement, module de Coulomb ou second coefficient de Lamé, est une grandeur physique propre à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des efforts de cisaillement. Ce module est donné en fonction des constantes élastiques sous la forme suivante:

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (III.5)$$

III.5.2 Module de Young

Le module de Young ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope. C'est le physicien britannique Thomas Young (1773-1829) qui avait remarqué que le rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte (un allongement relatif) est constant, tant que cette déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte.

Dans le cas d'un matériau cristallin, le module de Young exprime la « force de rappel » électrostatique qui tend à maintenir les atomes à distance constante. Il est exprimé sous la forme suivante:

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.6})$$

III.5.3 Coefficient de poisson:

Le coefficient de Poisson fait partie des constantes élastiques. Il est compris entre -1 et 0,5. Les valeurs expérimentales obtenues dans le cas d'un matériau parfaitement isotrope sont très proches de la valeur théorique (1/4). Pour un matériau quelconque, on obtient en moyenne 0,3. Il existe également des matériaux à coefficient de Poisson négatif : on parle alors parfois de matériaux auxétiques. Le coefficient de poisson est donné sous la forme suivante:

$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \quad (\text{III.7})$$

III.5.4 Paramètres anisotropes:

Un milieu isotrope est un milieu dont les propriétés sont identiques quelle que soit la direction d'observation. Par exemple, les liquides ou les solides amorphes sont (statistiquement) isotropes alors que les cristaux, dont la structure est ordonnée et dépend donc de la direction, sont anisotropes. L'isotropie caractérise l'invariance des propriétés physiques d'un milieu en fonction de la direction. Le contraire de l'isotropie est l'anisotropie, qui est la propriété d'être dépendant de la direction. Son expression est donnée sous la forme:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{III.8})$$

Le tableau III.6 donne les valeurs calculées des propriétés Mécaniques pour nos cinq matériaux

Tableau III.6 : Propriétés mécaniques calculées pour LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi

Grandeurs Mécanique	LiSrN	LiSrP	LiSrAs	LiSrSb	LiSrBi
Module de cisaillement (GPa)G	36.96	23.95	24.31	18.40	17.06
Module de Young(GPa)	91.17	58.74	58.23	44.72	41.22
Coefficient de poisson ν	0.23	0.22	0.19	0.21	0.2
Paramètre anisotrope	0.54	0.92	1.02	1.47	1.36
B(GPa)	56.95	35.78	32.08	26.19	23.55

D'après le tableau III.6, Le coefficient de Poisson également fournit des informations sur le type de liaison chimique, qui est généralement au voisinage de 0,25 pour les matériaux ioniques et environ 0,1 pour les matériaux covalents, ce qui nous permet de dire que nos composés sont des matériaux ioniques.

Il est clair que le paramètre Anisotropie A est proche de l'unité pour les deux matériaux LiSrP et LiSrAs, ce qui nous permet de dire que ces composés sont isotropes. Mais pour les matériaux LiSrN , LiSrSb et LiSrBi sont des matériaux anisotrope

Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les quatre matériaux est en général en dessus de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/ fragile (fragile<1.75<ductile) ce qui nous permet de classer les composés comme des matériaux fragiles.

III.6 Propriétés électroniques:

L'étude de la structure électronique d'un matériau nécessite la détermination de la structure de bande électronique et la densité totale TDOS et partielle PDOS qui fournissent des informations importantes pour la caractérisation des propriétés électroniques de ce matériau.

III.6 1. Structure de bandes:

En physique du solide, les bandes d'énergie ou la structure de bandes est l'un des concepts les plus importants qui nous aide à étudier les propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteur et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leurs état fondamental. Généralement dans un cristal, les états électroniques des atomes sont regroupés en bande énergétiques, les électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites "gaps".

Pour étudier et comprendre l'état électronique de nos composés, nous avons calculé les structures de bandes de LiSrX (X=N, P, As, Sb et Bi) alliages semi-Heusler le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Les figures III.7 à III.11 montre la structure de bande calculée à l'aide de la méthode (GGA-PBE). D'après les figures, on observe que la bande de valence maximale pour les composés LiSrN et LiSrAs se trouve au point X, tandis que la bande de conduction minimale se trouve au point Γ , indiquent que les matériaux LiSrX (N et As) sont des semi-conducteurs avec un bande de gap indirect, et pour LiSrSb, la bande de valence maximale se trouve au point Γ et la bande de conduction minimale se trouvent au point X, indique que le composé LiSrSb est de semi-conducteur a un bande de gap indirect, et pour LiSrBi la bande de valence maximale se trouve au point L et la bande de conduction minimale se trouve au point Γ indique que le composé LiSrBi est semi-conducteur a un bande de gap indirect, mais pour LiSrP, la bande de valence maximale et la bande de conduction minimale se trouve au point X indique que ce matériaux semi-conducteur a un bande gap direct.

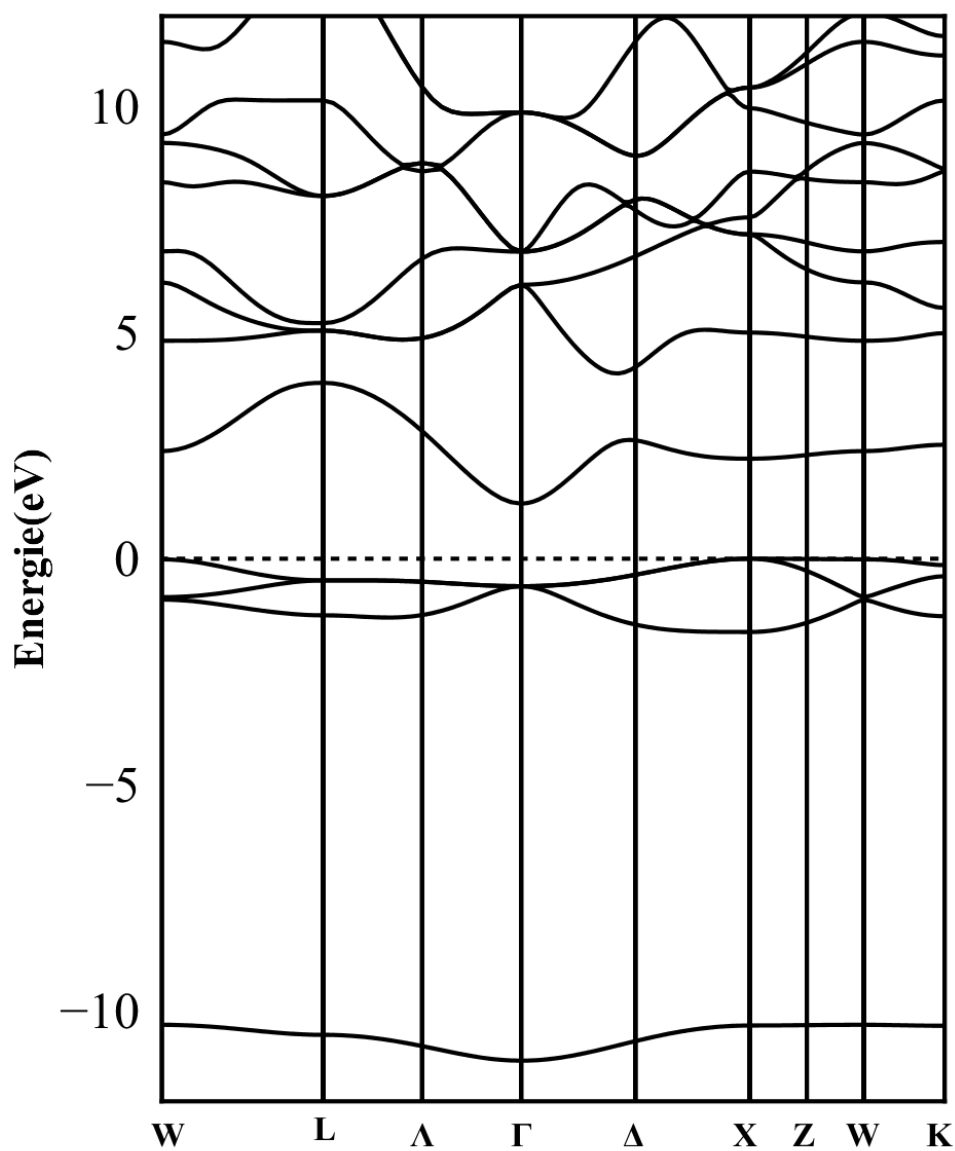


Figure III.7 : Structure de bande du matériau LiSrN

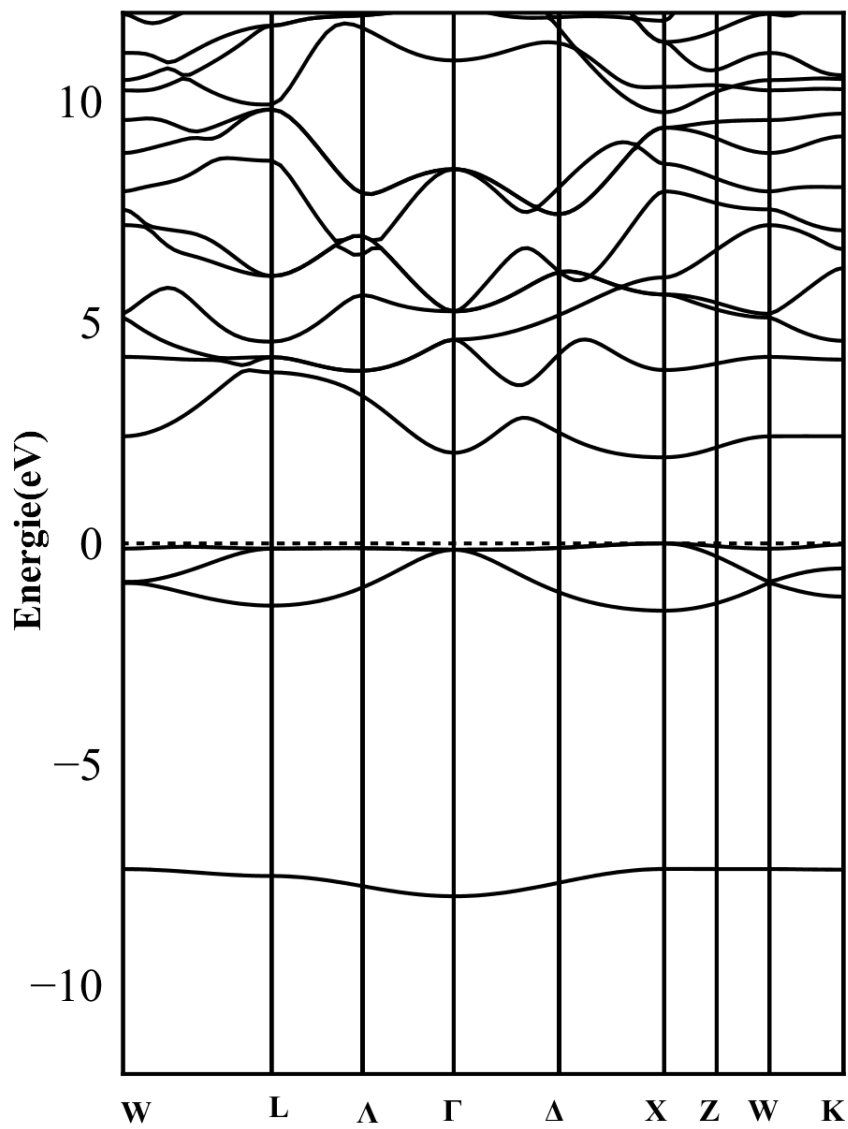


Figure III.8 : Structure de bande du matériau LiSrP

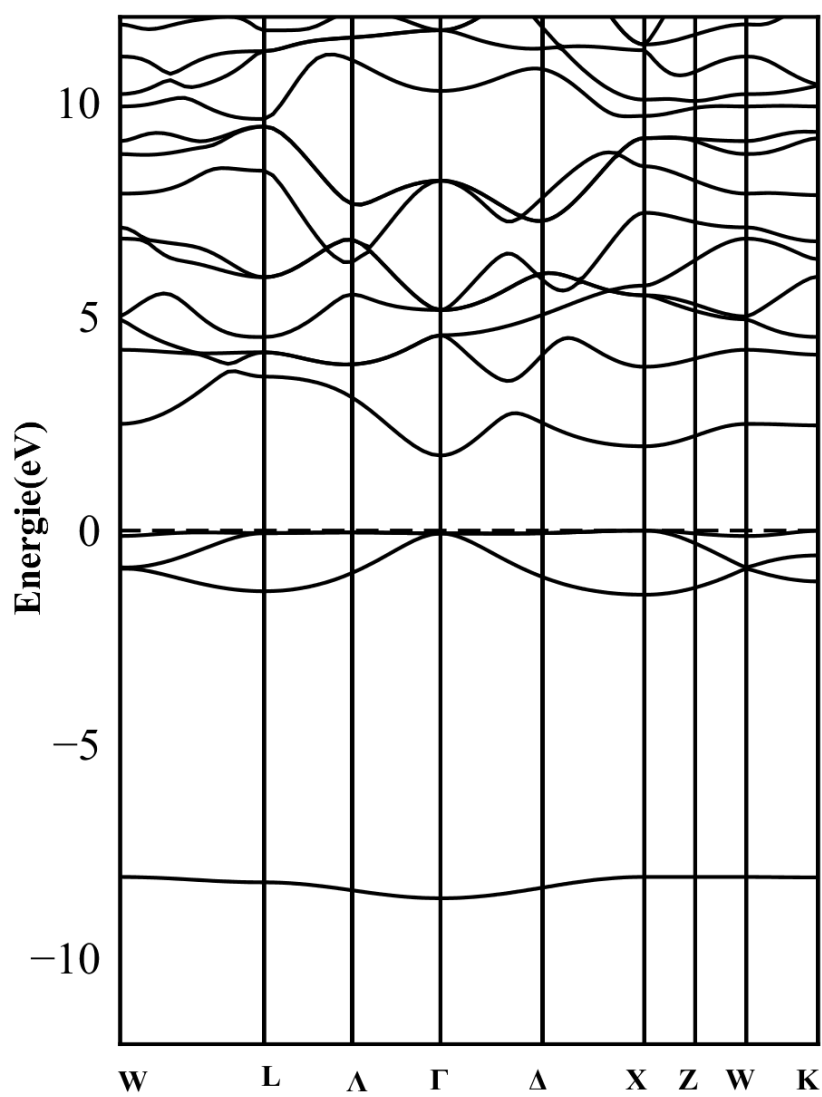


Figure III.9 : Structure de bande du matériau LiSrAs

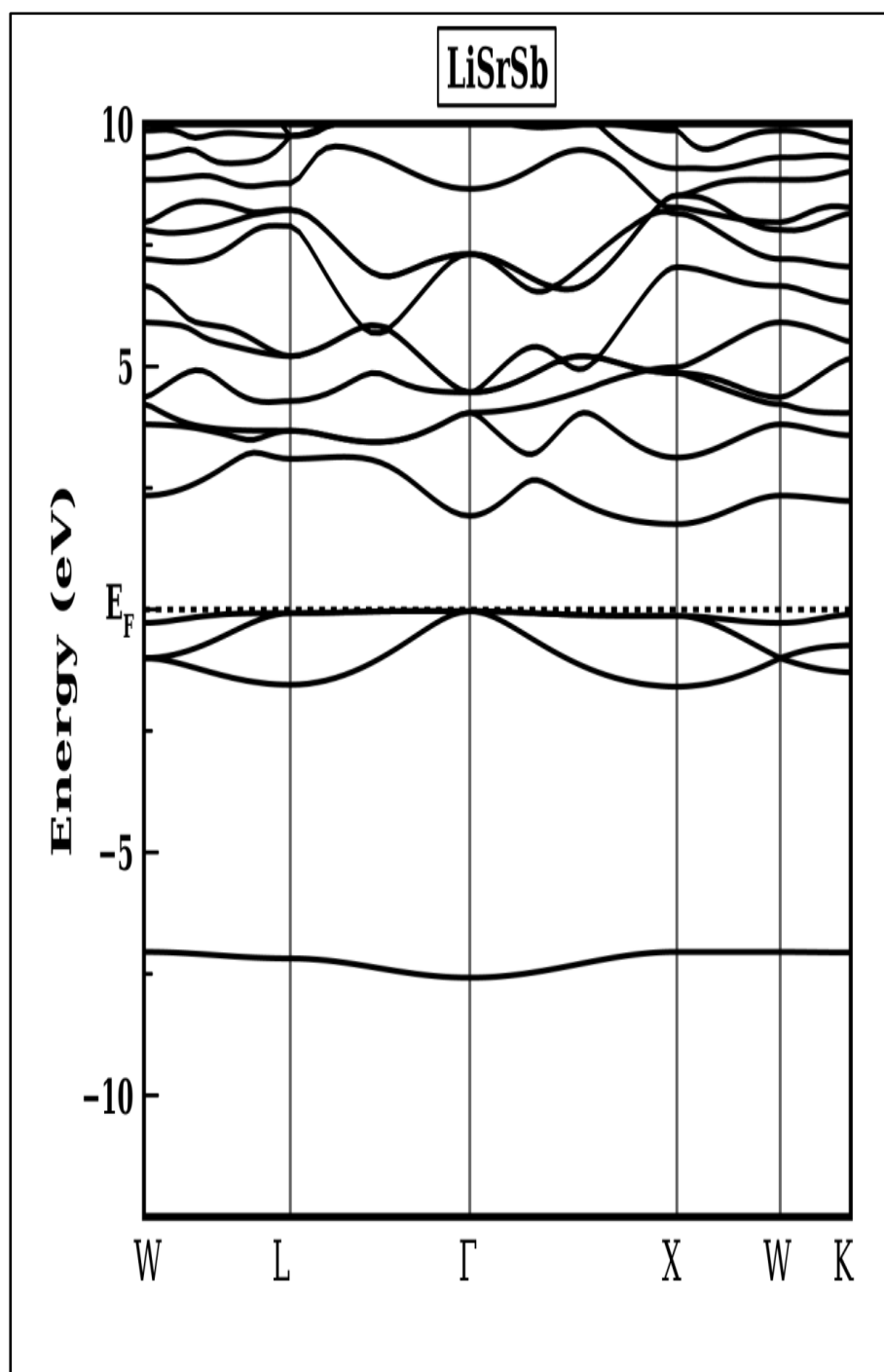


Figure III.10 : Structure de bande du matériau LiSrSb

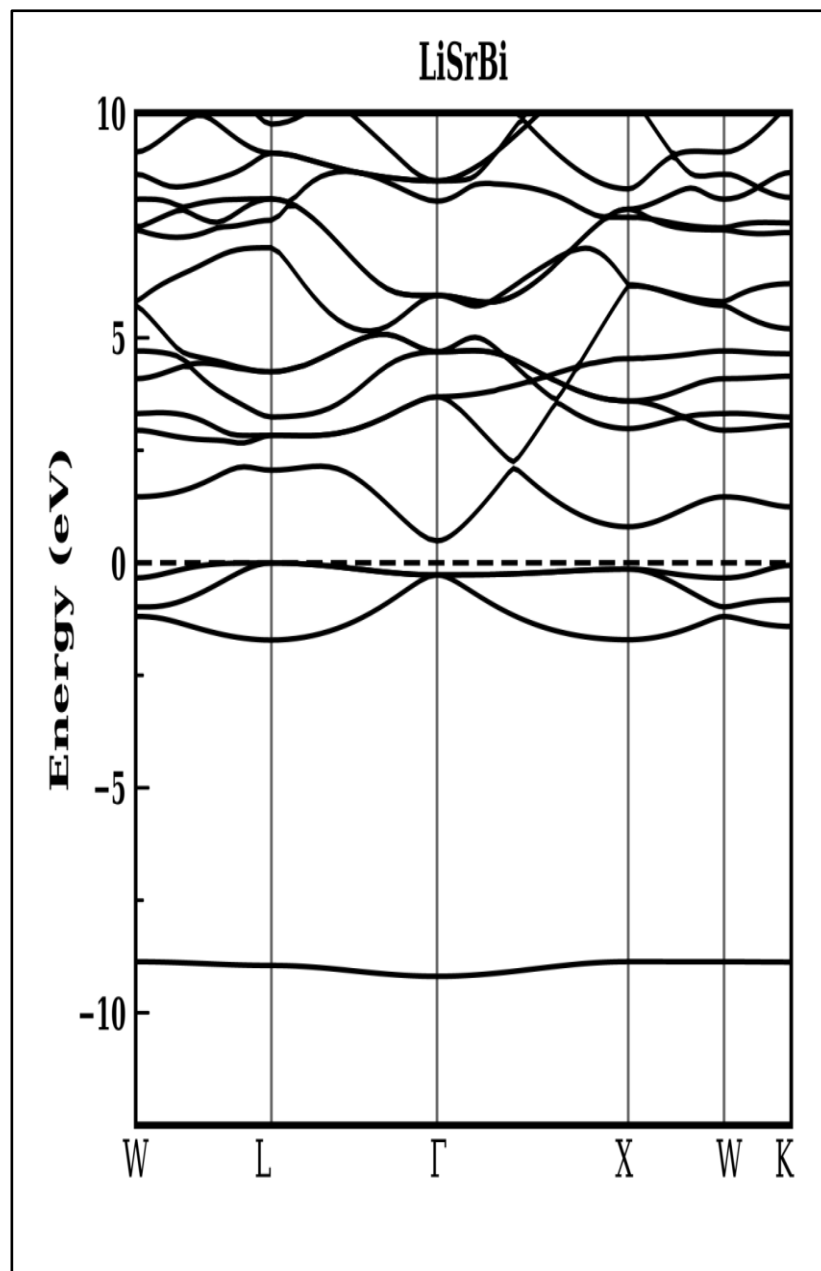


Figure III.11 : Structure de bande du matériau LiSrBi

Les écarts de bande obtenus des méthodes GGA-PBE et d'autres données antérieures sont énumérés au tableau III.7; les écarts de bande calculés sont respectivement de 1,21, 2,09, 1,74, 1.79 et 0.49 pour les composés LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi

Tableau III.7 : représentation des énergies de gape pour les matériaux LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb, LiSrBi

	LiSrN	LiSrP	LiSrAs	LiSrSb	LiSrBi
Energie de gap	1.21	2.09	1.74 1.93 ^[13]	1.79	0.49
Nature de gap	indirect	direct	indirect	indirect	indirect

III.6.2. Densités d'états électroniques:

La densité d'états électroniques, (en anglais Density Of States) ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. La détermination des spectres de densité d'états totale et partielle est intéressante pour une meilleure compréhension de la structure de bande. Elle permet aussi de connaître et d'analyser : la nature des liaisons chimiques, le type d'hybridation et les états responsables de la liaison et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. Pour bien comprendre la structure des bandes électroniques des alliages semi-Heusler dans cette étude, leur densité totale et partielle des états sont également présentées. Les graphiques sont présentés dans les figures III-12 à III-16.

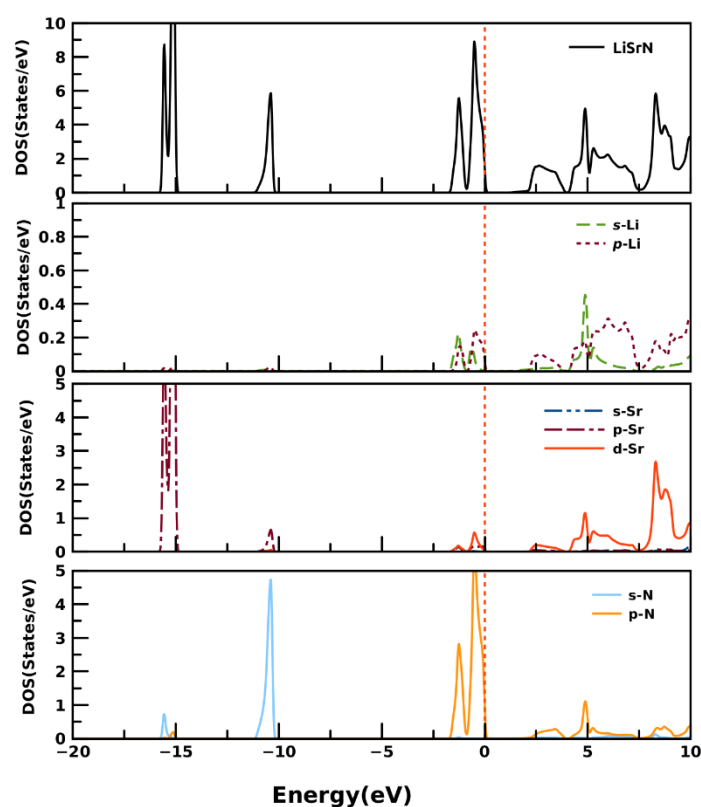


Figure III.12 : densité d'état totale et partielle de LiSrN

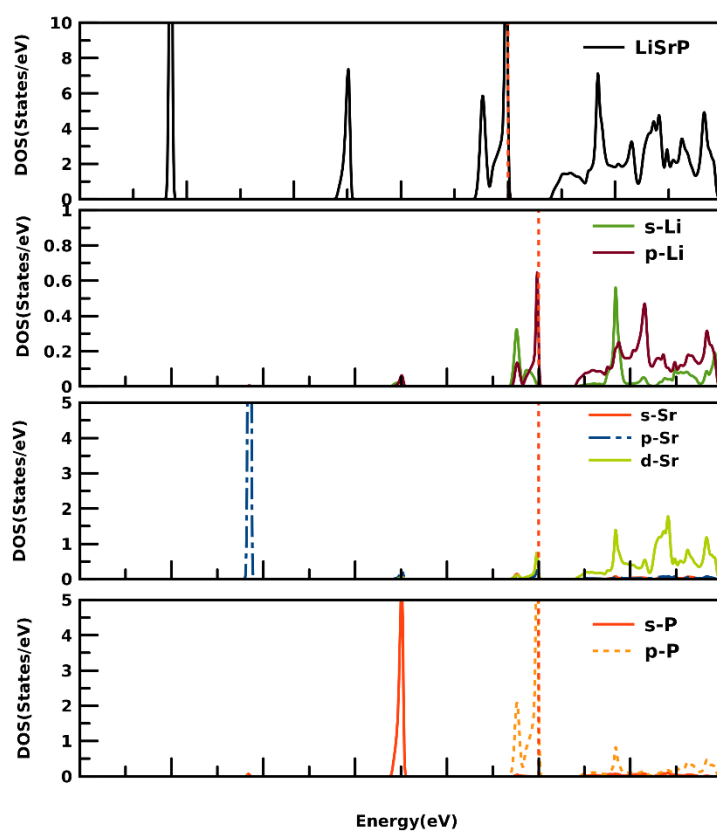


Figure III.13 : densité d'état totale et partielle de LiSrP

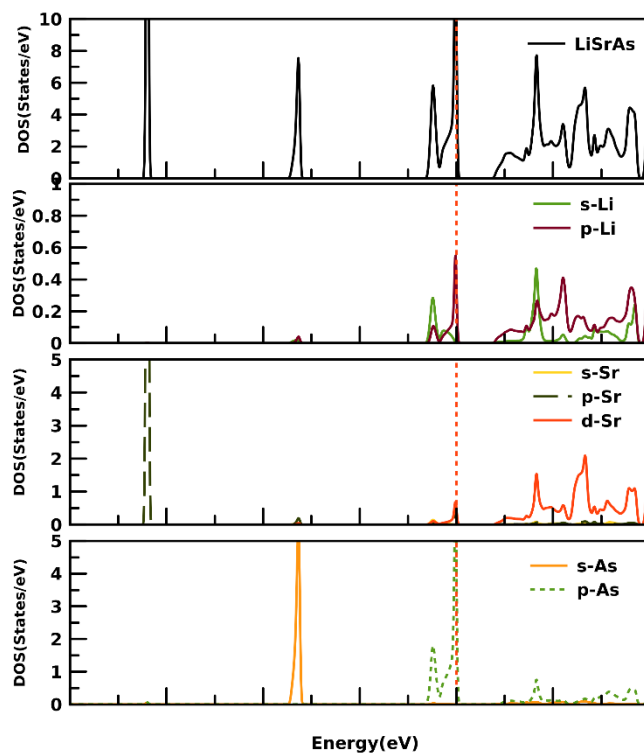


Figure III.14 : densité d'état totale et partielle de LiSrAs

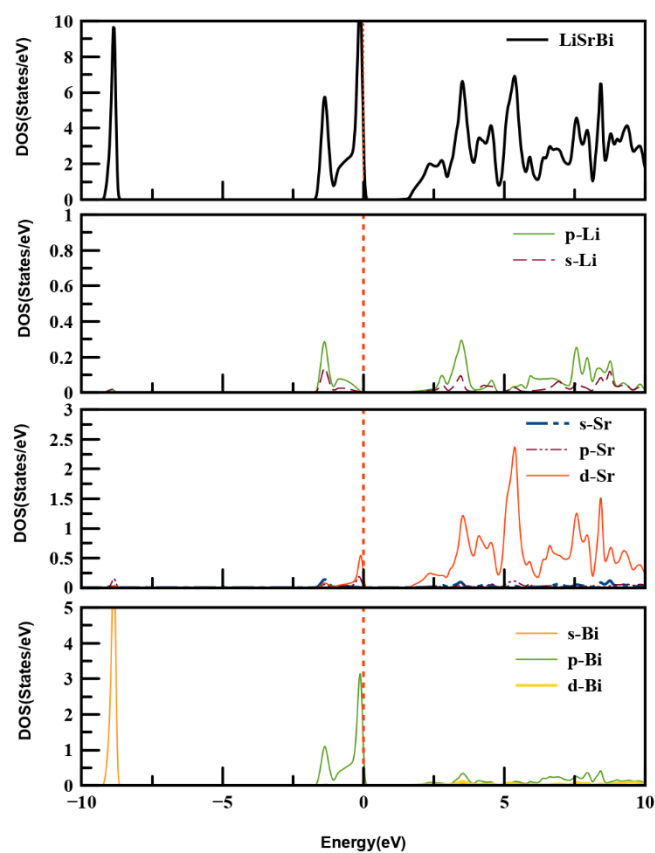


Figure III.15 : densité d'état totale et partielle de LiSrSb

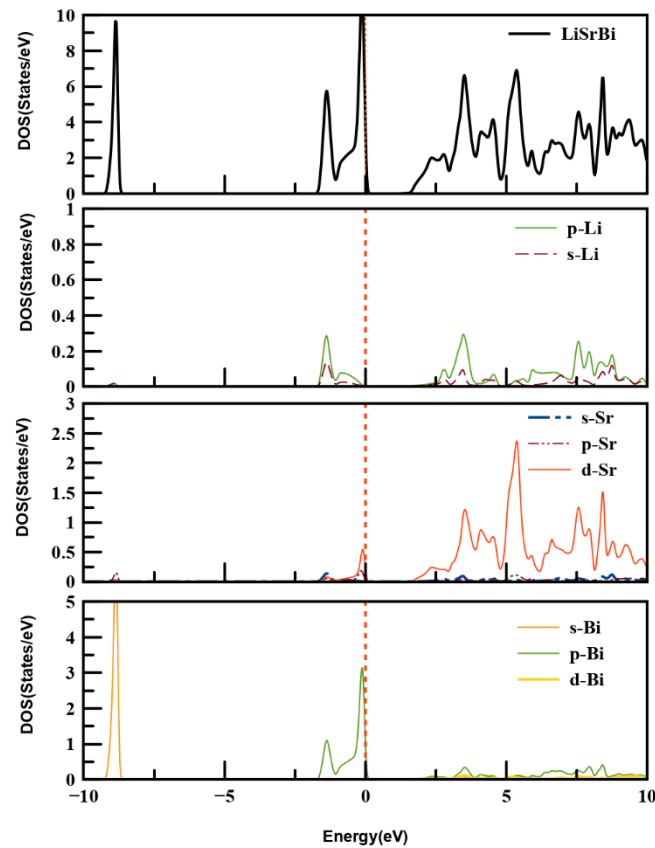


Figure III.16 : densité d'état totale et partielle de LiSrBi

Le profil global du TDOS et du PDOS est semblable pour les trois composés. Comme le montrent les figures, dans la gamme d'énergie considérée, l'atome de lithium ne participe pas à l'hybridation, tandis que le maximum de la bande de valence de -1,70 eV à 0 eV est représenté par l'hybridation entre les états N-2p et Sr-5s, les états P-3p et Sr-5s, P-états 3p et Sr-5s, états As-4p et Sr-5, états Sb-5p et Sr-5s, états Bi-6p et Sr-5s. Les partitions inférieures de -11 eV à -10 eV dans LiSrN, de -8.1 eV à -7.2 eV dans LiSrP et de -6.69 eV à -7.95 eV dans LiSrAs sont principalement dues aux états N-2, P-3, AS-4, Sb-5 et Bi-6 respectivement.

Dans tous les cas, la bande de conduction à partir de l'intervalle de bande est dominée principalement par l'état Sr-5.

III.7 Propriétés thermoélectroniques :

Les propriétés thermoélectriques des matériaux dépendent de la structure de bande électronique de LiSrX (X=N, P, As, Sb et Bi) alliages demi-Heusler et surtout au niveau du maximum de la bande de valence (MBV).

Les figures (III.17(a), III.18(a), III.19(a), III.20(a) et III.21(a)) montrent la variation du coefficient de Seebeck, également appelé la puissance thermoélectrique, de LiSrX (X=N, P, As, Sb et Bi) alliages livres en fonction du potentiel chimique pour différentes températures 300k, 600K et 900 K.

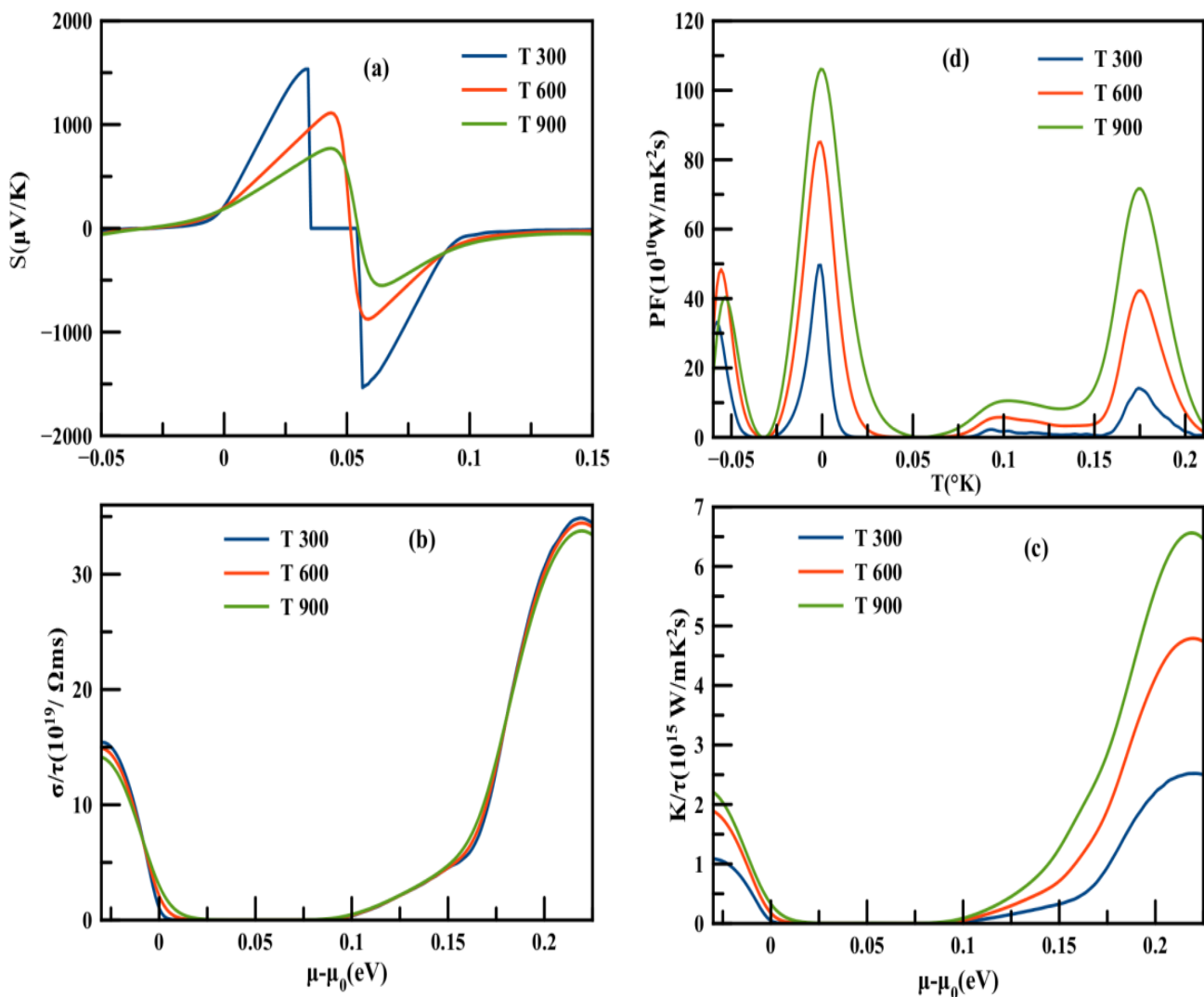


Figure III.17 : Propriétés thermoélectriques de LiSrN, (a) coefficient de Seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique (d) facteur de puissance par temps de relaxation

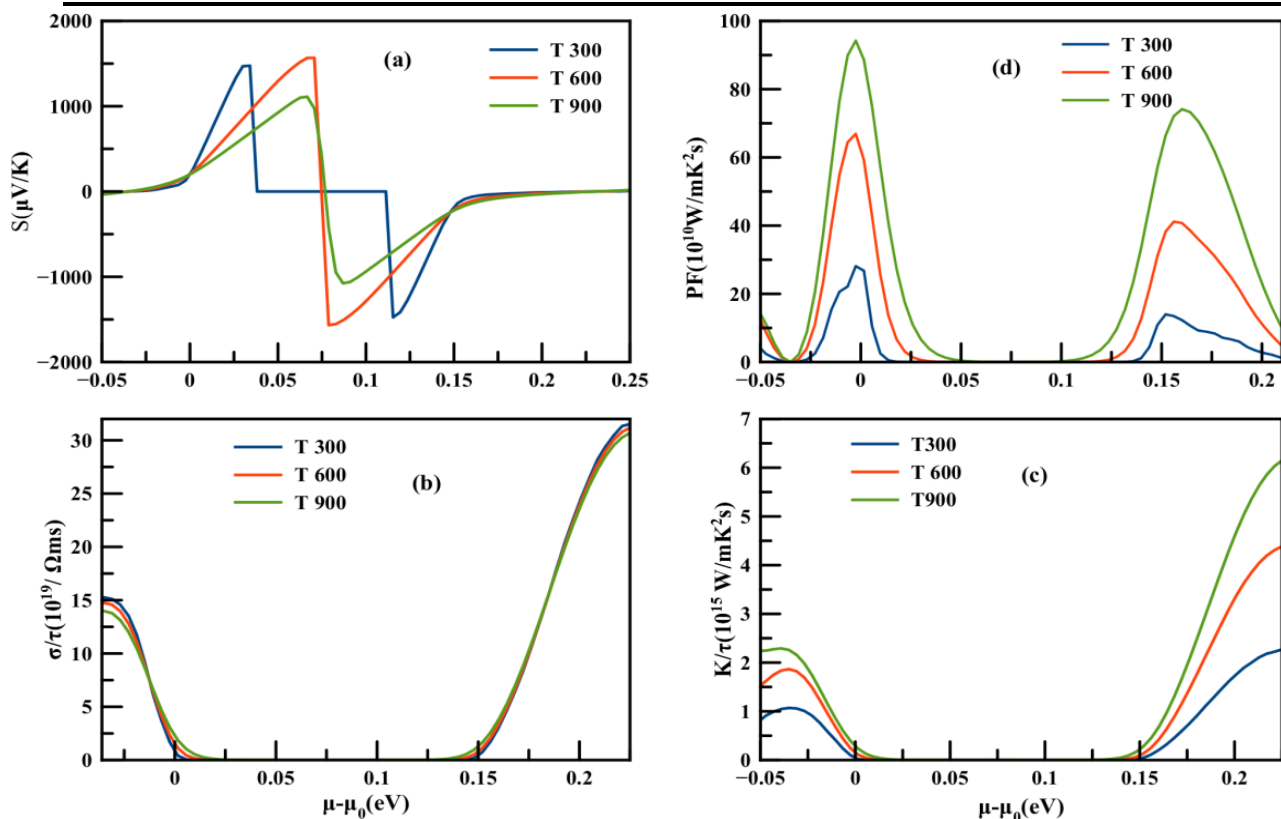


Figure III.18: Propriétés thermoélectriques de LiSrP, (a) coefficient de Seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique (d) facteur de puissance par temps de relaxation

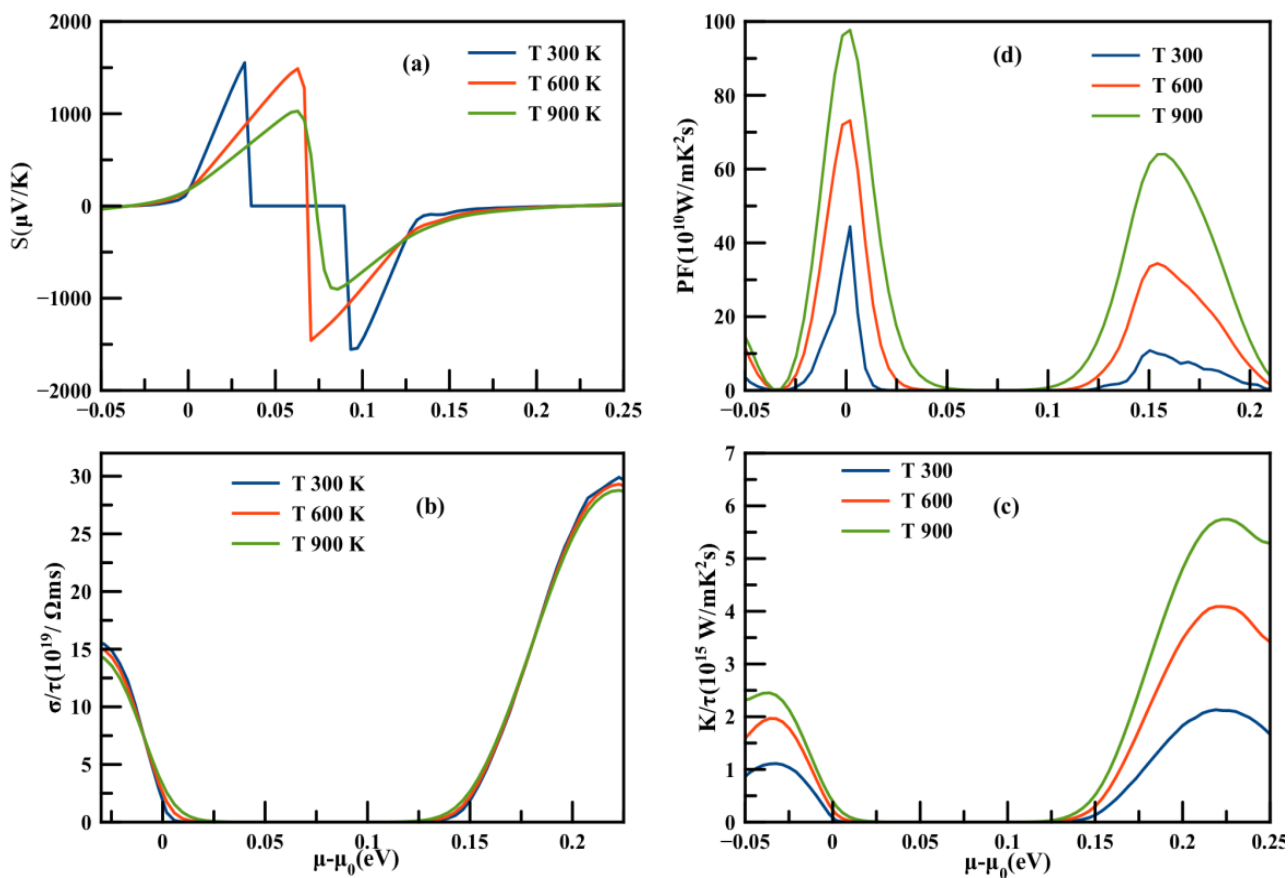


Figure III.19: Propriétés thermoélectriques de LiSrAs, (a) coefficient de seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique (d) facteur de puissance par temps de relaxation

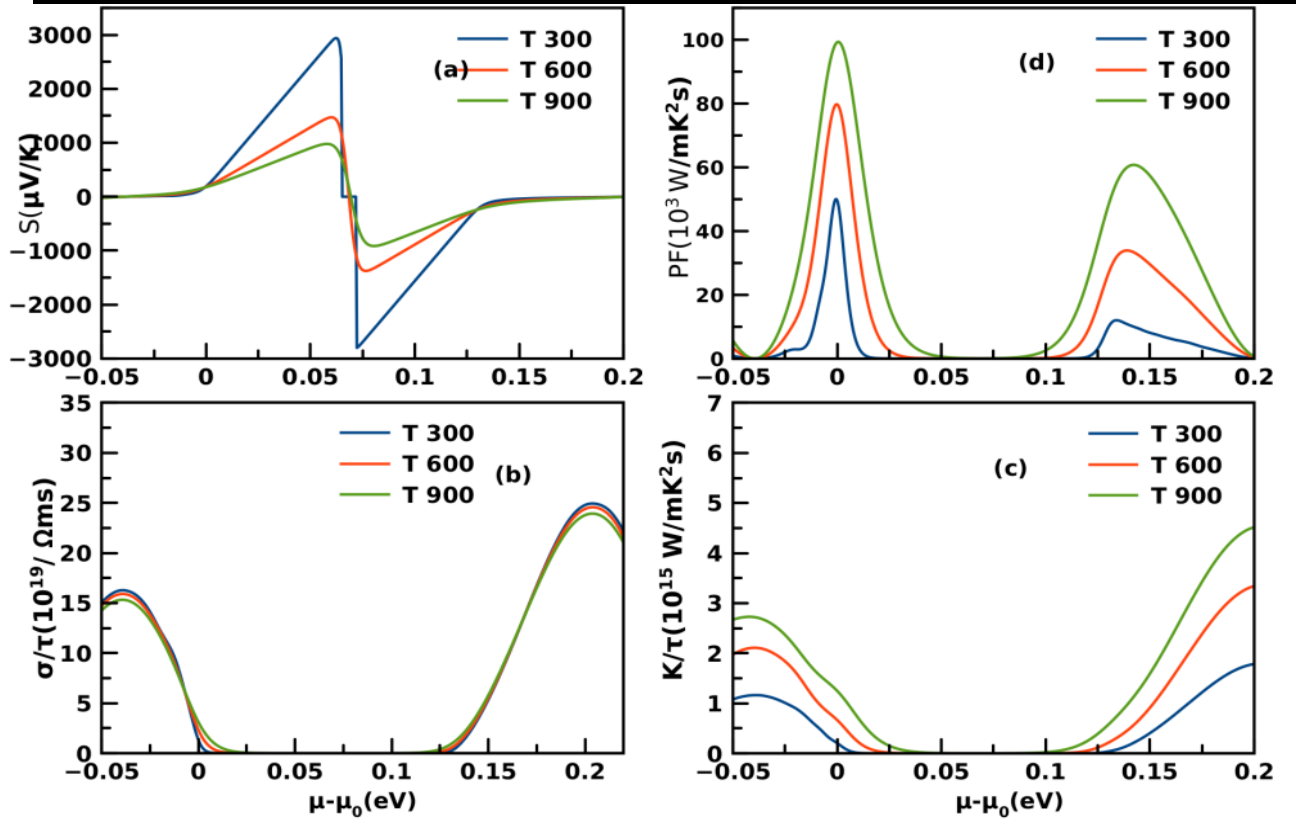


Figure III.20 : Propriétés thermoélectriques de LiSrSb, (a) coefficient de seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique (d) facteur de puissance par temps de relaxation

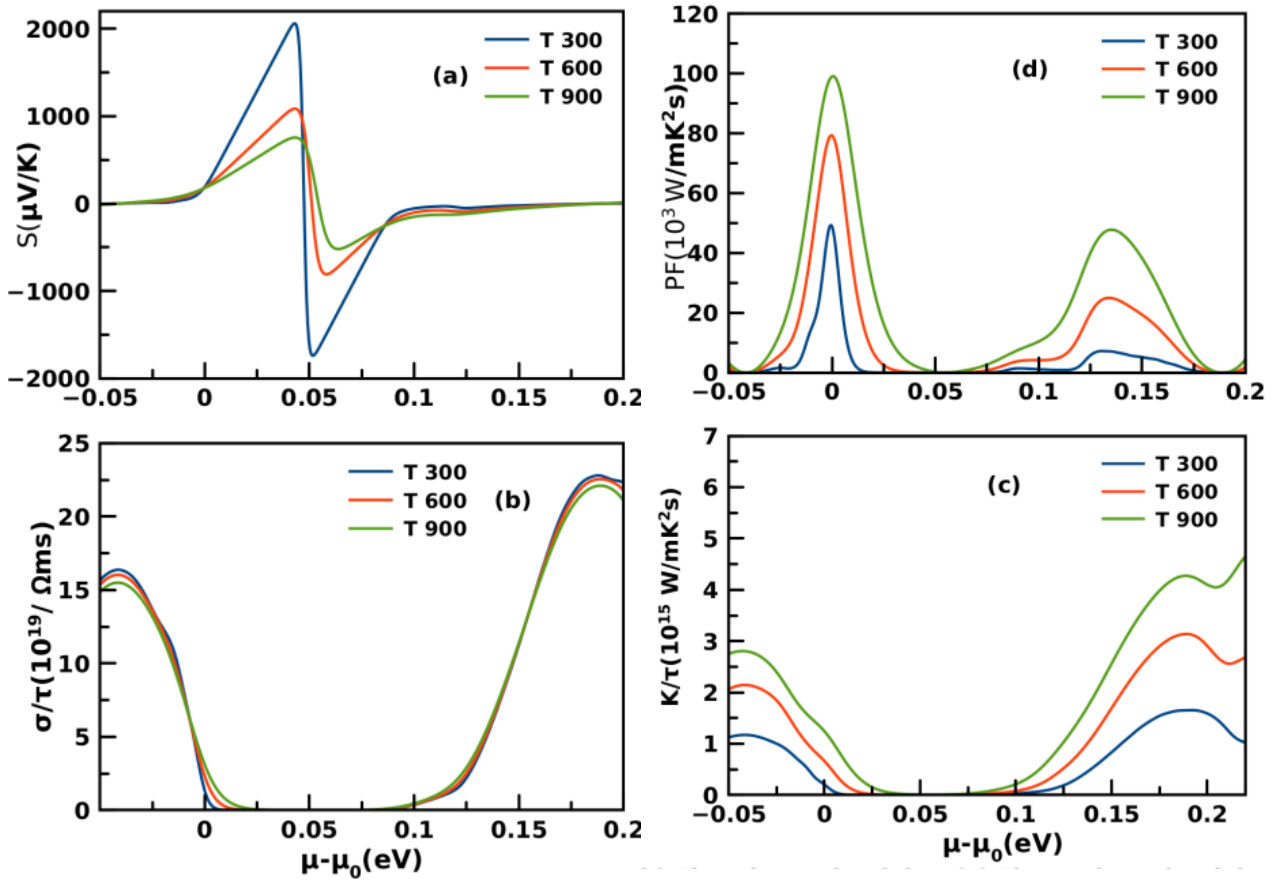


Figure III.21 : Propriétés thermoélectriques de LiSrBi, (a) coefficient de seebeck, (b) conductivité électrique, (c) conductivité thermique (d) facteur de puissance par temps de relaxation

Les valeurs positives (négatives) de ce paramètre montrent le type p(n)-type avec des trous (électrons) comme porteurs principaux. La figure montre que dans la gamme du potentiel chimique considéré, le coefficient de Seebeck a des valeurs significatives dans les régions négatives et positives, ce qui indique que les deux types de transporteurs peuvent être impliqués, et il est clair que la valeur de l'énergie thermoélectrique a de grandes valeurs pour les faibles valeurs du potentiel chimique. Les valeurs maximales du coefficient de Seebeck sont indiquées dans le tableau. III.8.

Tableau III.8 : les valeurs maximales du coefficient de Sibeec S ($\mu\text{V/K}$) ; conductivité électrique $\sigma(10^{19}/\Omega\text{ms})$; conductivité thermoélectrique $\kappa(10^{14}\text{w/mk}^2\text{s})$ et Facteur de puissance par temps de relaxation ($*10^{10}$) pour les matériaux LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb, LiSrBi

Matériau		p-Type				n-Type			
		S	σ	κ	PF	S	σ	κ	PF
LiSrN	300K	1534	15.35	1.08	49	-1534	34.83	2.51	14.18
	600K	1112	14.86	1.88	85	-876	34.41	4.78	42.2
	900K	770	14.06	2.17	106	-551	33.15	6.56	71.4
LiSrP	300K	1475	15.26	1.05	28	-1475	31.33	2.27	13.99
	600K	1567	14.76	1.86	66	-1567	30.79	4.38	41
	900K	1111	13.98	2.29	94	-1075	30.27	6.15	74
LiSrAs	300K	1553	14.44	1.11	44	-1553	29.91	2.11	10.8
	600K	1488	14.95	1.96	73	-1457	29.30	4.08	34
	900K	1028	14.21	2.45	97	-902	28.77	5.74	64
LiSrSb	300K	2937	16.28	1.16	50	-2802	25	2.82	11.95
	600K	1472	15.90	2.1	79.57	-1365	24.57	4.04	33.78
	900K	977	15.33	2.72	99.32	-912	23.93	5.37	60.76
LiSrBi	300K	2059	16.37	1.16	49.95	-1734	22.79	1.65	7.22
	600K	1085	16.01	2.10	79.67	-809	22.54	3.13	24.98
	900K	755	15.49	2.8	99.07	-519	22.09	4.76	47.77

D'après le tableau.III.8, lorsque nous augmentons la température de 300 K à 900 K, la valeur maximale du coefficient de Seebeck diminue considérablement jusqu'à 50,19 % (35,91 %), 75,32 % (72,88 %), 66,19 % (58,08 %), 33,26% (31,89%) et 36,03% (43,70) pour le type p (n) dans le cas de LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi respectivement. De la température 300K à 900k nous voyons que le coefficient de Seebeck diminue considérablement pour les régions (type n, type p) dans le cas des composé LiSrN, LiSrSb et LiSrBi comparer avec les deux composés LiSrX (X = P, As).

Le mouvement des électrons des régions à haute température vers les régions à basse température provoque un courant électrique. La valeur élevée de la conductivité électrique implique de bons matériaux pour les applications thermoélectriques, les tracés de la conductivité électrique des composés LiSrX (X=N, P, As, Sb, et Bi) en fonction du potentiel chimique à des températures de 300K, 600K et 900K sont affichés dans Les figures (III.17(b), III.18(b), III.19(b), III.20(b) et III.21(b)). La conductivité électrique dans la région de potentiel chimique positif est plus élevée que dans la région négative.

Ce résultat montre que le dopage des électrons dans ces alliages LiSrX (X= N, P, As, Sb et Bi) sera plus avantageux pour leur performance thermoélectrique que le dopage des trous, à 300 K la valeur maximale de conductivité électrique est de 15,4 ($10^{19}/\Omega\text{ms}$) à -0,028 eV, 15,26 ($10^{19}/\Omega\text{ms}$) à -0,035 eV, 14,4($10^{19}/\Omega\text{ms}$) à -0,028 eV, 16,27($10^{19}/\Omega\text{ms}$) à -0,038 eV et 16,37($10^{19}/\Omega\text{ms}$) à -0,041 eV pour LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi respectivement. On perçoit également que l'augmentation de la température diminue légèrement la conductivité électrique de ces alliages de semi-Heusler, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la concentration de porteurs plus les collisions et le phénomène de diffusion à des températures élevées.

Dans ce travail, seule la contribution électronique à la conductivité thermique des alliages LiSrX(X =N, P, As, Sb et Bi) est prise en compte. Les figures (III.17(c), III.18(c), III.19(c), III.20(c) et III.21(c)) illustrent la variation de la conductivité thermique électronique en fonction du potentiel chimique aux températures 300K, 600K et 900K. Il est à noter que les tracés de conductivité thermique électrique et électronique ont un profil très similaire.

Ces résultats sont conformes à la loi Wiedemann-Franz, qui établit le rapport proportionnel entre eux comme suit : $k=\sigma LT$. Cependant, contrairement à la conductivité électrique, la conductivité thermique des électrons augmente de façon spectaculaire avec l'augmentation de la température de 300 K à 900 K. À 300 K, la valeur maximale de ce paramètre pour le type p

est de $1,09 (10^{15} \text{W/mK}^2\text{s})$, $1,05 (10^{15} \text{W/mK}^2\text{s})$, $1,11 (10^{15} \text{W/mK}^2\text{s})$, $1,16 (10^{15} \text{W/mK}^2\text{s})$ et $1,16 (10^{15} \text{W/mK}^2\text{s})$, dans le cas de LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi respectivement. Alors que pour le type n, il continue d'augmenter même à des potentiels chimiques supérieurs à $0,21 \text{ eV}$.

Le facteur de puissance PF est un facteur important pour examiner l'efficacité du matériau thermoélectrique. Il peut être déterminé par l'information du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique ($\text{PF} = S^2 \sigma$). Les figures (III.17(d), III.18(d), III.19(d), III.20(d) et III.21(d)), montrent les graphiques du facteur de puissance calculé par rapport au temps de relaxation pour LiSrX (X=N, P, As, Sb et Bi)

Pour les matériaux étudiés et à 300 K les courbes montrent que le minimum du facteur de puissance est nécessaire. Cependant, nous remarquons que si la température augmente les valeurs du facteur de puissance augmentent et deviennent un maximum à 900 K .

Les facteurs de puissance maximale calculés par rapport au potentiel chimique sont énumérés au tableau 3. À une température de 900 K , le facteur de puissance maximal pour le type p est de $106 \cdot 10^{10} \text{W/mk}^2\text{s}$ ($-0,0008 \text{ eV}$), $94 \cdot 10^{10} \text{W/mk}^2\text{s}$ ($-0,0025 \text{ eV}$), $97 \cdot 10^{10} \text{W/mk}^2\text{s}$ ($-0,0019 \text{ eV}$), $99 \cdot 10^{10} \text{W/mk}^2\text{s}$ ($-0,0012 \text{ eV}$) et $99 \cdot 10^{10} \text{W/mk}^2\text{s}$ ($-0,0010 \text{ eV}$) pour le type n, les valeurs sont de $71,4 \cdot 10^{10} \text{W/mk}^2\text{s}$ ($0,17 \text{ eV}$), $74 \cdot 10^{10} \text{W/mk}^2\text{s}$ ($0,16 \text{ eV}$) et $64,0 \cdot 10^{10} \text{W/mk}^2\text{s}$ ($0,15 \text{ eV}$), $60,76 \cdot 10^{10} \text{W/mk}^2\text{s}$ ($0,14 \text{ eV}$), $47,77 \cdot 10^{10} \text{W/mk}^2\text{s}$ ($0,13 \text{ eV}$), de LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi respectivement. À température ambiante.

Références:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, «Wien2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties», 2th Edition, Vienna University of Technology, Vienna, (2001).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev. 136,B864(1964).
- [3] W.Kohn and L.J.Sham, Phys.Rev.140,A1 133(1965).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna(2001).
- [5] D.Singh, Planes Waves, Pseudo-Potential sand the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dortrecht, London, 1994.
- [6] J.P.Perdew, K. Burke, and M. Ernzerh of,Phys. Rev. Lett. 77,3865(1996).
- [7] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, Comput. Phys. Commun. 175 (1) (2006) 67
- [8] F.Birch , Phys Rev. 71(1947) 809
- [9] R.A.deGroot,F.M.Mueller,P.G.vanEngen,K.H.J.Buschow,Newclassofmaterials:half-metallicferromagnets, PhysicalReviewLetters50(1983)2024–2027.
- [10] R. Umamah eswari et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 350 (2014) 167173
- [11] M. Manikandan et al. Solid State Communications 291 (2019)36–42
- [12] LMTO
- [13] Anindya Roy, Joseph W. Bennett, Karin M. Rabe, and David Vanderbilt, PhysicalReviewLetters109, (2012)037602
- [14] M. J. Mehl, Phys. Rev. B47, 2493(1993).
- [15] Born Max, Huang Kun, dynamical theory of crystallattices (paper) (reissue 1998).
- [16] Bejan, A. & Allan, A. D. Heat Transfer Handbook (Wiley, New York, 2003), p. 1338

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Pour résumer notre travail : nous avons exploré les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques de LiSrN, LiSrP, LiSrAs, LiSrSb et LiSrBi alliages semi-Heusler en utilisant les premiers calculs de principes basés sur la méthode FP-LAPW et la théorie de transport de Boltzmann. Il a été constaté qu'énergétiquement l'état le plus stable est de type 2 pour les quatre composés LiSrN, LiSrP, LiSrAs et LiSrSb et type 3 pour le composé LiSrBi ; nous avons remarqué que la constante de treillis est élevée tandis que le module de vracs diminuait en remplaçant les ions de taille croissante. Nos résultats indiquent que les cinq composés sont mécaniquement stables, et qu'ils sont plus résistants à la déformation unidirectionnelle qu'à la déformation par cisaillement, nos résultats indiquent que la rigidité diminue dans l'ordre suivant :

LiSrN > LiSrP > LiSrAs > LiSrSb > LiSrBi, cet ordre décroissant peut être dû à la diminution de la force de liaison covalente entre l'atome Sr et les atomes X. Pour les propriétés thermoélectriques, le coefficient de Seebeck a des valeurs significatives dans les régions positives et négatives, ce qui suggère que les deux types de supports peuvent être impliqués. Les résultats montrent que les valeurs du facteur de puissance pour une région de type p des matériaux étudiés sont supérieures à la région de type n.