

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : Physique Computationnelle

Par

NEGADI Abdelhakim

Sur le thème

**Structures et propriétés électroniques et thermoélectriques des
composés de type Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) : Etude comparative**

Soutenu le 06 / 07 / 2021 devant le jury composé de :

Mr LASRI Boumediene	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr DINE Khaled	M.C.A	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mme MOKHTARI Habiba	M.A.A	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinatrice
Mme TEMMAR Fatma	M.C.B	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinatrice

Année Universitaire 2020 - 2021



Remerciements

Je remercie, en premier lieu ALLAH, le tout puissant, de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

J'adresse mes vifs remerciements à mon encadreur :

Dr Dine Khaled, pour son suivi, sa patience, sa disponibilité, ses conseils et ses critiques constructives pour l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie l'ensemble de mon jury de soutenance, Monsieur le président Pr Lasri et Mme Mokhtari et Mme Temmar, pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail, et pour le temps consacré à juger, et à débattre ce travail.

Je remercie ma famille, pour leur soutien indéfectible, et pour m'avoir appris l'endurance, la ténacité, en m'encourageant à ne jamais fléchir.

Je tiens à présenter mes sincères remerciements à travers ces lignes, aux personnes qui m'ont aidé et qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Je remercie tous les enseignants de l'université Dr. Moulay Tahar, en particulier ceux de la faculté des sciences.



Dédicace

Je dédie ce travail à mes parents qui m'ont
chaleureusement supporté et encouragé tout au
long de mon parcours : ma mère et mon père.

À mes frères et mes sœurs.

À tous mes amis ainsi que les familles NEGADI, ALLALI

À toute la promotion «2020-2021»

Negadi Abdelhakim

Résumé :

Dans ce travail, une étude ab initio est menée, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour revisiter les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de trois composés semiconducteurs (Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn), et ce en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). Pour un meilleur traitement semi-local du potentiel d'échange et de corrélation, on a fait appel à la méthode de Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ). Les paramètres de structure obtenus (paramètres de maille, volumes, modules de compressibilité, etc.) sont en très bon accord avec les résultats des autres travaux théoriques et expérimentaux.

L'étude de la structure de bande électronique et de la densité d'états de ces composés semiconducteurs montre que les trois composés Mg_2X ($\text{X}=\text{Si}$, Ge et Sn) possèdent un gap indirect suivant la direction $\Gamma \rightarrow \text{X}$, et que la correction TB-mBJ a bien amélioré la valeur du gap et fournit une meilleure description des propriétés électroniques de ces trois composés. Le calcul des coefficients et paramètres thermoélectriques est effectué en utilisant le code BotzTraP, qui utilise l'équation de transport basé sur le modèle semi-classique de Boltzmann. Ce dernier a confirmé que ces trois composés semiconducteurs possèdent un très bon facteur de mérite, et un facteur de puissance et un coefficient de Seebeck important, et sont alors très intéressants et très prometteurs de point de vue thermoélectrique.

Mots Clés : semiconducteurs, DFT, GGA, Mg_2X ($\text{X}=\text{Si}$, Ge , Sn), propriétés électroniques, propriétés thermoélectriques.

Abstract :

In this work, an ab initio study is carried out, within the framework of the density functional theory (DFT), to revisit the structural, electronic and thermoelectric properties of three semiconductor compounds (Mg_2Si , Mg_2Ge and Mg_2Sn), and this by using the approximation of the generalized gradient (GGA-PBE). For a better semi-local treatment of the exchange and correlation potential, the method of Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) was used. The structural parameters obtained (lattice parameters, volumes, bulk modulus, etc.) are in very good agreement with the results of other theoretical and experimental work.

The study of the electronic band structure and the density of states of these semiconductor compounds shows that the three Mg_2X compounds ($\text{X} = \text{Si}$, Ge and Sn) have an indirect gap in the $\Gamma \rightarrow \text{X}$ direction, and that the TB-mBJ correction has much improved the value of the gap and provides a better description of the electronic properties of these compounds. The calculation of thermoelectric coefficients and parameters is performed using the BotzTraP code, which uses the transport equation based on the semi-classical Boltzmann model. The latter confirmed that these three semiconductor compounds have a very good figure of merit, and a high power factor and Seebeck coefficient, and are therefore very interesting and very promising from a thermoelectric point of view.

Keywords : Semiconductor, Mg_2X ($\text{X} = \text{Si}$, Ge and Sn), DFT, GGA, TB-mBJ, thermoelectric.

ملخص :

في هذا العمل ، تم إجراء دراسة نظرية ، في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، لإعادة النظر في الخصائص الهيكلية والإلكترونية والكهروحرارية لثلاثة مركبات مهمة جدا من أشباه موصلات وهي (Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn) ، وذلك باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) لدراسة بنية هذه المواد. ولكن من أجل معالجة شبه محلية أفضل لإمكانية التبادل والارتباط ، تم استخدام طريقة TB-mBJ.

تتوافق المعلمات الهيكلية التي تم الحصول عليها (معلمات الشبكة ، والأحجام ، ومعاملات الانضغاط ، وما إلى ذلك) بشكل جيد جدًا مع نتائج الأعمال النظرية والتجريبية الأخرى في حدود هامش الارتياح المقبول جدا.

تظهر دراسة الخصائص الإلكترونية (النطاق الإلكتروني وكثافة حالات) أن هذه المركبات الثلاثة (Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn) لها فجوة إلكترونية غير مباشرة في الاتجاه $\Gamma \leftarrow X$ ، وأن التصحيح المستعمل له تأثير إيجابي بشكل كبير على قيمة الفجوة، ويقدم وصفًا أفضل للخصائص الإلكترونية لهذه المركبات الثلاثة.

تم حساب المعاملات الكهروحرارية باستخدام برنامج BoltzTraP ، والذي يستخدم معادلة النقل على أساس نموذج بولتزمان Boltzmann شبه الكلاسيكي. هذا الحساب أكد أن هذه المركبات الثلاثة لها قيمة جيدة جدًا من حيث الجدارة ، وعامل قدرة عالي ومعامل سيبيك جيد، وبالتالي فهي مواد مثيرة جدًا للاهتمام وواعدة جدًا من وجهة نظر الكهروحرارية.

الكلمات الرئيسية : أشباه الموصلات ، نظرية الكثافة الوظيفية DFT ، تقريب التدرج المعمم GGA ،

الخصائص الإلكترونية ، الخواص الكهروحرارية

Table des matières :

Résumé :.....	III
Abstract :	IV
: ملخص	V
Table des matières :	VI
Liste des figures :.....	8
Liste des tableaux :.....	10
Introduction Générale	11
Références :	13
Chapitre 1 : La thermoélectricité	14
Introduction :	15
I. Bref historique de la thermoélectricité :.....	15
II. Les effets thermoélectriques :.....	17
1. L'Effet Seebeck :	17
2. L'effet Peltier :	17
3. L'effet Thomson :.....	18
III. Les coefficients thermoélectriques:.....	19
1. Le facteur de mérite :	21
2. La conductivité électrique :	22
3. La conductivité thermique :	25
Références :	26
Chapitre 2 : Concepts théoriques.....	27
Introduction :	28
I. La théorie de la fonctionnelle de la densité :	28
II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :.....	30
III. Les théorèmes de Kohn et Sham:	30
IV. L'approximation de la densité locale :	32
V. L'approximation du gradient généralisé :	32
VI. Approches pour les systèmes fortement corrélés :	33
VII. Les méthodes de modélisation des fonctions d'ondes :.....	34
Références :	35

Chapitre 3 : Méthode et paramètres de calcul	37
Introduction :	38
I. Brève description du code WIEN2k :	38
II. Méthodologie et Paramètres de calcul :	42
Références :	45
Chapitre 4 : Résultats et discussion.....	46
Introduction :	47
I. Les propriétés structurales :	48
II. Les propriétés électroniques :	53
1. Les structures de bandes électroniques :	53
2. Les densités d'états électroniques :	59
III. Les propriétés thermoélectriques :	63
1. Le coefficient de Seebeck :	64
2. La conductivité électrique :	67
3. La conductivité thermique :	68
4. Le facteur de puissance :	69
5. Le facteur de mérite :	71
Références :	75
Conclusion Générale.....	78

Liste des figures :

Figure I.1	Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck	Page 16
Figure I.2	Description de l'effet Peltier	Page 17
Figure I.3	L'effet Thomson	Page 17
Figure I.4	Schéma descriptif de l'effet Seebeck	Page 19
Figure I.5	Evolution des paramètres thermoélectriques des matériaux en fonction de la concentration des porteurs n à température ambiante	Page 21
Figure I.6	La conductivité électrique de quelques matériaux	Page 23
Figure III.1	L'organigramme du code WIEN2k	Page 39
Figure III.2	Le schéma représentant le cycle SCF de WIEN2k	Page 40
Figure III.3	structure cristalline du système Mg_2X	Page 42
Figure IV.1	Variation de l'énergie totale du Mg_2Si en fonction du volume par GGA	Page 48
Figure IV.2	Variation de l'énergie totale du Mg_2Ge en fonction du volume par GGA	Page 48
Figure IV.3	Variation de l'énergie totale du Mg_2Sn en fonction du volume par GGA	Page 49
Figure IV.4	La première zone de Brillouin de la structure CFC	Page 54
Figure IV.5	Structure de bandes électroniques du Mg_2Si par GGA-PBE+TB-mBJ	Page 55
Figure IV.6	Structure de bandes électroniques du Mg_2Si par GGA-PBE+TB-mBJ	Page 55
Figure IV.7	Structure de bandes électroniques du Mg_2Si par GGA-PBE+TB-mBJ	Page 56
Figure IV.8	Les densités d'états totales du Mg_2Si , Mg et Si	Page 58
Figure IV.9	Les densités d'état totales et partielles du Mg	Page 59
Figure IV.10	Les densités d'état totales et partielles du Si	Page 59
Figure IV.11	Les densités d'états totales du Mg_2Ge , Mg et Ge	Page 59
Figure IV.12	Les densités totales du Mg_2Sn , Mg et Sn	Page 60
Figure IV.13	Les densités d'états totale et partielles du Sn	Page 60

<i>Figure IV.14</i>	<i>Le coefficient Seebeck en fonction du potentiel chimique pour différentes températures de du Mg_2Si</i>	Page 64
<i>Figure IV.15</i>	<i>Le coefficient Seebeck en fonction du potentiel chimique pour différentes températures de du Mg_2Ge</i>	Page 65
<i>Figure IV.16</i>	<i>La conductivité électrique sur tau en fonction du potentiel chimique pour différentes températures de du Mg_2Si</i>	Page 66
<i>Figure IV.17</i>	<i>Facteur de puissance en fonction du potentiel chimique pour différentes températures de du Mg_2Si</i>	Page 69
<i>Figure IV.18</i>	<i>Facteur de mérite du Mg_2Si en fonction du potentiel chimique pour différentes températures</i>	Page 71
<i>Figure IV.19</i>	<i>Facteur de mérite du Mg_2Ge en fonction du potentiel chimique pour différentes températures</i>	Page 71
<i>Figure IV.20</i>	<i>Facteur de mérite du Mg_2Sn en fonction du potentiel chimique pour différentes températures</i>	Page 72

Liste des tableaux :

Tableau III.1	<i>Les paramètres de la structure cristalline du composé Mg_2X</i>	Page 43
Tableau III.2	<i>Les paramètres du calcul</i>	Page 43
Tableau IV.1	<i>Paramètres des structures optimisées des trois composés obtenus par GGA-PBE</i>	Page 50
Tableau IV.2	<i>Comparaison de valeurs des paramètres de maille et modules de compressibilité des composés Mg_2X obtenues par GGA-PBE avec les autres travaux disponibles</i>	Page 51
Tableau IV.3	<i>Les valeurs des gaps (en eV) des trois composés obtenues par différentes méthodes en comparaison avec les autres travaux disponibles</i>	Page 57
Tableau IV.4	<i>Comparaison des valeurs obtenues du coefficient de Seebeck des trois composés</i>	Page 65
Tableau IV.5	<i>Comparaison des valeurs obtenues de la conductivité électrique sur taux σ/τ des trois composés</i>	Page 67
Tableau IV.6	<i>Comparaison des valeurs obtenues de la conductivité thermique des trois composés</i>	Page 68
Tableau IV.7	<i>Comparaison des valeurs obtenues de la puissance thermoélectrique des trois composés</i>	Page 69
Tableau IV.8	<i>Comparaison des valeurs obtenues du facteur de mérite ZT des trois composés</i>	Page 70

Introduction Générale

Les matériaux semiconducteurs représentent une catégorie de composés très importante pour plusieurs secteurs en relation avec la vie quotidienne des personnes et des sociétés modernes. Ils couvrent une gamme assez large de champs d'applications allant de la microélectronique, des nouvelles technologies, des télécommunications modernes, jusqu'à l'aéronautique, etc.

Ce type de matériaux prend ainsi de l'ampleur avec l'évolution rapide des besoins variés des personnes et des sociétés, et parce qu'on est devenu capable de contrôler leurs propriétés physiques (électroniques, optiques, thermoélectriques, etc.), et on a pu ainsi tirer profit de l'ensemble de leurs propriétés avantageuses qu'ils offrent, et celles qu'on est arrivé à maîtriser et à modifier suivant nos besoins divers. Ces matériaux semiconducteurs sont mis au point par composition de plusieurs types d'éléments chimiques avec des caractéristiques et propriétés variables et diverses, et on assiste à la production de composés très prometteurs et très intéressants.

Tout l'intérêt des matériaux semiconducteurs réside dans la bonne connaissance de propriétés électroniques, électriques et optiques qui sont le résultat de la connaissance d'un ensemble de paramètres et données relatives à leurs gaps d'énergie, leurs transitions électroniques, les effets du dopage sur leurs différentes propriétés, etc. .

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de trois composés semiconducteurs : Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn .

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé une méthode *ab initio* (de premier principe), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (ou DFT), comme intégrée dans le code Wien2k [1], et qui se base sur l'utilisation de la méthode des ondes planes augmentées linéairement avec un traitement par potentiel total (ou FP-LAPW) pour la modélisation des fonctions d'ondes. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour effectuer l'ensemble des calculs des différentes propriétés et paramètres physiques. Etant donné que la DFT sous-estime la valeur du gap d'énergie en général, nous avons utilisé alors la méthode de traitement semi local du potentiel d'échange et de corrélation dite Tran-Blaha modified Becke Johnson

[2] (ou TB-mBJ) pour effectuer une correction de la valeur du gap. Pour le calcul des propriétés thermoélectriques et les différents paramètres de transport des trois composés, nous avons utilisé le code BotzTraP [3], qui utilise un modèle semi-classique qui est l'équation de transport de Boltzmann (basé sur le modèle du gaz d'électrons) pour calculer tous les paramètres de transport (électrique et thermique) dans la matière. Pour ce faire ce code utilise comme paramètres d'entrée les résultats et fichiers de données obtenus par calcul self-consistant suite aux calculs réalisés par un calcul utilisant Wien2k dans le cadre de la DFT.

Ce mémoire est structuré comme suit :

Après cette introduction générale qui expose l'intérêt et le cadre théorique et la méthode suivie dans ce travail, un premier chapitre est consacré aux notions de base et essentielles sur la thermoélectricité et aux matériaux thermoélectriques, ainsi qu'aux principaux paramètres thermoélectriques (Seebeck, conductivité électrique, et thermique, facteur de mérite, etc.)

Le deuxième chapitre présente brièvement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les concepts essentiels relatifs aux approximations de base de cette théorie. La méthode de calcul ainsi qu'une brève description du code Wien2k est présentée dans le chapitre trois. Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des principaux résultats obtenus, et à leur interprétation et à une discussion détaillée de ces résultats. Les principaux points de conclusion à relever ainsi que les perspectives de ce travail sont rassemblés dans la conclusion générale en fin de ce mémoire.

Références :

[1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, "An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties", Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2,(2001).

[2] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009).

[3] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, Comput. Phys. Commun., vol. 175, issue 1 (2006) 67-71

Chapitre 1

La thermoélectricité

Introduction :

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Un matériau thermoélectrique permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (application de réfrigération); Ainsi l'énergie thermique peut être transformée en énergie électrique et réciproquement [1].

Dans ce chapitre, on va présenter la thermoélectricité, à travers un bref historique des moments forts de son histoire, puis exposer les plus importants effets thermoélectriques qui sont à la base de la thermoélectricité (Seebeck, Peltier, Thomson) et en fin, on présentera les coefficients et paramètres thermoélectriques : facteur de mérite ZT , la conductivité électrique et la conductivité thermique.

I. Bref historique de la thermoélectricité :

La thermoélectricité a connu deux principales périodes de développement. Une première de 1821 à 1851 et une seconde de la fin des années 1930 au début des années 1960.

* **1821** : Le physicien allemand Thomas Johann Seebeck (1770-1831) découvre le premier effet thermoélectrique. Il remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre 2 conducteurs de nature différentes liés à leur extrémité par des jonctions et que une des jonctions est maintenue à une température plus élevée que l'autre. Cet effet fut interprété comme une apparition d'un champ magnétique et servit même à expliquer le champ magnétique terrestre. Ce n'est que plus tard que l'on démontrât que ce phénomène s'expliquait par l'apparition d'un courant électrique entre les jonctions froide et chaude.

* **1834** : Le physicien Français Jean Peltier découvre le second effet thermoélectrique, qui est en fait le phénomène inverse de l'effet Seebeck soit : si l'on applique un courant à un solide métallique on observe un déplacement de chaleur d'une face à l'autre. Là aussi les explications que fournit Peltier se trouvent incorrectes.

* **1838** : Heinrich Lenz explique les découvertes de Peltier. Si l'on fait passer un courant électrique dans un circuit conçu avec 2 matériaux différents et dont les raccords sont à la même température, la chaleur est absorbée à une jonction et restituée à l'autre. Cette démonstration fut effectuée à l'aide du couple thermoélectrique antimoine/bismuth. La jonction de ces 2 fils métalliques est placée dans une goutte d'eau : quand le courant passe dans un sens la goutte d'eau gèle, quand le courant passe dans l'autre sens, la glace fond.

* **1851** : William Thomson (lord Kelvin) relie les effets Seebeck et Peltier. Un matériau, soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique, échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Inversement un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur.

* **1865** : Robert Bunsen et Joseph Stefan montrent que les semi-conducteurs donnent également naissance à l'effet Seebeck avec un rendement très supérieurs à ceux obtenus avec les métaux.

* **1909** : Le scientifique Allemand Edmund Altenkirch effectue pour la première fois le calcul satisfaisant des propriétés des circuits thermoélectriques.

* **1950** : Abraham Ioffe découvre que les semi-conducteurs dopés ont un effet thermoélectrique plus élevé que les autres matériaux.

***1990** : Regain d'intérêt pour la thermoélectricité dû aux préoccupations environnemental.

II. Les effets thermoélectriques :

1. L'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 [2]. Plus tard, on expliquera le phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température (figure I. 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.

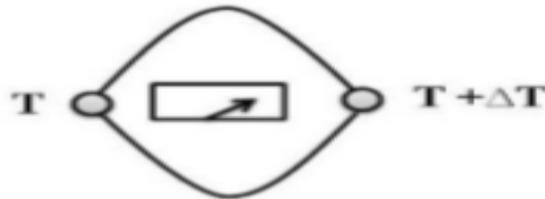


Figure I.1 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck

2. L'effet Peltier :

L'effet Peltier est un phénomène physique de déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique. Le principe consiste à imposer un courant électrique I à des matériaux thermoélectriques A et B liés par deux jonctions, entraînant une libération de chaleur Q à une jonction et une absorption de celle-ci à l'autre jonction [3].

Le coefficient Peltier π , est défini comme étant le rapport de la chaleur émise sur le courant, selon l'équation (I.1)

$$\pi_{AB} = \frac{dQ}{dI} \quad (I.1)$$

Avec :

π_{AB} : le coefficient Peltier du couple;

Q : la chaleur mesurée;

I : le courant électrique imposé.

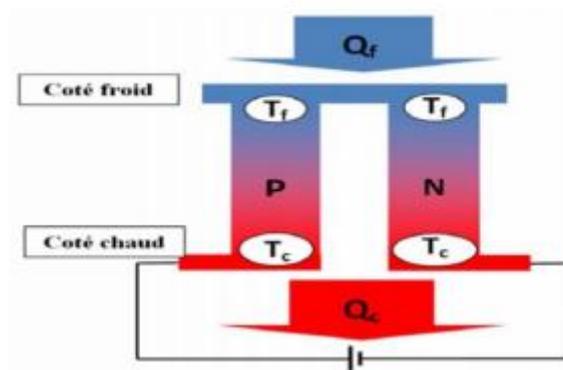


Figure I.2: Description de l'effet Peltier

3. L'effet Thomson :

Découvert par Lord Kelvin William Thomson en 1851, l'effet Thomson se rapporte à la production « ou à l'absorption » de chaleur provoquée par le passage d'un courant dans une portion de conducteur, en présence d'une différence de température entre les extrémités du tronçon [4].

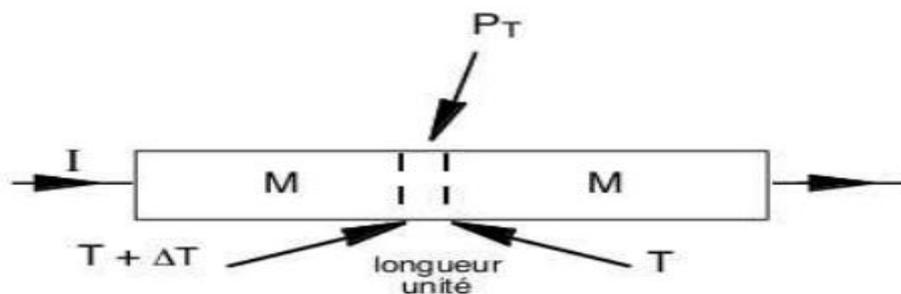


Figure I.3 : L'effet Thomson

Si ΔT : est la différence de température entre deux points distants d'une unité de longueur, la puissance échangée P_T par unité de longueur, lorsque le conducteur est parcouru par un courant I , est :

$$P_T = \tau \cdot \Delta T \cdot I \quad (I.2)$$

τ est le coefficient de Thomson. Il est cette fois caractéristique du seul conducteur considéré. L'effet Thomson est réversible comme l'effet Peltier : une inversion de courant par rapport au sens du gradient de température inverse le sens des effets thermiques.

Le signe du coefficient de Thomson est pris positif si le conducteur absorbe de la chaleur lorsque les gradients de température et de tension sont dans le même sens (le courant circule de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide). L'unité pratique est le $\mu\text{V.K}^{-1}$; par exemple pour le Cuivre, on a $\tau = 2,2 \mu\text{V.K}^{-1}$ et pour le Fer $\tau = -8,4 \mu\text{V.K}^{-1}$

Remarque : L'effet Thomson est généralement, négligeable devant les effets Seebeck et Peltier

III. Les coefficients thermoélectriques:

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres importants :

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

Les 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. 4) engendre spontanément une différence de potentiel (dV) proportionnelle à la différence de température. La constante de proportionnalité S constitue le coefficient Seebeck:

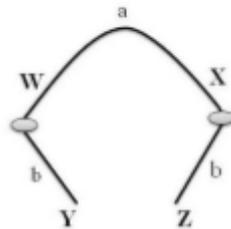


Figure I.4: Schéma descriptif de l'effet Seebeck

$$S_{ab} = \frac{dv}{dt} \quad (I.3)$$

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:

$$\pi = \frac{Q}{I} \quad (I.4)$$

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

$$\frac{dQ}{dX} = \tau I \frac{dT}{dX} \quad (I.5)$$

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

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{S_{ab}}{dt} \quad (I.6)$$

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

$$\pi = \tau S T \quad (I.7)$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (I.8)$$

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:

$$S_{ab} = S_a - S_b \quad (I.9)$$

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 [5].

1. Le facteur de mérite :

La renaissance récente de la recherche en thermoélectronique s'est concentrée sur l'amélioration de l'efficacité thermoélectrique, mesurée par un facteur de mérite sans dimension (ZT) :

$$ZT = \frac{s^2}{\rho k} T = \frac{s^2 \sigma}{k} T \quad (I.10)$$

Avec S le coefficient de Seebeck, ρ la résistivité électrique, $\sigma = 1/\rho$ (conductivité électrique) et κ la conductivité thermique. Le facteur de mérite ZT caractérise le

rendement du matériau, et le critère $ZT \geq 1$ est généralement utilisé pour des applications.

Afin d'obtenir un facteur de mérite élevé, il faut simultanément un pouvoir thermoélectrique important pour convertir efficacement un gradient de température en différence de potentiel (ou flux de chaleur en électricité), une faible résistivité électrique pour limiter l'effet Joule et faible conductivité thermique pour imposer un gradient le plus grand possible. Ce facteur dépend des propriétés de transport de ces matériaux et permet de les classer selon leur capacité à transformer des flux de chaleur en électricité ou inversement. Les trois propriétés S , ρ et κ , auxquelles le facteur de mérite ZT est lié, sont interdépendantes et évoluent toutes en fonction de la concentration des porteurs de charge (électrons et trous) comme l'illustre la figure I.5

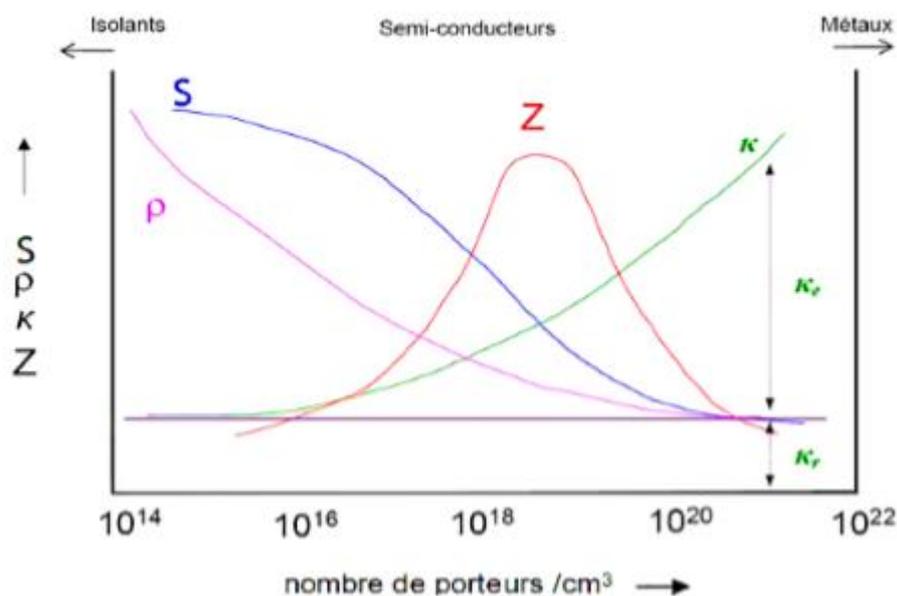


Figure I.5 Evolution des paramètres thermoélectriques des matériaux en fonction de la concentration des porteurs n à température ambiante [6]

2. La conductivité électrique :

Dans l'ensemble des corps solides, le semi-conducteur se distingue par des propriétés particulières. Le terme semi-conducteur suggère qu'il s'agit d'un cristal qui conduit l'électricité mieux qu'un isolant et moins bien qu'un métal.

La conductivité électrique σ ou son inverse, la résistivité électrique $\rho = \frac{1}{\sigma}$, sont les paramètres physiques qui pour le spectre des corps solides présentent l'un des plus vastes domaines de variation. De quelque 10^{-16} Sm^{-1} pour les quartz purs et certains milieux organiques, la conductivité peut atteindre 10^9 Sm^{-1} dans les métaux nobles purs comme le cuivre et l'argent (figure I.6). Sans que cela ne représente des limites rigides, les semi-conducteurs ont des conductivités comprises entre 10^{-6} et 10^5 . Il est remarquable de trouver, par exemple du silicium (Si) avec des valeurs de conductivité comprises entre 10^{-2} et 10^{-6} Sm^{-1} ou de l'arséniure de gallium (GaAs) entre 10^{-6} et 10^5 Sm^{-1} . L'influence de la pureté des matériaux semi-conducteurs est primordiale pour la grandeur de la conductivité électrique.

En général la conductivité électrique dépend, en outre, de la température, de la radiation électromagnétique, du champ magnétique et de toute forme d'irradiation et de défauts. Ce sont les variations de la conductivité électrique, sous l'effet d'influences variées, qui font des semi-conducteurs des matériaux importants pour l'électronique et ses applications

Dans le sens où les semi-conducteurs font partie des matériaux diélectriques, ils sont polarisables. Placés dans un champ électrique, des échantillons semi-conducteurs sont donc le siège d'un champ électrique interne pour lequel la permittivité diélectrique ϵ est le paramètre macroscopique déterminant. En conséquence, il est possible de définir un matériau semi-conducteur comme un corps solide polarisable et capable de conduire l'électricité. Il conjugue ainsi des propriétés physiques caractéristiques respectivement des diélectriques et des métaux.

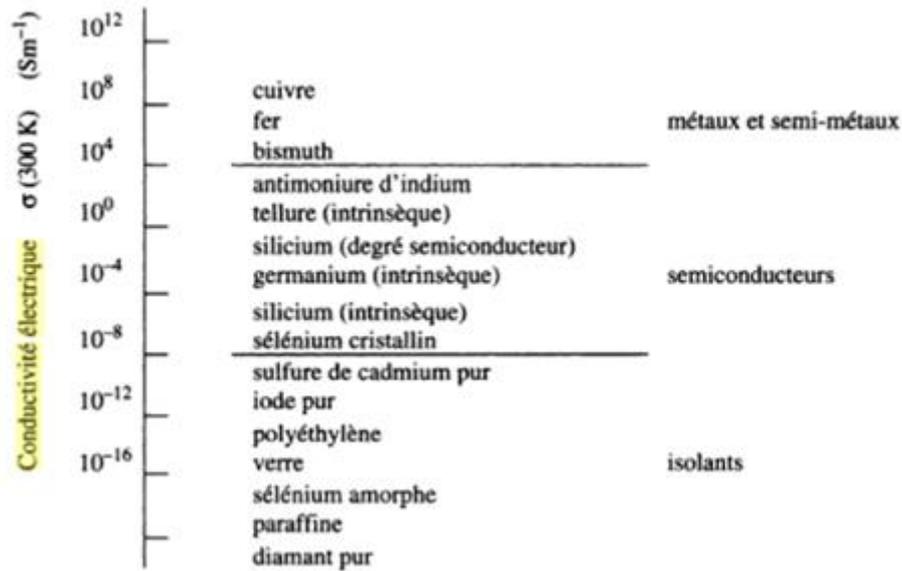


Figure I.6 : La conductivité électrique de quelques matériaux [7]

Dans cette définition, il faut exclure les composés ioniques. La conduction ionique dans les cristaux à liaison chimique hétéro polaire est en effet caractérisée par un transport de matière. Certains semi-conducteurs sont des composés ioniques mais seules les propriétés associées aux phénomènes de transport par les électrons sont considérées pour les applications en électronique.

De toutes ces considérations sur la conduction électrique dans les semi-conducteurs, il ressort que la valeur de la conductivité électrique d'un matériau ne suffit pas pour définir de manière rigoureuse l'état semi-conducteur. Il existe des semi-conducteurs qui conduisent mieux que certains métaux et d'autres plus isolants que certains non-métaux. Par contre, pour l'ensemble des semi-conducteurs, certaines grandeurs physiques obéissent à des lois caractéristiques parfaitement définies. Ces comportements représentatifs permettent d'établir des définitions phénoménologiques de la classe semi-conductrice [7].

3. La conductivité thermique :

La conductivité thermique λ est une propriété physico-chimique de la matière et donc suivant les valeurs de ce coefficient, les corps sont classés comme des conducteurs ou des isolants thermiques (solide, liquide et gaz). Son ordre de grandeur diffère selon l'état de la matière et dépend fortement de la température dans le cas des corps gazeux. Cette dépendance est généralement linéaire pour les corps solides aux températures ordinaires. On peut même considérer que cette conductivité est constante dans des gammes de température relativement réduites, ce qui est le cas pour les machines électriques [8] [9].

Le principe de la conduction repose sur la loi de Fourier qui stipule que le vecteur densité de flux thermique est proportionnel à l'opposé du gradient (local) de la température T suivant la normale aux surfaces isothermes. Cette loi s'écrit à l'équilibre thermique comme suit :

$$\vec{q} = -\lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T) \quad (\text{I.11})$$

Références :

- [1] Djalila Boudemagh, thèse de doctorat en physique des matériaux, université de Grenoble, France, 2010
- [2] T. J. Seebeck, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, Abhandlungen der Königlichen Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin 265 (1823).
- [3] Arati Kane and Dr. Vishal Verma, 'Performance enhancement of building integrated photovoltaic module using thermoelectric - cooling', International Journal of Renewable Energy Research, Vol. 3, N°2, pp. 320 - 324, 2013.
- [4] : Étalonnage absolu d'un thermocouple « l'effet Seebeck » : Etude expérimentale, ISSN : 2028-9324 Vol. 9 No. 1, Nov. 2014,
<http://www.ijias.issr-journals.org/>
- [5] G. A. Slack, Thermoelectric Handbook- Ed. Rowe DM- Chemical Rubber Company; Boca Raton FL (1995) 407.
- [6] B. Lenoir, S. Hébert, C. Simon, Introduction à la conversion d'énergie par effets thermoélectriques, in Conversion d'énergie par effets thermoélectriques : théorie, matériaux et applications, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy, France, (2009).
- [7] Francis Lévy, physique technologie des semi-conducteurs, presses polytechnique et universitaires romandes, Lausanne (suisse), 1995
- [8] N. DAFFEUR, « modélisation thermique par éléments finis d'un moteur asynchrone à cage». Mémoire de magister UMMTO, 2010.
- [9] K. MEDANE, « mesure de la température dans le rotor d'une machine asynchrone à cage ». Mémoire de fin d'études, master professionnel, UMMTO, 2014

Chapitre 2

Concepts théoriques

Introduction :

Dans ce chapitre, on va essayer de donner un aperçu bref et concentré des bases théoriques de notre étude, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité et les différentes approximations et méthodes utilisés dans ce mémoire, et les détails de nos calculs réalisés dans ce cadre. Ceci sera effectué en insistant sur les approximations clés et en donnant les références et les dates quand elles sont disponibles, sans rentrer dans les détails de ces approximations et leur formulation mathématique car on estime que dans ce mémoire de master, notre but n'est pas de discuter ces théories et approximations, mais d'interpréter les résultats obtenus en utilisant ces approximations et méthodes.

I. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

L'étude de la structure des matériaux et leurs propriétés ainsi que la prédiction de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques passe nécessairement par la résolution de l'équation fondamentale en mécanique quantique, la fameuse équation de Schrödinger (1925) [1], non relativiste et indépendante du temps.

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

Où H , est l'hamiltonien du système multi-électrons, Ψ sa fonction d'onde et E son énergie. H est constitué de cinq termes (à savoir l'énergie cinétique des électrons, celle des noyaux, et les interactions électron-électron et électron-noyau et noyau-noyau)

Cette équation décrit le mouvement des particules via leurs énergies cinétiques et les interactions des noyaux et des électrons entre eux. Pour un système réel avec un grand nombre de noyaux et électrons circulant autour de ces noyaux tenant compte de tous les effets qui ont lieu, il est pratiquement impossible de

résoudre cette équation. Plusieurs démarches ont vu le jour pour résoudre ce problème, parmi ces approches, la démarche qu'on utilise dans le cadre de ce mémoire, il s'agit des méthodes du premier principe dites *ab initio*, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) [2] et la méthode de Hartree-Fock ou HF [3,4] (et Post HF), qui n'a besoin de connaître que les atomes constituant le matériau, c'est-à-dire, n'utilisant que les données bien connues du matériau telles que : les positions des noyaux, les nombres atomiques, etc.

La différence principale entre la DFT et la méthode HF réside dans le fait que la DFT essaye de conserver la fonction d'onde du système sans modification et utilise des approximations rigoureuses pour réduire et simplifier l'hamiltonien du système étudié tandis que la méthode HF garde l'hamiltonien et essaye plutôt de simplifier la fonction d'onde par une série d'approximations.

Il faut noter que la DFT et la HF, toutes les deux, reposent sur une première approximation de grande importance, il s'agit de l'approximation de Born-Oppenheimer [5], qui est basée sur le fait que les noyaux (du fait de leurs grandes masses relativement à celle des électrons) peuvent être considérés comme figés, ce qui permet de négliger le terme de l'énergie cinétique des noyaux d'une part et rendre constante l'interaction noyau-noyau. Le problème se réduit donc à traiter l'hamiltonien électronique, ce qui est justifié du moment que c'est le comportement des électrons qui caractérise les propriétés des matériaux.

La DFT trouve ses origines dans le modèle de Thomas-Fermi (1920) [6,7], amélioré par Dirac [8], en ajoutant une énergie fonctionnelle de la densité électronique du système, ce qui a donné un rôle central et important à la densité comme paramètre de base pour modéliser un système, et ainsi trouver tous les autres paramètres d'importance (telle que l'énergie totale, etc.) en fonction de cette densité $\rho(\mathbf{r})$, qui est le nombre d'électrons par unité de volume autour de la position \mathbf{r} , c'est une fonction simple mathématiquement, toujours positive, et par simple intégration sur tout l'espace, elle fournit le nombre d'électrons du système. Cette idée est très intéressante du fait que la densité électronique est une quantité mesurable par diffraction des rayons X,

pouvant être représentée en 3D et interprétée facilement, non pas comme la fonction d'onde. Le terme mathématique « fonctionnelle » désigne une fonction qui est fonction d'une autre fonction.

II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Malgré le génie et l'originalité de l'idée de la DFT, ce n'est qu'en 1964 qu'elle a pris de l'importance, et a pu être exploitée après les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [9], qui sont la base de la DFT d'aujourd'hui. En effet, le premier théorème prouve qu'il est possible d'obtenir, en principe, l'énergie de l'état fondamental E (c'est-à-dire l'état le plus bas en énergie) d'un système d'électrons (et donc toutes les propriétés de ce système) en ne connaissant que la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 . Le second, stipule que la densité qui minimise l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Autrement dit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I.2})$$

et
$$E(\rho_0) = \min[E(\rho)] \quad (\text{I.3})$$

En utilisant cette nouvelle formulation du problème centrée sur l'emploi de la densité électronique et en pouvant calculer exactement l'interaction entre électrons (interaction électrostatique de répulsion) et l'interaction électrons-noyaux (interaction électrostatique d'attraction), il ne reste du problème initial que de trouver l'énergie cinétique des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

III. Les théorèmes de Kohn et Sham:

Les électrons étant des fermions, ils ont des spins demi-entiers et obéissent donc au principe d'exclusion de Pauli et on est incapable de tenir compte des spins des électrons et trouver leur énergie cinétique en fonction de la densité électronique. Et là vient le théorème de Kohn et Sham(1965) [10] pour contourner le problème en remplaçant le système réel d'électrons en interaction

par un système fictif d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe mais possédant la même densité électronique et a introduit un terme dit d'échange et de corrélation : $E_{xc}[\rho(r)]$, qui inclut l'énergie cinétique et l'interaction de Coulomb constituant la plus faible contribution à l'énergie totale du système (ce qui est important). Et on aboutit à des équations (dites de Kohn et Sham) utilisant ce terme d'échange et de corrélation, le seul qui reste à trouver, et employant une base pour représenter les fonctions d'ondes (qui sont généralement de la même forme que les orbitales atomiques) qui ont la forme suivante :

$$\psi_i(k,r) = \sum C_{ij} \Phi_j(k,r) \quad (\text{I.4})$$

Il faut donc déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour la simplification des calculs, la résolution de ces équations se fait pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. Le calcul se déroule d'une façon itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (self consistent). Tout ça est entrepris par l'introduction d'une densité de charge initiale.

Le problème initial est résumé, à ce stade, à trouver cette fonctionnelle d'échange et de corrélation, qui est bien sûr fonction de la densité électronique. Cependant ce terme d'échange et de corrélation (qui est proposé pour inclure tous les termes inconnus) n'est pas connu exactement et tout le travail réside dans le choix et la formulation de ce terme.

Il faut noter que les équations basées sur ces théorèmes ont permis à la DFT de prendre cet essor et devenir un outil incontournable pour l'étude et la prédiction des structures et des propriétés des systèmes car ils ont permis une modélisation par les méthodes numériques, donc facilement exploitables par tous les chercheurs, moins coûteuses en temps de calcul par rapport à d'autres méthodes. Elle a été d'ailleurs récompensée par un prix Nobel en la personne de Walter Kohn en 1998.

IV. L'approximation de la densité locale :

Plusieurs approximations ont vu le jour au fur et à mesure pour tenter de modéliser le terme d'échange et de corrélation. La première étant l'approximation de la densité locale ou LDA [11] (pour Local Density Approximation) qui est basée sur le model du gaz homogène d'électrons et qui propose un traitement local de la densité, donc les effets d'échange et de corrélation sont dominés par la densité au point r , qui varie d'une manière lente. Ce qui a apporté une bonne simplification de calcul et a pu rendre la DFT exploitable dans les calculs de la structure électronique des systèmes. Dans ce cadre, plusieurs fonctionnelles sont proposées pour essayer de bien paramétrer cette fonctionnelle dont : Kohn et Sham [9], Wigner [12], Ceperly et Alder [13], Perdew et Zunger [14], Hedin et Lundqvist [15] et Perdew et Wang [16]. La LDA a bien réussi avec les métaux mais elle a failli à bien décrire les systèmes lourds où les interactions électron-électron sont dominantes ; il a été vérifié qu'elle sous-estime systématiquement le paramètre de maille et le gap des semiconducteurs et isolants de 30 à 40 % et surestime le module de compressibilité.

V. L'approximation du gradient généralisé :

Une nouvelle approximation est proposée pour essayer de remédier aux défauts de la LDA, il s'agit de l'approximation du gradient généralisé ou GGA (pour Generalized Gradient Approximation) qui tient compte non seulement de densité en un point local mais de son voisinage via sa dérivée par rapport à la position (gradient). La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke [17], mais pour la partie corrélation, il existe différentes fonctionnelles ; on peut citer celles de Perdew *et al.* (1992) [18], Perdew *et al.* (1996) [19] et Perdew *et Wang* [16].

La GGA a amélioré considérablement les résultats de la LDA et connaît jusqu'à présent un succès inégal. Mais elle a failli pour les systèmes fortement corrélés tels les oxydes de métaux de transitions et les terres rares. Plusieurs

améliorations à la GGA ne cessent de voir le jour, on peut citer les méthodes souvent dites méta-GGA [20-22] qui tiennent compte des dérivées d'ordre supérieur de la densité électronique par rapport à la position. En tirant profit du traitement exact de l'énergie d'échange par la méthode HF, des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA ont vu le jour. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) [22]

VI. Approches pour les systèmes fortement corrélés :

Toutes les différentes fonctionnelles (LDA, GGA, méta-GGA, etc.) sont limitées face aux systèmes fortement corrélés (avec des états d et f), tels les oxydes de métaux de transitions et les terres rares ; le modèle du gaz homogène n'est plus valable pour un traitement correct. Une approche basée sur le modèle d'Hubbard [23-25] est venue améliorer ces fonctionnelles en ajoutant un paramètre U de répulsion électrostatique et ces fonctionnelles sont dites généralement LDA+ U et GGA+ U [26-28].

Il faut ajouter que pour certains cas de certains systèmes, il faut tenir compte de l'effet souvent appelé spin-orbite, dans lequel on tient compte de l'interaction entre le spin de l'électron et de son mouvement sur son orbitale, car le mouvement de l'électron sur son orbite donne naissance à un champ magnétique proportionnel à son moment cinétique \vec{L} . Celui-ci peut interagir souvent avec le moment magnétique intrinsèque \vec{S} associé au spin du même électron. Il faut donc prendre en considération le nombre quantique \vec{J} du moment angulaire total, défini par la somme du moment angulaire orbital \vec{L} et le spin \vec{S} . Ce qui permet par exemple de lever la dégénérescence des états énergétiques. Mais malgré tout, ce type d'interaction reste relativement faible.

VII. Les méthodes de modélisation des fonctions d'ondes :

Lors de la solution du problème à N corps, on est aussi confronté au problème des fonctions d'ondes ; et là, il faut noter que le choix des bases des fonctions d'ondes est aussi crucial pour la qualité des résultats ainsi que pour le temps de calcul. On peut citer la méthode des ondes planes ou APW (pour Augmented Plane Wave Method) formulée par Slater [29], qui est la base des autres méthodes qui suivront et LAPW (pour Linearized APW) développée par Anderson [30] et la méthode des orbitales linéarisées [31,32]. Dans le cadre de ce travail, on utilise la méthode FP-LAPW (pour Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Method) qui est dotée d'une bonne précision tout en étant rapide (temps machine réduit relativement). En effet, celle-ci est basée sur l'APW mais avec plusieurs améliorations, concernant le potentiel complet et le choix du modèle des sphères atomiques sans chevauchement, avec des régions interstitielles; cependant, ici on distingue deux régions, à savoir le cœur (constitué du noyau et des électrons qui lui sont proches) et les électrons de valence, qui sont plus loin du noyau. Ce qui n'empêche pas d'avoir affaire, des fois, à des états semi-cœur. Une amélioration consiste à utiliser des orbitales locales pour certaines situations pour bien traiter tous les états correctement [33].

Références :

- [1] E. Schrödinger, Phys. Rev. **28**, 1049 (1926)
- [2] R. Parr and W. Yang, "*Density Functional Theory of Atoms and Molecules*", ed. Oxford University Press, New York, (1989)
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928)
- [4] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930)
- [5] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. der Phys., **84**, 457 (1927)
- [6] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phi. Soc. , **23**, 542 (1927)
- [7] E. Fermi, Z. Phys., **48**, 73 (1928)
- [8] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc., **26**, 376 (1930)
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., **136**, B 864 (1964)
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., **A140**, 1133 (1965)
- [11] L. J. Sham and W. Kohn, Phys. Rev., **145**, 561 (1966)
- [12] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1001 (1934)
- [13] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980)
- [14] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981)
- [15] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971)
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev., B **45**, 13244 (1992)
- [17] A. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993)
- [18] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992)
- [19] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)

- [20] P. Jemmer et P. Knowles, Phys. Rev. A **51**, 3571 (1995)
- [21] R. Neumann and N. Handy, Chem. Phys. Lett. **266**, 16 (1997)
- [22] A.D. Becke. J. Chem. Phys., **104**, 1040 (1996)
- [23] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc., A276-238 (London), (1963)
- [24] O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen and J. Zaanen. Phys. Rev., B **39**, no. 3, 1708 (1989)
- [25] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen. Phys. Rev., B **44**, 943 (1991)
- [26] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson. Phys. Rev., B **43**, no. 10, 7570 (1991)
- [27] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky. Phys. Rev., B **48**, 16929 (1993)
- [28] P. Novak, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev., B **63**, 235114 (2001)
- [29] J. C. Slater, Phys. Rev., **51**, 846 (1937)
- [30] O. K. Anderson, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975)
- [31] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991)
- [32] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000)
- [33] Khaled DINE, thèse de Doctorat en physique des matériaux, université de Sidi Bel Abbes, 2016.

Chapitre 3

Méthode et paramètres de calcul

Introduction :

Les calculs menés dans cette étude sur les matériaux Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$), ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et réalisés par le code wien2k.

Dans ce chapitre on va décrire le code Wien2k brièvement et ensuite citer les méthodes et approximations employées pour réaliser les différents calculs ab initio des différentes propriétés et paramètres des composés étudiés. Ainsi que les paramètres utilisés par le code Wien2k. On donne aussi un aperçu du code Wien2k, qui intègre ces méthodes de calcul ab initio.

I. Brève description du code WIEN2k :

Le code WIEN2k développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz et leurs collaborateurs [1], représente une application réussie de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [2], il est un des codes les plus exacts disponible pour les calculs de propriétés électroniques des matériaux, et il est utilisé par plus de 900 groupes de recherche à travers le monde [3]. Ce code est appliqué avec succès à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [4], les systèmes supraconducteurs à haute température [5], les surfaces des métaux de transition [6], les oxydes non ferromagnétiques [7], et les molécules [8]. Le code WIEN2k comprend différents programmes indépendants (figure III. 1) [9], qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Le calcul avec WIEN2k consiste en deux parties essentielles [3]:

- Une phase de l'initialisation selon différents paramètres auxquels on accède, où une densité de charge initiale sera calculée.
- L'exécution du cycle self consistant (SCF) où une dernière densité de charge électronique sera calculée itérativement.

La première partie de L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent [9]:

NN : Un programme qui calcule les distances entre les atomes, afin de déterminer le rayon atomique de la sphère.

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

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

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

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

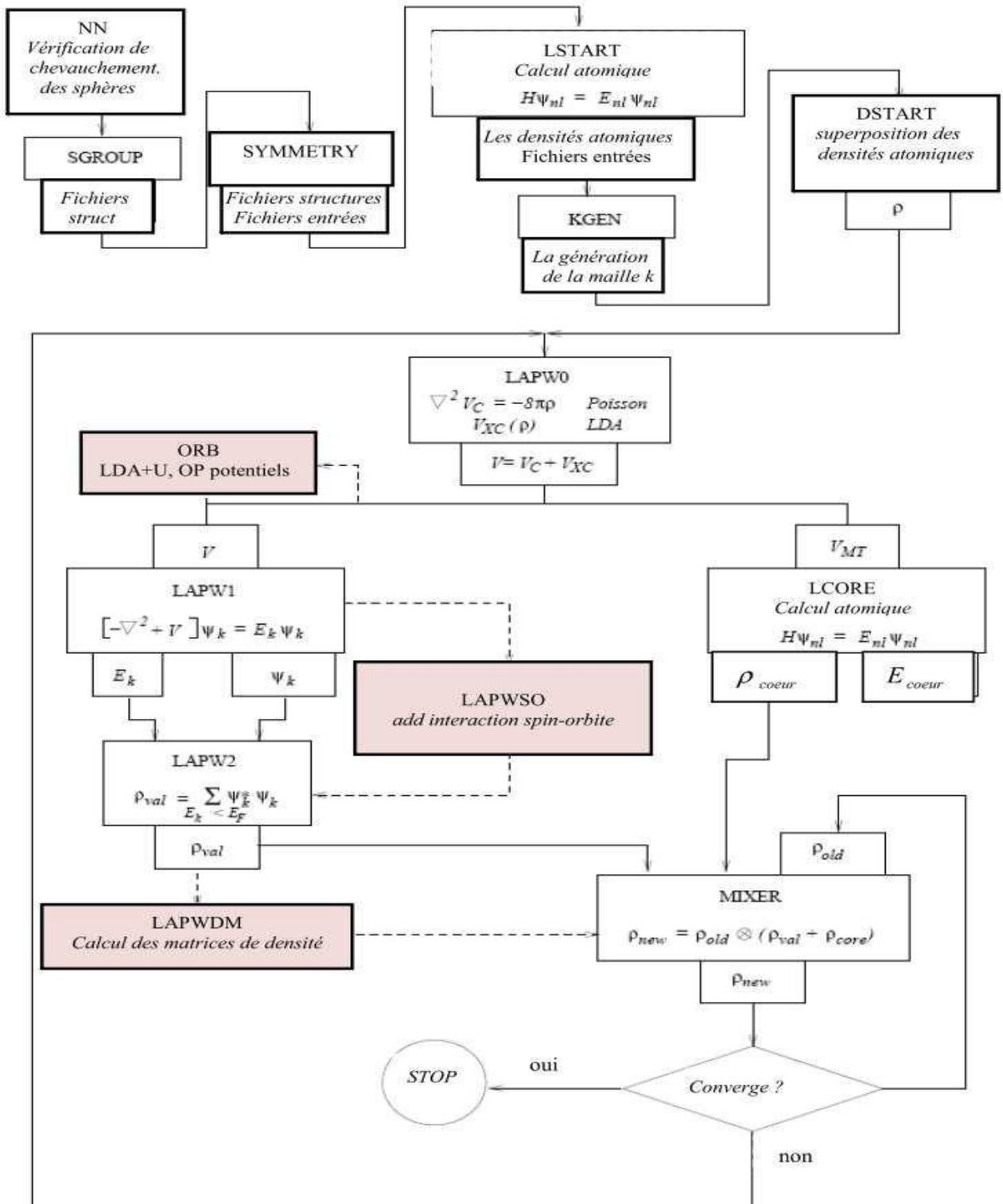


Figure III.1: L'organigramme du code WIEN2k [9].

La deuxième partie est consacrée au calcul du cycle (SCF) illustré par la (figure III.2) [10], qui est composé de cinq programmes indépendants [11]:

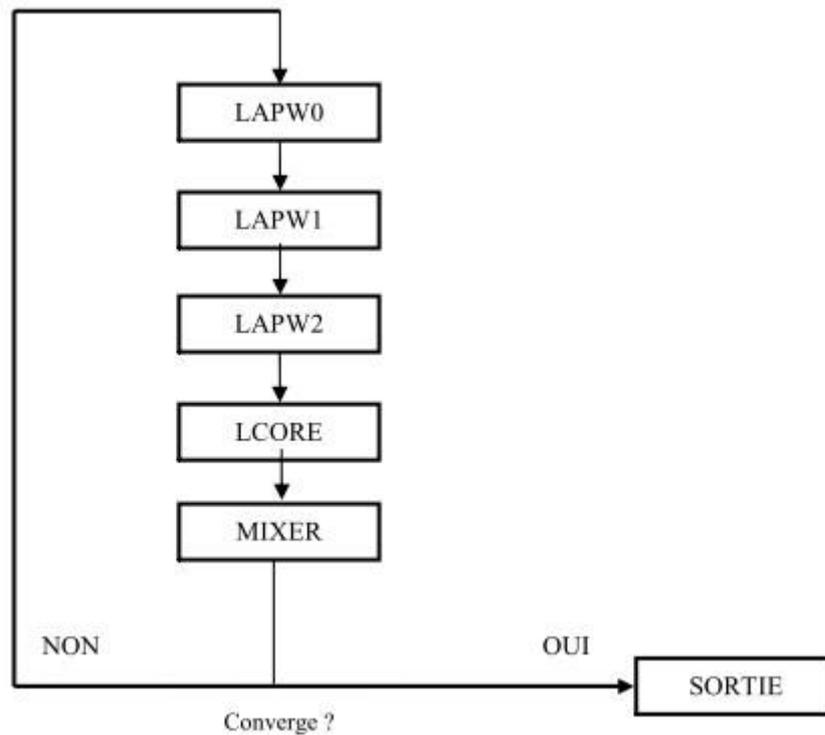


Figure III.2 Le schéma représentant le cycle SCF de WIEN2k [10]

- (1) LAPW0 : Génère le potentiel d'une densité de charge donné.
- (2) LAPW1: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et vecteurs propres.
- (3) LAPW2: calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
- (4) CORE: calcul les états du cœur et les densités.
- (5) MIXER: mélange les densités générées par LAPW2 et CORE avec la densité l'itération antérieure pour produire une nouvelle densité de charge.

LPW0, LPW1, et LPW2 s'exécutent d'une manière itérative jusqu'à ce qu'ils atteignent un état cohérent. Ils commencent par une densité de départ, déduite de la superposition des densités électroniques de tous les atomes de la cellule unité (clmsum). La commande LAPW0 calcule «le potentiel externe» comme la somme du potentiel de coulomb et d'échange et corrélation en utilisant toute la densité comme entrée, et renvoie les composants sphériques (vsp) et non-sphériques (vns) comme entrée dans LAPW1 afin de résoudre les équations de

Kohn-Sham pour le calcul des valeurs propres des énergies des orbitales et les vecteur propres, ces derniers sont utilisés pour calculer la densité électronique de valence (clmval) par LAPW2. Cette densité trouvée ainsi que la densité des états du cœur (clmcor) calculée par LCORE sont ajoutées et mélangées à la densité du cycle précédent par MIXER qui va produire une nouvelle densité de charge, cette dernière est utilisée comme entrée dans LAPW0 dans le cycle suivant. Ce cycle est répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Grâce à d'autres programmes présents dans le code WIEN2k, d'autres propriétés peuvent être calculées telles que la densité de charge, structure des bandes, densité d'états, etc.

II. Méthodologie et Paramètres de calcul :

Les calculs réalisés dans cette étude sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [9]. Les atomes des composés étudiés sont traités par la méthode FP-LAPW. Dans cette méthode les fonctions d'ondes, la densité de charge et le potentiel sont développés en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin (MT) non chevauchées, et en ondes planes dans la région interstitielle restante de la cellule unitaire.

Il faut noter que dans le code Wien2k, les états de cœur et de valence sont traités différemment. Les états de cœur sont traités par une approche relativiste de Dirac-Fock, tandis que les états de valence sont traités par une approche relativiste scalaire.

Les fonctions électroniques d'échange et de corrélation ont été traitées en utilisant l'approximation du gradient généralisé dans sa version Perdew-Burke-Ernzerhof de 1996 (PBE-GGA) [12]. Parallèlement, nous avons utilisé un ensemble approprié de points k pour calculer l'énergie totale. Un degré de convergence satisfaisant est atteint en considérant un nombre de fonctions de base FP-LAPW à une énergie de coupure de $R_{MT} * K_{max}$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin dans la cellule unitaire et K_{max} est la valeur maximum du module du vecteur d'onde de la maille du réseau réciproque). Nous considérons que les calculs auto-cohérents (self consistent) ont convergé

lorsque l'énergie totale est stable à 0.1 mRy. On a commencé par la relaxation des positions atomiques ; une fois la structure relaxée obtenue, nous avons utilisé ces positions atomiques pour calculer les paramètres d'équilibre de la structure (paramètres de maille, volume et les modules de compressibilité), et ce en ajustant l'équation de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume à l'équation de Murnaghan [13].

Pour corriger les valeurs du gap d'énergie des trois composés obtenus par simple GGA, on a utilisé une méthode de correction par traitement semi local du potentiel d'échange et de corrélation dite TB-mBJ (ou Tran-Blaha modified Becke Johnson method) [14, 15].

Les données du composé Mg_2X ($X= Si, Ge, Sn$):

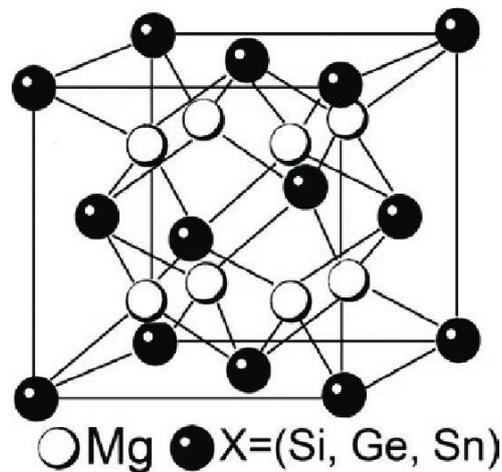


Figure III.3 structure cristalline du système Mg_2X [16]

Structure cristalline	Antifluorine (CFC : cubique à face centrées) ($a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)
Groupe d'espace	225 (Fm3m)
Positions atomiques Mg	les sites Wyckoff (8c) : (1/4, 1/4, 1/4), (1/4, 1/4, 3/4)
Positions atomiques X	les sites Wyckoff (4a) (0, 0, 0)
Configuration électronique	Mg : [Ne] 3s ² Si : [Ne] 3s ² 3p ² Ge : [Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ² Sn : [Kr] 5s ² 5p ² 4d ¹⁰

Tableau III.1 : Les paramètres de la structure cristalline du composé Mg₂X

	Mg₂Si	Mg₂Ge	Mg₂Sn
RMT (Mg)	2.50		
RMT (X)	2.50	2.50	2.80
R*Kmax	7		
K points	600	1500	
Energie de séparation (Ry)	-6.0	-7.0	

Tableau III.2 : Les paramètres du calcul

Références :

- [1] K. Schwarz, P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28, 259 (2003).
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comp. Phys. Commun.* 147, 71 (2002).
- [3] C. Hébert, *Micron* 38, 12–28 (2007).
- [4] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [5] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev.* B42, 2051 (1990).
- [6] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [7] X. G. Wang, W. Weiss, S. K Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038 (1998).
- [8] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, C. Ambrosch-Draxl, *Comp. Phys. Commun.* 94, 31 (1996).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, “An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties”, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001)
- [10] Shiwu Gao, *Computer Physics Communications* 153, 190–198 (2003)
- [11] Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, Matthias Scheffler, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, *Computer Physics Communications* 126, 294– 309 (2000).
- [12] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [13] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 5390 (1944)
- [14] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [15] A. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [16] V. K. Zaitsev et al. chapter 6 of « thermoelectrics for power generation », edited by M. Nikitin and S. Skipidarov, IntechOpen, UK (2016)

Chapitre 4

Résultats et discussion

Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les principaux résultats de calculs effectués des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des trois composés semiconducteurs : Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn . L'ensemble de ces calculs à été réalisé dans le cadre de la DFT et avec l'approximation GGA-PBE, pour l'amélioration de la valeur du gap, on a fait appel à la méthode dite TR-mBJ qui corrige positivement ces valeurs par un traitement semi-local du potentiel d'échange et de corrélation plus adapté aux semiconducteurs. Quand aux propriétés de transport, on a utilisé le code BoltzTraP, qui utilise le modèle semi-classique de Boltzmann pour trouver les coefficients thermoélectriques des matériaux.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'optimisation de la structure cristalline des trois composés, en effectuant une optimisation du volume pour trouver les paramètres de maille et le volume de cette structure antifuorine (Cubique à Faces Centrées ou CFC), on a aussi calculer le module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie totale du système (qui correspond à l'énergie totale minimale d'équilibre obtenue après optimisation). Après ces propriétés structurales, nous sommes passés à l'étude de la structure électronique à travers l'analyse de la structure de bandes électroniques et la densité des états électroniques. A la fin, nous présentons les résultats des calculs des propriétés de transport (thermoélectriques).

I. Les propriétés structurales :

La modélisation des propriétés des matériaux au moyen du calcul ab initio (ou de premier principe) est devenue un outil puissant pour la compréhension des propriétés physiques fondamentales de ces matériaux.

Les paramètres d'équilibre du réseau d'un cristal sont les paramètres de maille qui minimisent l'énergie totale. La minimisation de cette énergie en fonction du volume nécessite la convergence de chacun des cycles auto-cohérents de sorte que le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale calculée du système converge à moins de 10^{-4} Ry (critère de convergence).

L'interpolation de l'énergie totale du système en fonction du volume V_0 de l'équation d'état de Murnaghan [1], conduit à la détermination du paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 qui est une mesure de la rigidité du cristal, et sa dérivé par rapport à la pression B'_0 .

Les trois composés ont une structure cristalline cubique à faces centrés (CFC), avec le groupe d'espace 225 (Fm-3m).

Après l'optimisation du volume de la structure CFC des trois composés, on a obtenu les courbes suivantes :

La première étape de tout notre travail dans le cadre de ce mémoire de master est l'étude de la structure des composés étudiés par l'approximation GGA-PBE.

On a commencé par l'optimisation de la structure cristalline en variant le volume total de la cellule unitaire du système ainsi conçu, ce qui permet de trouver l'énergie totale d'équilibre du système à l'état fondamentale. Il faut noter que cette valeur d'énergie totale trouvée correspond à la valeur minimale de cette énergie qui correspond à la densité électronique du volume d'équilibre comme énoncé par le théorème de l'énergie minimale de Hohenberg et Kohn. Cette variation de l'énergie totale en fonction de la variation du volume est présentée par les figures IV.1, IV.2 et IV.3.

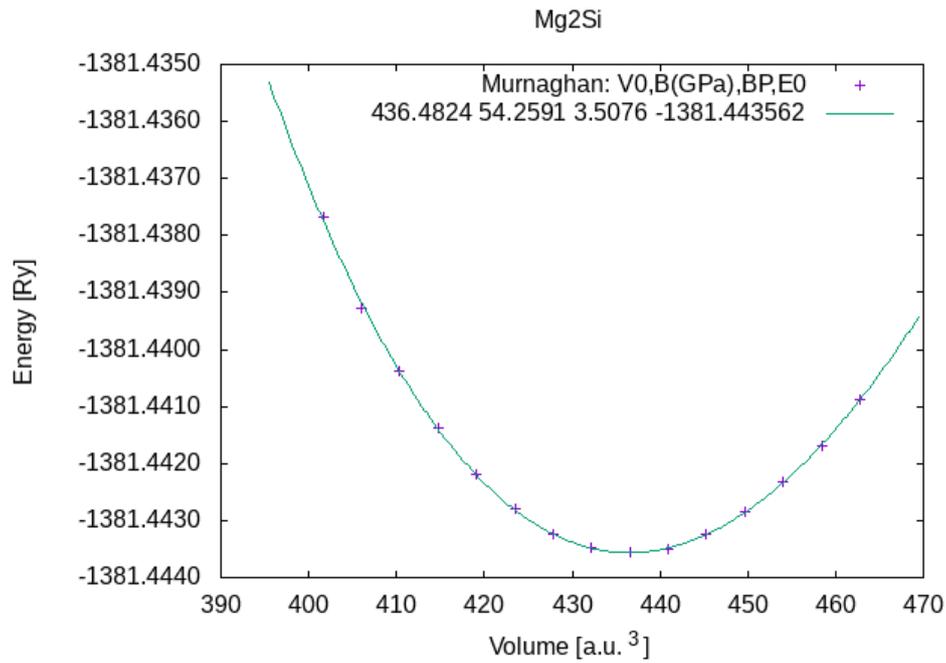


Figure IV.1 Variation de l'énergie totale du Mg₂Si en fonction du volume par GGA

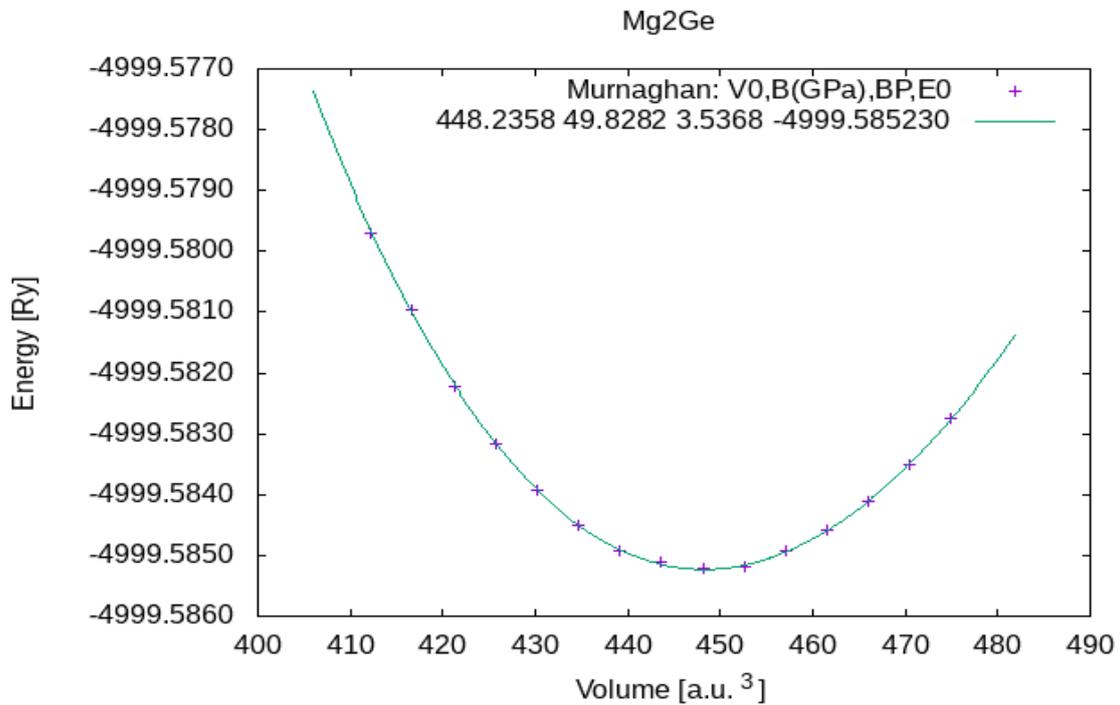


Figure IV.2 Variation de l'énergie totale du Mg₂Ge en fonction du volume par GGA

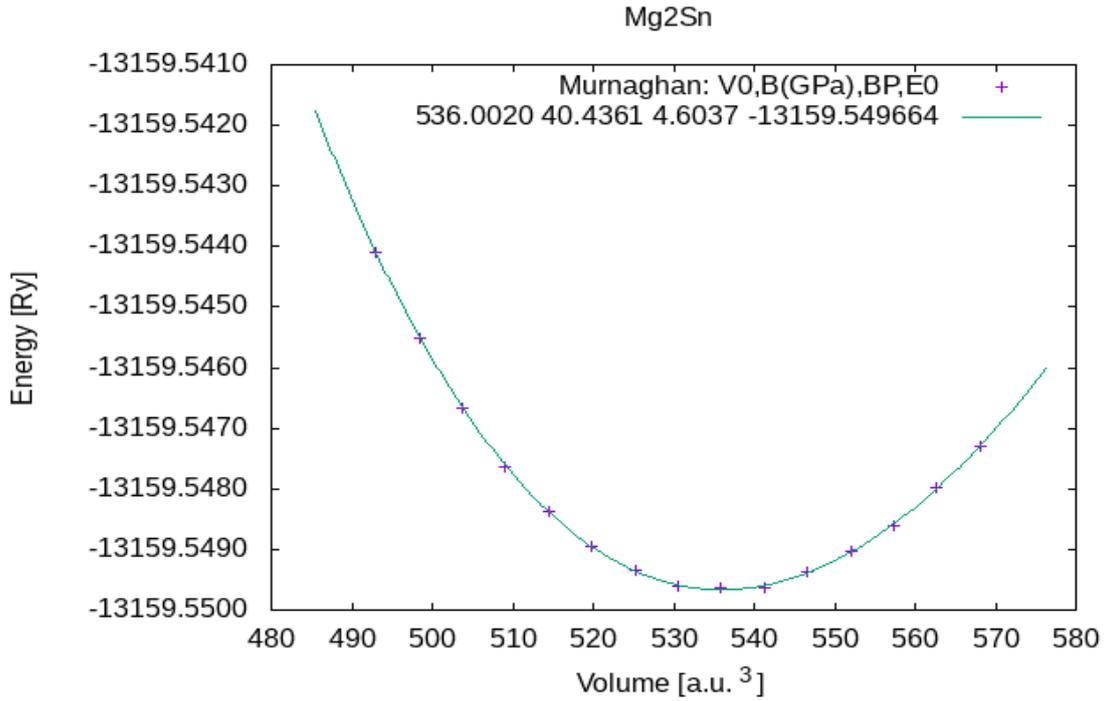


Figure IV.3 variation de l'énergie totale du Mg₂Sn en fonction du volume par GGA

Pour déterminer les paramètres d'équilibre, à savoir le volume, les paramètres de maille, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' , on a effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du volume.

Les paramètres d'équilibre de l'état fondamental (le volume, et par conséquent le paramètre de maille) sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [1] donnée par :

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

Le volume étant en fonction du volume d'équilibre, du module de compressibilité et de sa dérivée, tel que :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B} \right]^{-1/B'} \quad (\text{IV.2})$$

Le paramètre du réseau est calculé en tenant compte du volume d'équilibre obtenu par le minimum de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume, c'est à dire $E_{\text{tot}}=f(V)$. Le module de compressibilité est donné par :

$$B = V \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.3})$$

D'après les courbes de l'optimisation du volume des trois composés, on a pu relever les valeurs des paramètres de la structure des trois composés comme suit :

	a (Å)	V ((ua) ³)	B (GPa)	B'	E (Ry)
Mg₂Si	6,3720	436,4824	54,2591	3,5076	-1381,443562
Mg₂Ge	6,4287	448,2358	49,8282	3,5368	-4999,585230
Mg₂Sn	6,8235	536,0020	40,4361	4,6037	-13159,549664

Tableau IV-1 : Paramètres des structures optimisées des trois composés obtenus par GGA-PBE

Les valeurs obtenues des différents paramètres de la structure des composés étudiés ainsi optimisée sont regroupées dans le tableau III.2.

Le volume de la cellule unitaire d'une structure cubique à face centrées étant défini par :

$$V = \frac{1}{4} a^3 \quad (\text{IV.4})$$

Ce qui permet de trouver assez facilement le paramètre de maille d'équilibre pour chaque composé depuis la valeur du volume ainsi optimisé.

Les résultats de cette optimisation par GGA-PBE, pour les trois composés, est rassemblé dans le tableau IV.2. Et d'après les valeurs obtenues, on peut relever les points suivants :

- globalement, les résultats obtenus par GGA-PBE concernant les paramètres de la structure des trois composés concordent parfaitement avec les autres travaux théoriques, notamment avec les travaux des références [3] [14] [16] effectués par la même approximation (GGA).

	Mg₂Si		Mg₂Ge		Mg₂Sn	
	A(Å)	B (GPa)	A(Å)	B (GPa)	A(Å)	B (GPa)
Notre travail	6,372	54,259	6,4287	49,828	6,8235	40,436
Autres travaux	6.338 [2] LDA	55 [2] exp	6.425 [16]	50 [12] GGA	6.765 [4]	41.2 [10] exp
	6.351 [2] exp	53 [11] GGA	6.393 [7]	52.57 [16]	6.762 [9]	44.5 [10] calc
	6.371 [3]	54 [14] GGA	6.391 [5] LDA	57.6 [5] LDA	6.805 [14] GGA	42 [14] GGA
	6.338 [4]	56.2 [13]	6.385 [4]		6.765 [15]	44.74 [16]
	6.35 [8] [6]	68 [2] LDA	6.378 [5] LDA			
	6.364 [14] GGA	59.2 [5] LDA	6.385 [15] exp			
	6.295 [13]		6.445 [17] exp			
	6.39 [5] LDA					

Tableau IV.2 Comparaison de valeurs des paramètres de maille et modules de compressibilité des composés Mg₂X obtenues par GGA-PBE avec les autres travaux disponibles

- Les valeurs obtenues par GGA surestiment les paramètres de maille trouvés expérimentalement notamment des références [2] et [15], ceci étant dû à la surestimation causée par la DFT et connue et validée par la communauté scientifique, mais cette surestimation des paramètres de maille ne dépasse pas 5 %.
- Les valeurs trouvées par GGA-PBE sont plus proches de l'expérience que celles trouvées par les autres travaux effectuées par l'approximation de la densité Locale ou LDA [2] et [5], qui sous-estiment les paramètres de maille.
- Les valeurs du module de compressibilité calculé par GGA-PBE est très proche de ceux trouvés expérimentalement ([2] et [10]), et même de ceux des autres travaux calculés par GGA ([11], [12], [14]), et plus meilleurs que ceux trouvés par la LDA des autres travaux ([2] et [5] par exemple).

Avec ces valeurs optimisées pour les paramètres de la structure de notre système cristallin, on peut alors passer à l'étude des autres propriétés électroniques et thermoélectriques des trois composés de type Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$).

II. Les propriétés électroniques :

1. Les structures de bandes électroniques :

La structure électronique de tout composé est d'une importance capitale pour toute étude des propriétés physiques des matériaux (électroniques, optiques, magnétiques, etc.), car l'existence ou l'inexistence du gap d'énergie ainsi que sa valeur ainsi et son type (direct ou indirect), et la structure des bandes électroniques détermine toutes les propriétés physiques du composé en question.

En fonction de l'existence ou l'inexistence de la bande interdite, et en fonction de sa largeur, et en fonction de la position du niveau de Fermi, on aura soit un métal, soit un semi-conducteur, soit un isolant. Les valeurs du gap au niveau

de la région du niveau de Fermi déterminent la densité électronique et donc les propriétés électroniques, thermoélectriques et optiques du matériau.

Il faut rappeler que les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Une fois l'optimisation structurale effectuée, nous avons utilisé les informations recueillies (paramètre de maille à l'état fondamental) pour effectuer un calcul self-consistant avec une grille de points spéciaux. Ce qui nous a permis de déterminer les bandes d'énergies des trois composés étudiés suivant un chemin spécifique formé par les points de hautes symétries de la première zone de Brillouin. Rappelons que la première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées à forme octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté Γ). Ceci nous a permis de calculer la structure de bande électronique des trois composés en question.

Les structures de bandes des trois composés sont calculées par GGA-PBE et GGA-PBE-TB-mBJ dans la première zone de Brillouin (voir figure IV.4) entre les énergies -10 eV et 6 eV selon un chemin formé par les points de haute symétrie suivants : $\Gamma(0,0,0)$, $X(1/2,0,1/2)$, $W(1/2,1/4,3/4)$, $L(1/2,1/2,1/2)$, et sont présentées dans les figures IV.5, IV.6 et IV.7, le niveau de Fermi est y représenté aussi.

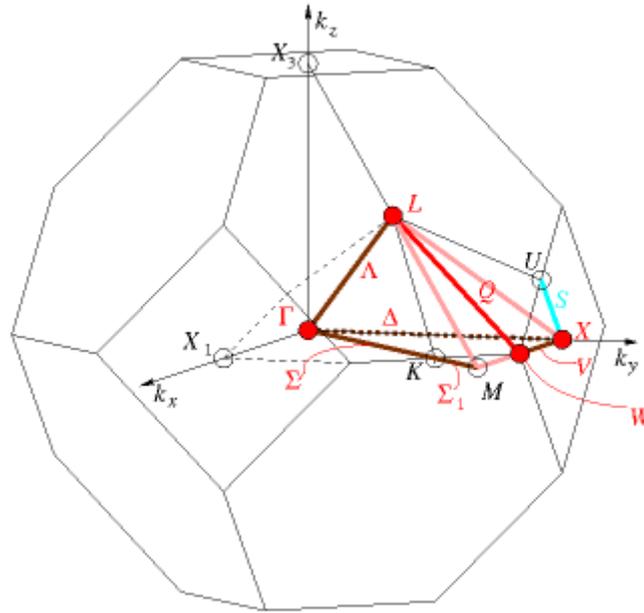


Figure IV.4 : La première zone de Brillouin de la structure CFC

On observe une faible dégénérescence de deux bandes au niveau de Fermi.

Il faut noter que l'emploi de l'approximation GGA-PBE seule a donné un gap nul pour le composé Mg_2Sn (donc Mg_2Sn est décrit comme métal et non semiconducteur), ceci confirme le constat de la communauté scientifique que la GGA sous-estime le gap des semiconducteurs, et ce n'est qu'après l'emploi de l'approximation GGA-PBE en combinaison avec l'approximation TB-mBJ que ce composé est bien décrit électroniquement et devient semiconducteur et possède un gap indirect.

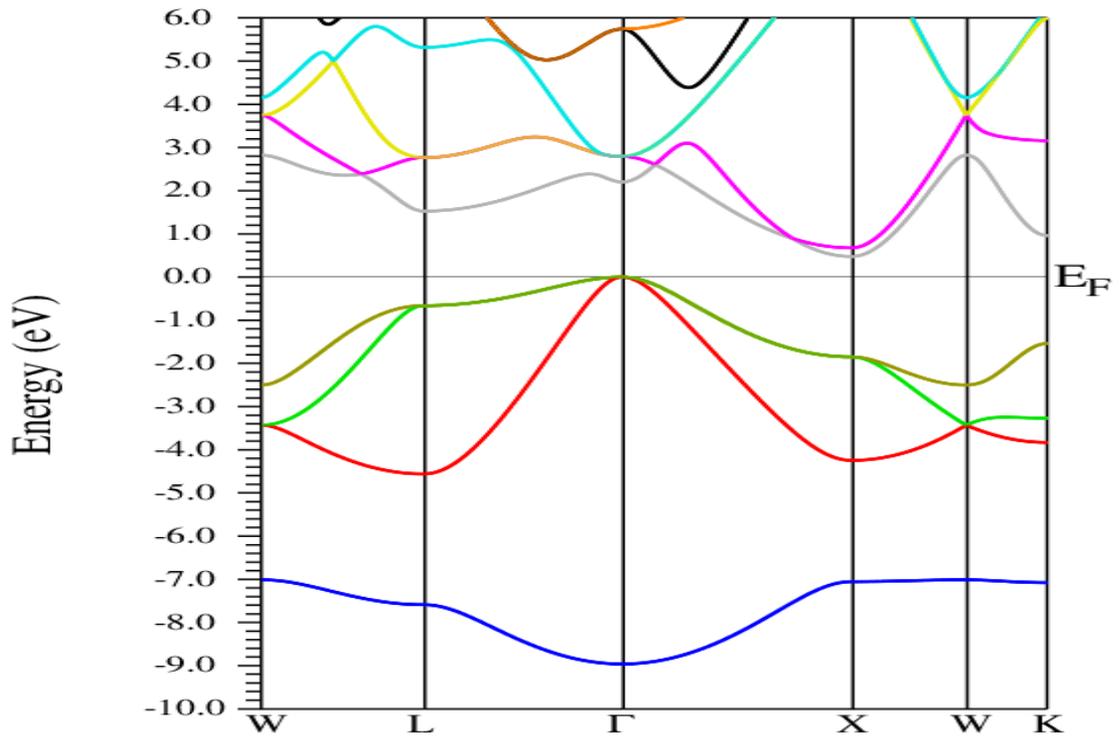


Figure IV.5 Structure de bandes électroniques du Mg_2Si par GGA-PBE+TB-mBJ

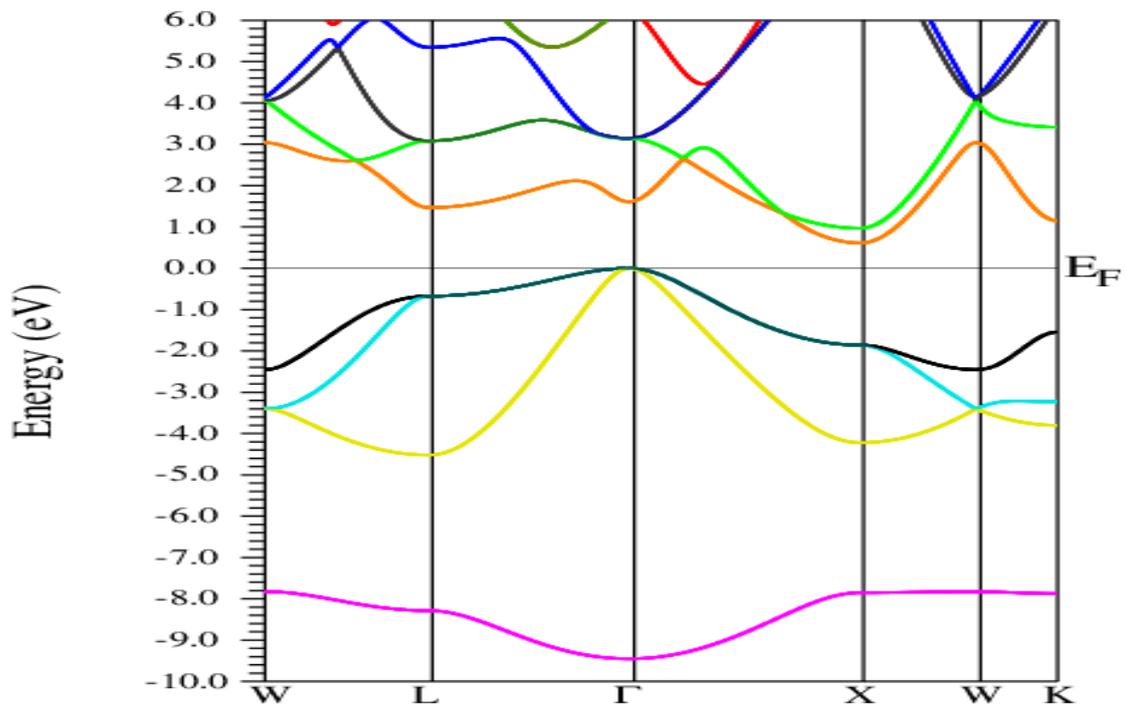


Figure IV.6 structure de bandes électroniques du Mg_2Ge par GGA-PBE+TB-mBJ

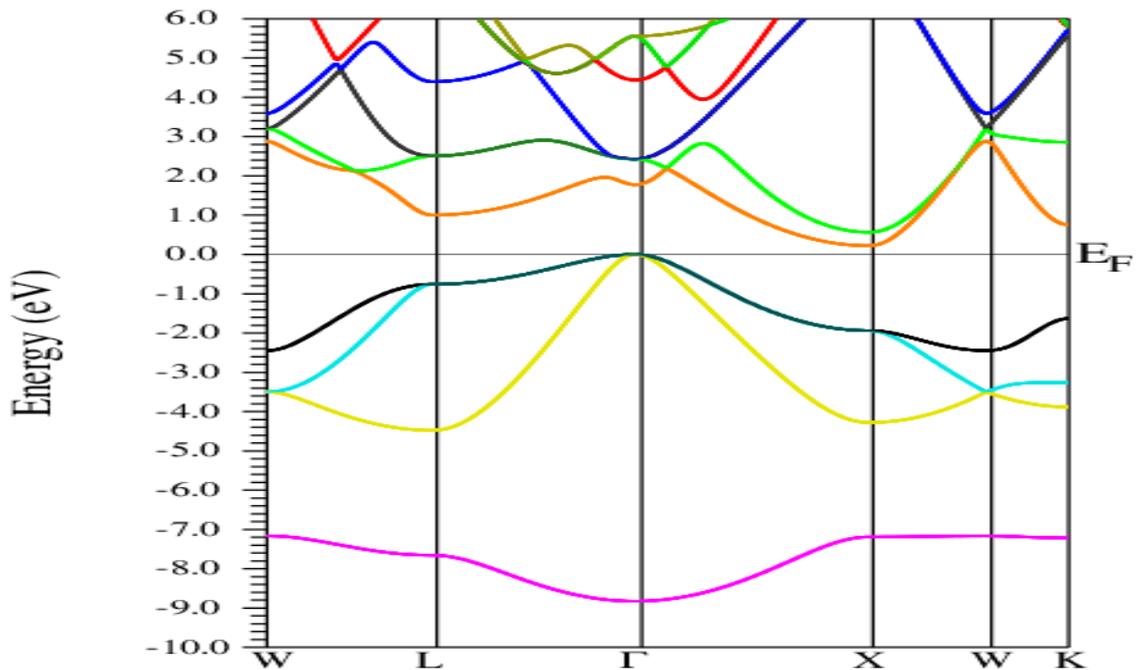


Figure IV.7 Structure de bandes électroniques du Mg_2Sn par GGA-PBE+TB-mBJ

Pour les trois composés, on peut faire les remarques suivantes :

- Le maximum de la bande de valence se trouve au point gamma de la première zone de Brillouin pour les trois composés.
- Le minimum de la bande de conduction se trouve au point X de la première zone de Brillouin
- Présence d'un gap d'énergie, qui sépare les états de valence des états de conduction, ce qui prouve que les trois composés sont des matériaux semi-conducteurs.
- Pour les trois composés étudiés, le gap le plus petit est un gap indirect et il est, pour les trois composés, dans la direction Γ -X
- Une triple dégénérescence est remarquée au point Γ , au top des bandes de valences, et pour les trois composés, ce qui favorise un bon coefficient de Seebeck. Ce constat est partagé par la majorité des travaux antérieurs sur ces composés.

Les valeurs des gaps d'énergie obtenues par GGA-PBE et GGA-PBE avec l'introduction de la correction de la méthode TB-mBJ (ou Tran-Blaha modified Becke Johnson method) des gaps indirects (Γ -X), ainsi que les valeurs obtenus par les autres travaux sont reportées sur le tableau IV-3

	Méthode	Mg ₂ Si	Mg ₂ Ge	Mg ₂ Sn
Notre travail	GGA-PBE	0,210	0,216	0
	GGA-PBE+TB-mBJ	0,476	0,665	0,246
Autres travaux	calcul	0.21 [26] GGA	0.25 [25] GGA	0.23 [32]
		0.29 [24] GGA		0.33 [31]
		0.3 [21]		0.34 [30]
		0.37 [2]		0.35 [27]
		0.49 [19]		0.36 [28]
		0.53 [18] [20]		0.36 [23]
	expérimental	0.69 [30]	0.72 [4]	0.64 [20]
		0.77 [27]	0.74 [27]	
		0.78 [4]	0.92 [20]	

Tableau IV.3 : Les valeurs des gaps (en eV) des trois composés obtenues par différentes méthodes en comparaison avec les autres travaux disponibles

Il est bien connu que la GGA sous-estime les gaps énergétiques [33] par rapport à ceux de l'expérience d'environ 50 %. Ce comportement est bien connu dans les méthodes basées sur le formalisme de la DFT. Elles décrivent d'une manière très précise les états d'équilibre mais ceux des états excités sont mal décrits.

Pour les trois composés étudiés ici Mg₂Si, Mg₂Ge et Mg₂Sn on remarque que les valeurs des gaps énergétiques obtenues en utilisant l'approximation GGA seule sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales d'environ 50 %. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semi-conducteurs, et qui consiste en la sous-estimation du gap, c'est dû au mauvais traitement du potentiel d'échange et de corrélation. Il faut rappeler que la DFT n'est pas

conçue pour les états excités. Par contre les valeurs des gaps calculées par l'approximation GGA-PBE combinée avec la correction TB-mBJ s'approchent bien de celles de l'expérience. L'emploi de l'approximation GGA-PBE avec TB-mBJ a donné des meilleures valeurs du gap fondamental et par conséquent a permis une meilleure description des propriétés électroniques.

2. Les densités d'états électroniques :

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les densités des états totales et partielles afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables des liaisons atomiques dans les composés en question.

A cet effet, nous allons présenter les résultats du calcul de la densité des états (ou DOS) totales et partielles des trois matériaux : Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn , dans leurs structures antifuorine (de type CFC), en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et l'approximation TB-mBJ combinée à la GGA-PBE. Ces densités sont présentées dans les figures IV.8 à IV.13

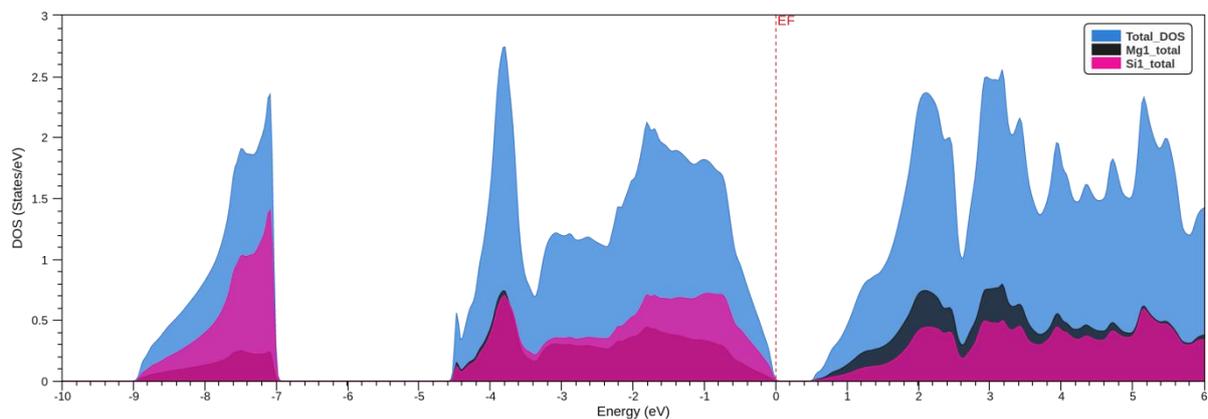


Figure IV.8 Les densités d'états totales du Mg_2Si , Mg et Si

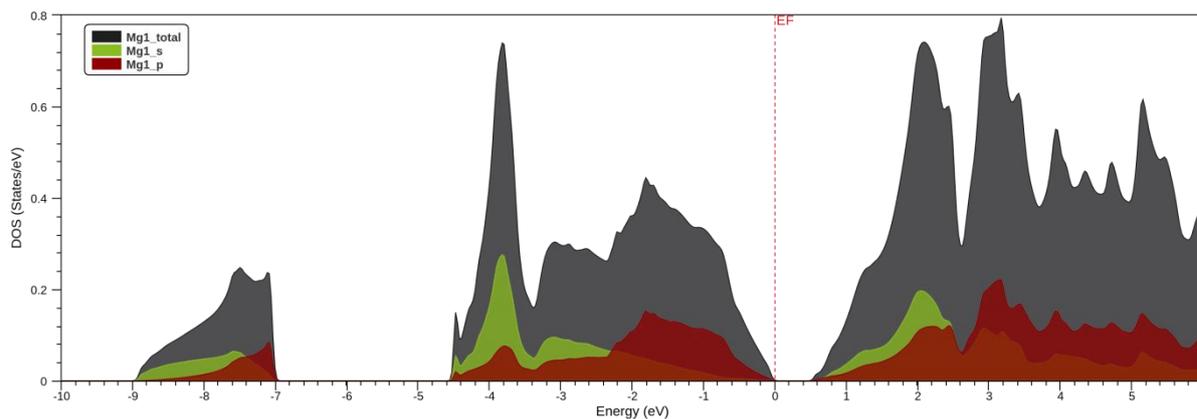


Figure IV.9 Les densités d'état totales et partielles du Mg

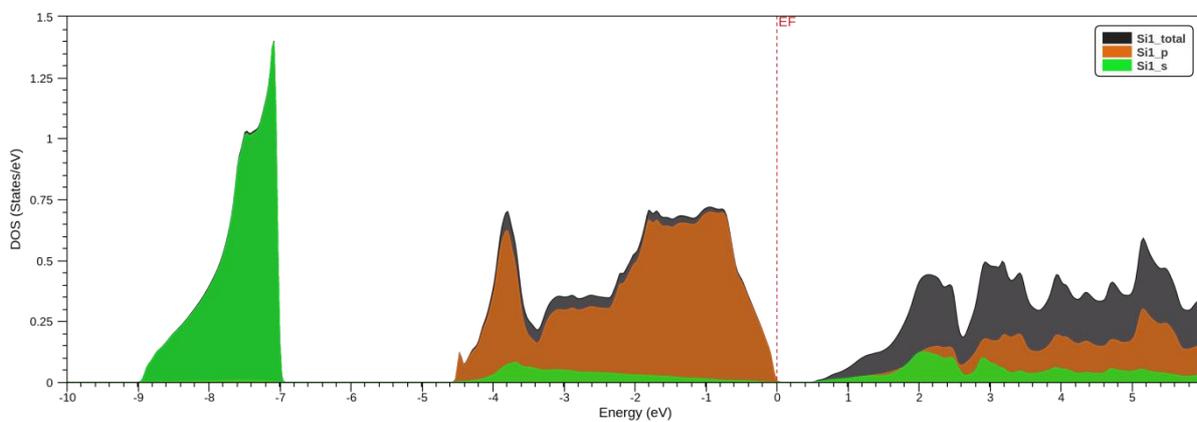


Figure IV.10 : Les densités d'état totales et partielles du Si

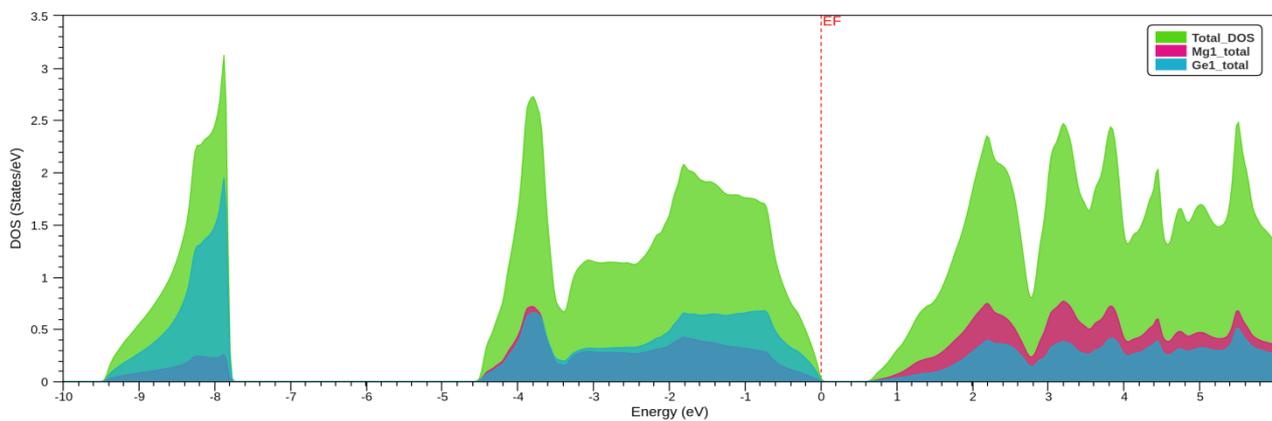


Figure IV.11 : Les densités d'états totales du Mg₂Ge, Mg et Ge

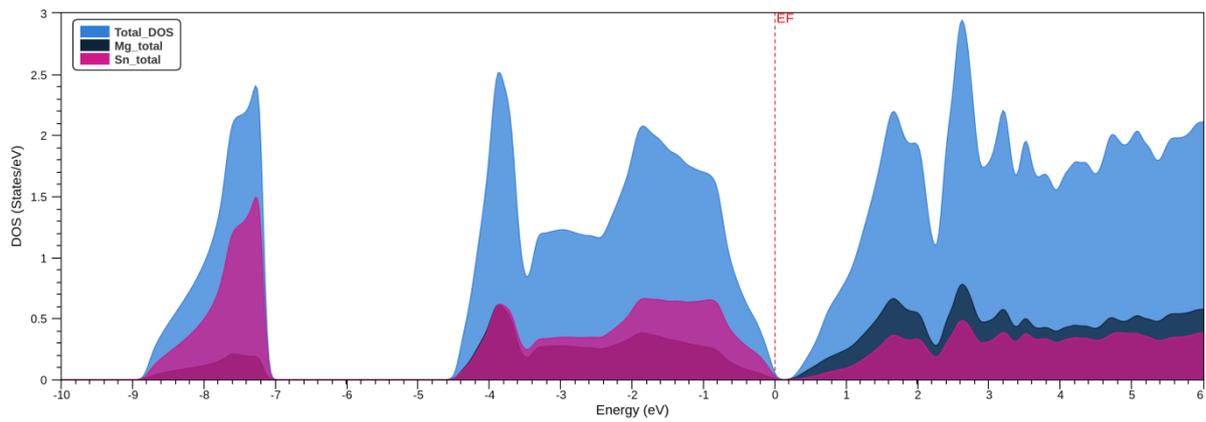


Figure IV.12 : Les densités totales du Mg_2Sn , Mg et Sn

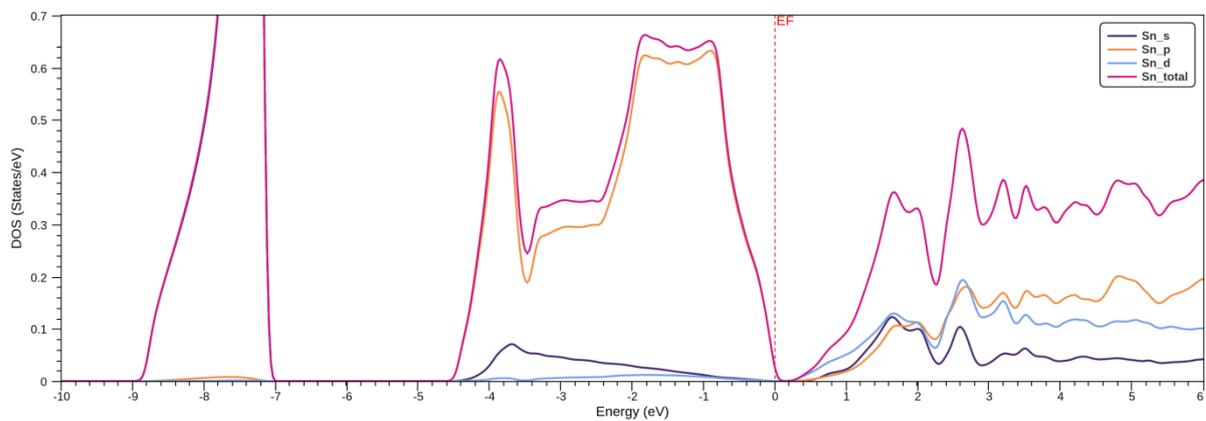


Figure IV.13 : Les densités d'états totales et partielles du Sn

Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. On peut résumer les principales remarques et constats concernant ces densités comme suit :

- Une discontinuité de la distribution de la densité d'états électronique au niveau de Fermi et présence de gap électronique au niveau de Fermi, ce qui confirme que les trois composés sont de type semiconducteur, ce qui confirme le calcul précédent des structures de bandes.
- Une ressemblance presque totale dans la distribution des densités électroniques totales et partielles pour les trois composés étudiés.

- Globalement, cette densité d'état est caractérisée par trois régions, à partir de la densité d'état partielle, on peut définir le caractère de chaque région de ces composés.
- La première région qui présente les parties les plus profondes de la bande de valence est dominée par les états s de l'atome X ($X = \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn) (de $3s$ -Si, de $4s$ -Ge et de les états $5s$ -Sn) avec une petite contribution des bandes $3s$ -Mg et $2p$ -Mg. Pour le composé Mg_2Si et Mg_2Sn , elle est située dans l'intervalle d'énergie ($-7 \rightarrow -9$) par contre pour le composés Mg_2Ge elle est située dans la plage d'énergie ($-7.8 \rightarrow -9.4$).
- La seconde région, qui se situe juste avant le niveau de Fermi, dans la plage d'énergie ($-5 \rightarrow 0$ eV), elle est dominée par les états p de X ($X = \text{Ge}, \text{Si}$ et Sn) avec une plus faible contribution des états $2p$ du Mg.
- Finalement, la plus basse bande de conduction est dominée par l'état états $3s$ du Mg et une contribution plus faible des états $2p$ de Mg et les états p et s de X ($X = \text{Ge}, \text{Si}$ et Sn), qui ont une même part de contribution. Pour le Sn il y a aussi une contribution assez importante des états d au dessus du niveau de Fermi, plus grande au début, ensuite de même valeur que celle de l'état s et p .
- l'effet des états s de l'atome X ($X=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) près du niveau de Fermi est mineur.
- Une discontinuité des densités est observée au niveau de Fermi ce qui confirme le calcul des structure de bandes et confirme l'existence du gap, donc les trois composés binaires sont semiconducteurs.

Il faut noter que la densité d'états du Mg_2Sn ne présente aucun gap pour le en utilisant l'approximation GGA-PBE seule, ce qui nous a obligé à faire appel à l'approximation TB-mBJ, ce qui a permis de corriger le traitement du potentiel d'échange et de corrélation, et obtenir ainsi une meilleur description des densités d'états de ce composé.

III. Les propriétés thermoélectriques :

Les matériaux thermoélectriques sont capables de convertir la chaleur résiduelle en électricité, ils jouent donc un rôle important dans l'utilisation et la gestion futures de l'énergie.

Un matériau thermoélectrique est capable de transformer la chaleur en électricité, ou déplacer des calories par l'application d'un courant électrique, donc il fait une transformation d'énergie électrique en énergie thermique et vice versa. Après les nombreuses études des années 60 sur la thermoélectricité (matériaux, propriétés et applications), et qui ont eu un succès extraordinaire, ce n'est qu'à partir de 1996 que de nouvelles études soient relancées sur ce genre de matériaux. Mais ce n'est qu'à partir de 2005 que ce domaine d'application des matériaux thermoélectriques connaisse un succès très spectaculaire. Et on est devant une évolution exponentielle du nombre des études pour subvenir à une demande très forte d'une catégorie de matériaux avec des propriétés très spécifiques pour les nouveaux champs d'application qui s'ouvrent et qui sont très prometteurs, allant de la climatisation et la réfrigération en passant par le photovoltaïque et les énergies renouvelables, etc. 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)

La performance des matériaux thermoélectriques est évaluée en termes de facteur de mérite ZT et du facteur de puissance thermique PF.

Les bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevée, et par ailleurs, une conductivité thermique faible [35].

Pour le calcul des propriétés thermoélectriques des composés étudiés, on a utilisé le code BoltzTraP [36], qui se base sur le modèle de Boltzmann (modèle du gaz d'électrons), par l'intermédiaire de l'équation de transport de Boltzmann. Et pour ce faire, on a utilisé un très grand nombre de points k

(20 000), ceci pour une meilleure précision de calcul comme préconisé par les concepteurs de ce code.

Le code de BoltzTraP ainsi conçu, permet le calcul de tous les coefficients et paramètres thermoélectriques en fonction de la température et en fonction du potentiel chimique. Et ce code utilise en entrée le fichier des énergies propres du calcul self consistant en plus de certains paramètres tel que l'énergie de Fermi, l'intervalle de température et le pas de température, l'intervalle du potentiel chimique et son pas, etc. Dans ce qui suit on n'a pas pu présenter tous les résultats de ce calcul car ce mémoire ne peut pas contenir tous les résultats, et on a préféré présenter les plus importants tels que le coefficient du Seebeck (figures IV.14 et IV.15), une seule courbe de la conductivité électrique du Mg_2Si dans la figure IV.16, le facteur de puissance thermoélectrique (figure IV.17) et le facteur de mérite (figures IV.18, IV.19 et IV.20), et qui à eux seuls justifient et confirment l'intérêt des trois composés semiconducteurs étudiés pour la thermoélectricité.

Il faut noter que la différence entre le potentiel chimique et l'énergie de Fermi $\mu - E_F$ est en Ry (Rydberg), T en °K, S en V/K, σ/τ en ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ou S /ms), τ en s, σ en S/m, κ en W/ (mKs), PF (W/mK^2) et ZT sans unité.

1. Le coefficient de Seebeck :

Le coefficient de Seebeck ou pouvoir thermoélectrique (parfois appelé en anglais thermopower), permet de quantifier le rapport entre le potentiel électrique et le potentiel thermique, il s'exprime en V/K. Un Seebeck positif reflète un type-p de porteurs (trous) tandis qu'un Seebeck négatif reflète un type-n de porteurs (les électrons). Cependant, les valeurs pour les matériaux usuels sont de l'ordre du $\mu\text{V/K}$.

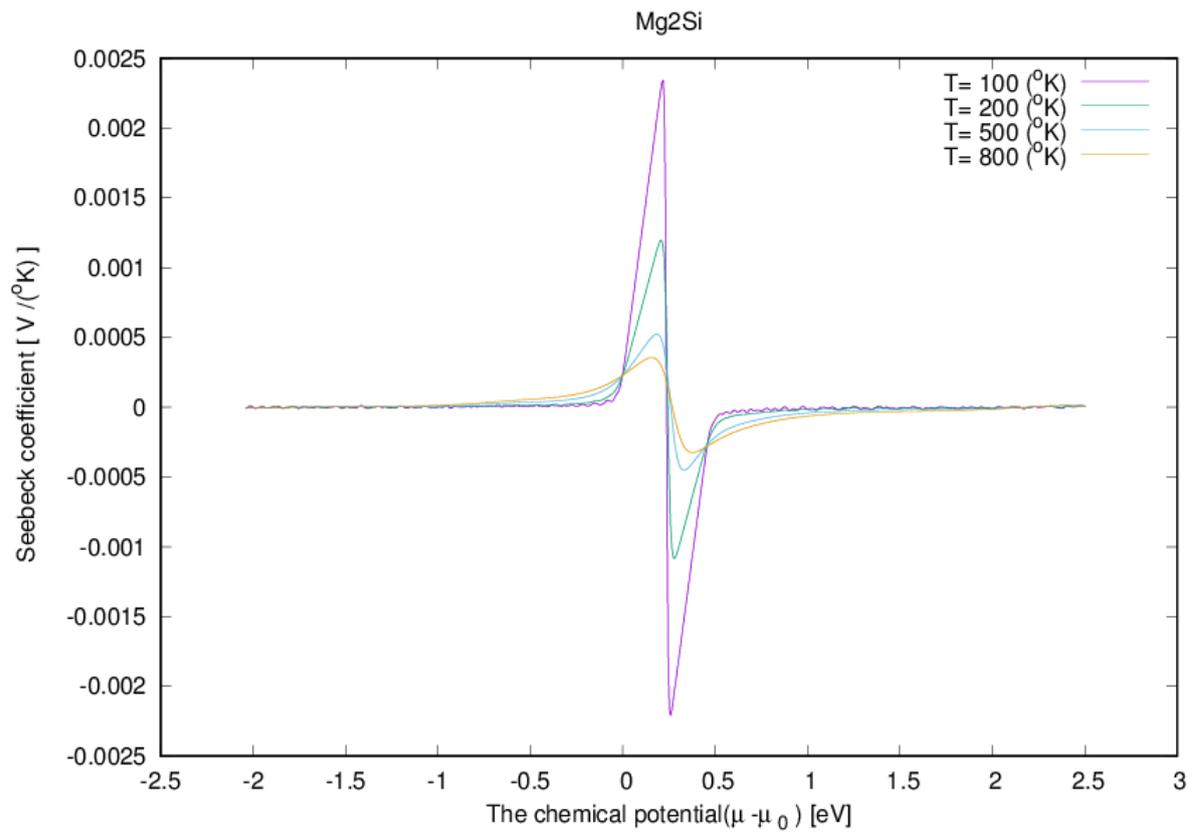


Figure IV.14: Le coefficient Seebeck en fonction du potentiel chimique pour différentes températures de du Mg₂Si

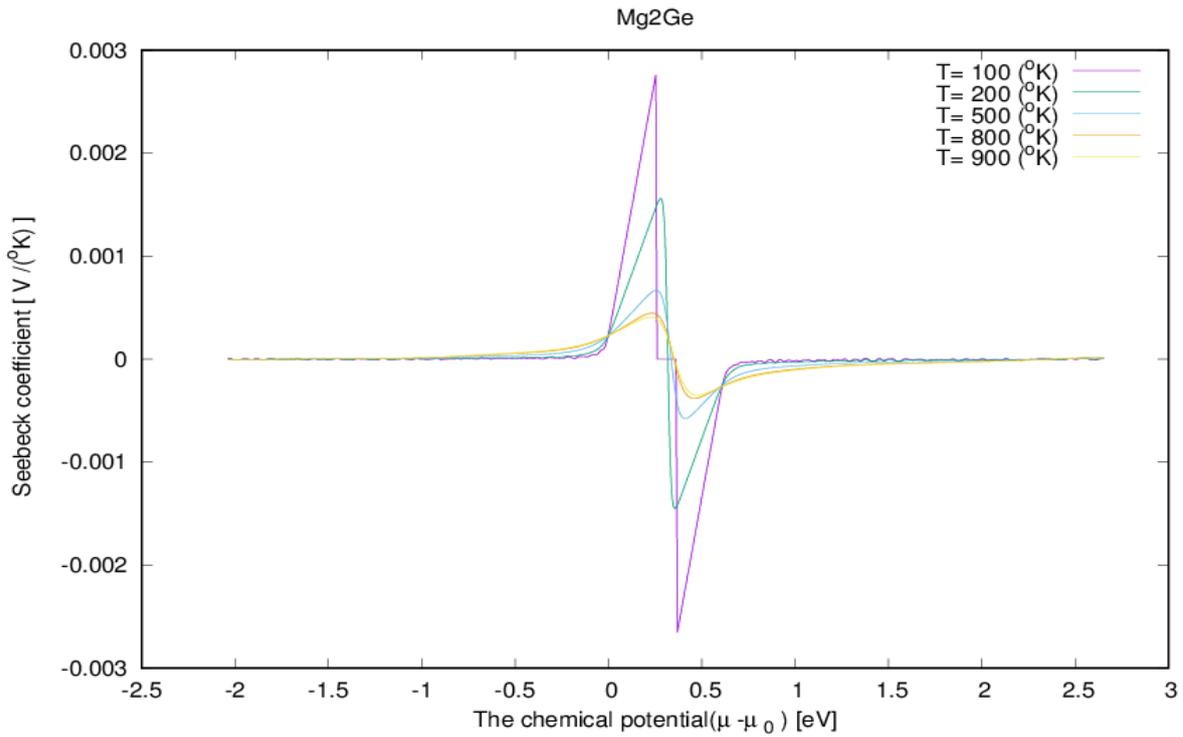


Figure IV.15 : Le coefficient Seebeck en fonction du potentiel chimique pour différentes températures de du Mg_2Ge

	Mg_2Si			Mg_2Ge		Mg_2Sn	
	T	u-EF	valeur	u-EF	valeur	u-EF	valeur
S max p type	100	0.21891	0.00234	0.25328	0.00276	0.09982	0.00118
S 300 p type	300	0.19851	8.22192E-4	0.27368	0.00106	0.07942	4.33913E-4
S min n type	100	0.25971	-0.00221	0.36888	-0.00265	1.3382	-0.00109

Tableau IV.4: Comparaison des valeurs obtenues du coefficient de Seebeck des trois composés

D'après les figures IV.14, IV.15 et le tableau IV.4, on observe que les trois composés sont des matériaux thermoélectriques de type p (porteurs trous), avec le composé Mg_2Ge comme leader avec un coefficient de Seebeck maximum

de l'ordre de 0.00276 V/K pour une valeur de $u-E_F=0.25328$ Ry. Il y a lieu de préciser que pour les trois composés, ces valeurs de Seebeck sont parmi les plus grandes par rapport à tous les matériaux thermoélectriques binaires, qui sont généralement de l'ordre du $\mu\text{V/K}$. A température ambiante le composé Mg_2Ge possède le plus grand Coefficient de Seebeck (avec 0.00106 V/K).

2. La conductivité électrique :

On sait bien que pour une meilleure performance thermoélectrique, le matériau doit posséder une grande conductivité électrique.

D'après la figure IV.16 et le tableau IV.6, on observe que les trois composés ont des valeurs de conductivité électrique sur tau (τ étant le temps de relaxation des porteurs, et qui est généralement de l'ordre du 10^{-14} s) les plus grandes relativement aux autres composés thermoélectriques.

A température ambiante, le composé Mg_2Si vient en tête avec une valeur de l'ordre de $1.43211 \cdot 10^{21} \text{ S.m}^{-1}\text{s}^{-1}$.

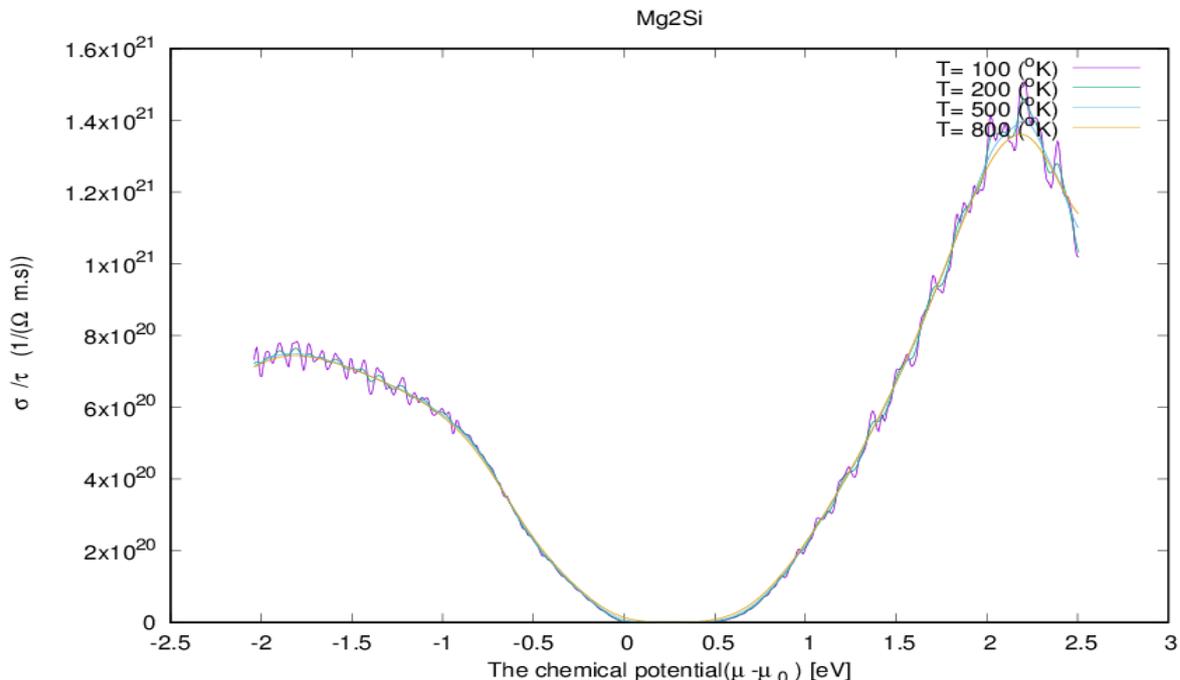


Figure IV.16 : La conductivité électrique sur tau en fonction du potentiel chimique pour différentes températures de du Mg_2Si

		Mg ₂ Si		Mg ₂ Ge		Mg ₂ SN	
	T	U-EF	Valeur ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	U-EF	valeur	U-EF	valeur
σ/τ max	100	2.2113	1.50594E21	2.45648	1.47452E21	2.01062	1.38962E21
σ/τ min	100	0.2393	2.60647E6	0.26008	-1.70162-E15	0.11342	2.37648E12
σ/τ 300	300	2.2113	1.43211E21	2.43608	1.42095E21	1.95622	1.31152E21

Tableau IV.5: Comparaison des valeurs obtenues de la conductivité électrique sur taux σ/τ des trois composés

Il faut noter ici qu'il est possible de calculer directement la conductivité électrique ou son inverse la résistivité en connaissant la valeur du temps de relaxation des porteurs.

3. La conductivité thermique :

La conductivité thermique est assurée normalement par les électrons et par vibrations du réseau (ou phonons). Cependant, on ne tient pas compte des vibrations du réseau cristallin (modèle du gaz d'électrons adopté dans les équations de transport de Boltzmann), alors la seule contribution à la conductivité thermique est celle des électrons. Pour semi-conducteurs, les vibrations de réseau sont largement responsable de la conduction thermique, cependant pour les métaux, les électrons de valence « électrons libres » sont responsables de la conduction électrique et de la conduction de chaleur.

		Mg ₂ Si		Mg ₂ Ge		Mg ₂ SN	
	T	U-EF	Valeur (W/ (mKs))	U-EF	valeur	U-EF	valeur
κ/τ max	800	2.50371	2.45954E16	2.35448	2.42425E16	2.26222	2.50315E16
κ/τ min	100	0.23931	1646.1173	0.36888	102.66091	0.12022	4.38291E8
κ/τ 300	300	2.14331	1.02504E16	2.36808	1.03387E16	1.87462	9.51105E15

Tableau IV.6: Comparaison des valeurs obtenues de la conductivité thermique des trois composés

D'après le tableau IV.5 qui rassemble les résultats relatifs à la conductivité thermique des trois composés, on peut dire que les trois composés ont de petites valeurs de conductivité thermique à température ambiante, ce qui a permis d'avoir un facteur de mérite élevé et c'est ce qui a contribué à rendre les trois composés parmi les plus intéressants et plus prometteurs (ZT étant inversement proportionnel à K).

4. Le facteur de puissance :

Le facteur de puissance thermique PF est donné par :

$$PF = S^2 \sigma \quad (IV.6)$$

où S , σ , T and κ sont le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la température absolue et la conductivité thermique, respectivement.

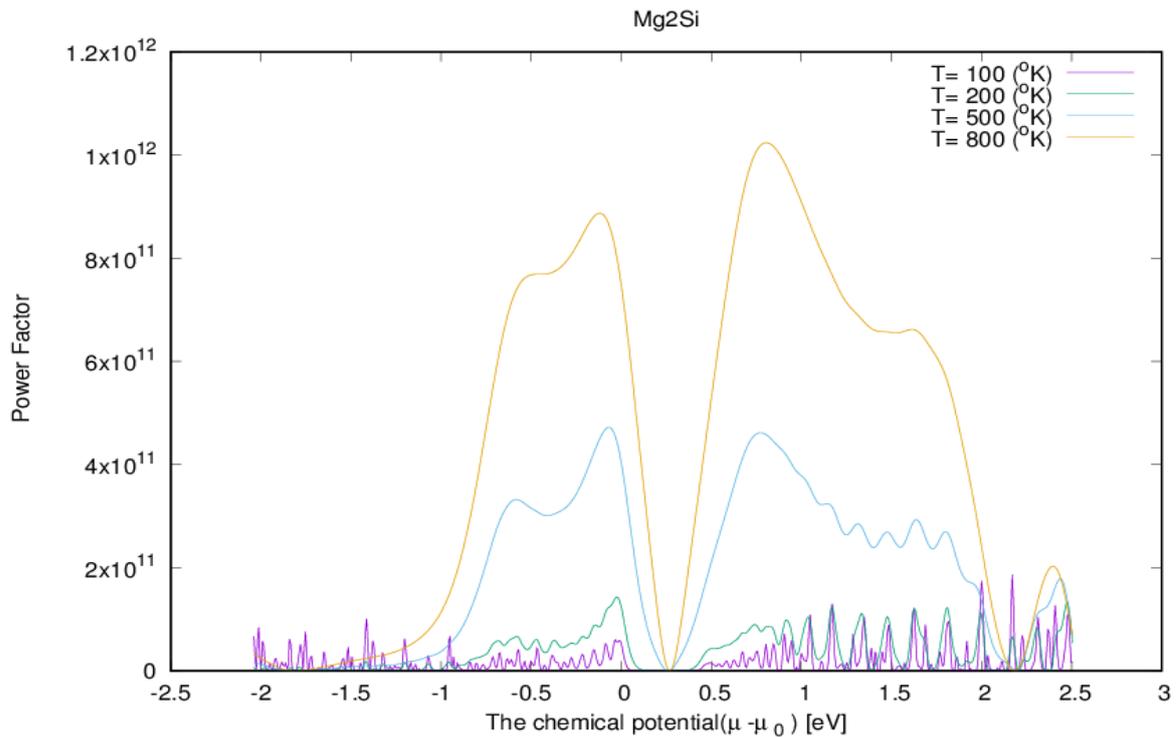


Figure IV.17 : Facteur de puissance en fonction du potentiel chimique pour différentes températures de du Mg_2Si

		Mg_2Si		Mg_2Ge		Mg_2SN	
	T	U-EF	valeur	U-EF	valeur	U-EF	valeur
PF							
max	800	0.80371	1.02397E12	1.55888	9.01649E11	1.08582	9.43541E11
PF							
300	300	-0,03949	2.41047E11	-0.03912	2.37839E11	1.23542	2.02481E11

Tableau IV.7: Comparaison des valeurs obtenues de la puissance thermoélectrique des trois composés

D'après les figures IV.17 et le tableau IV.7 qui rassemble les résultats de la puissance thermoélectrique des trois composés, on observe que le composé Mg_2Si possède le plus grand facteur de puissance thermoélectrique par rapport aux deux autres composés. Même remarque à température ambiante.

5. Le facteur de mérite :

Le facteur de mérite est une quantité sans dimension déterminée pour mesurer la performance thermoélectrique des matériaux et composés. Il est donné par la relation suivante :

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{K} \quad (\text{IV.5})$$

Où T est la température, S est le coefficient Seebeck, σ est la conductivité électrique et K est la conductivité thermique.

Donc, plus on a un grand coefficient Seebeck et une grande conductivité électrique et une faible conductivité thermique, plus ZT est grand et donc notre matériau est plus performant de point de vue thermoélectrique. Pour les matériaux thermoélectriques utilisés depuis les années 60, ZT est de l'ordre de 1, cependant, il doit être supérieur à 3 pour les nouvelles applications thermoélectriques en climatisation des véhicules modernes, réfrigération et les applications en relation avec les énergies renouvelables (énergies propres).

		Mg ₂ Si		Mg ₂ Ge		Mg ₂ Sn	
	T	U-EF	valeur	U-EF	valeur	U-EF	valeur
ZT max	100	0.19171	0.99656	0.25328	0.99817	0.07942	0.98555
ZT 300	300	0.15091	0.96326	0.21928	0.97865	0.05222	0.86373

Tableau IV.8: Comparaison des valeurs obtenues du facteur de mérite ZT des trois composés

D'après les figures IV.18, IV.19, et IV.20 et les résultats rassemblés sur le tableau IV.8, on peut confirmer que le composé Mg₂Ge possède le plus grand facteur de mérite avec 0.99817 puis Mg₂Si avec 0.99656 ensuite Mg₂Sn avec 0.98555. Donc, pour les trois composés on a obtenu un très bon facteur de mérite entre tous les composés thermoélectriques binaires.

A température ambiante Mg₂Ge possède le plus grand facteur de mérite avec 0.97865 suivi par Mg₂Si avec 0.96326 ensuite Mg₂Sn avec 0.86373. Ces résultats sont très prometteurs vis-à-vis de tous les autres matériaux thermoélectriques.

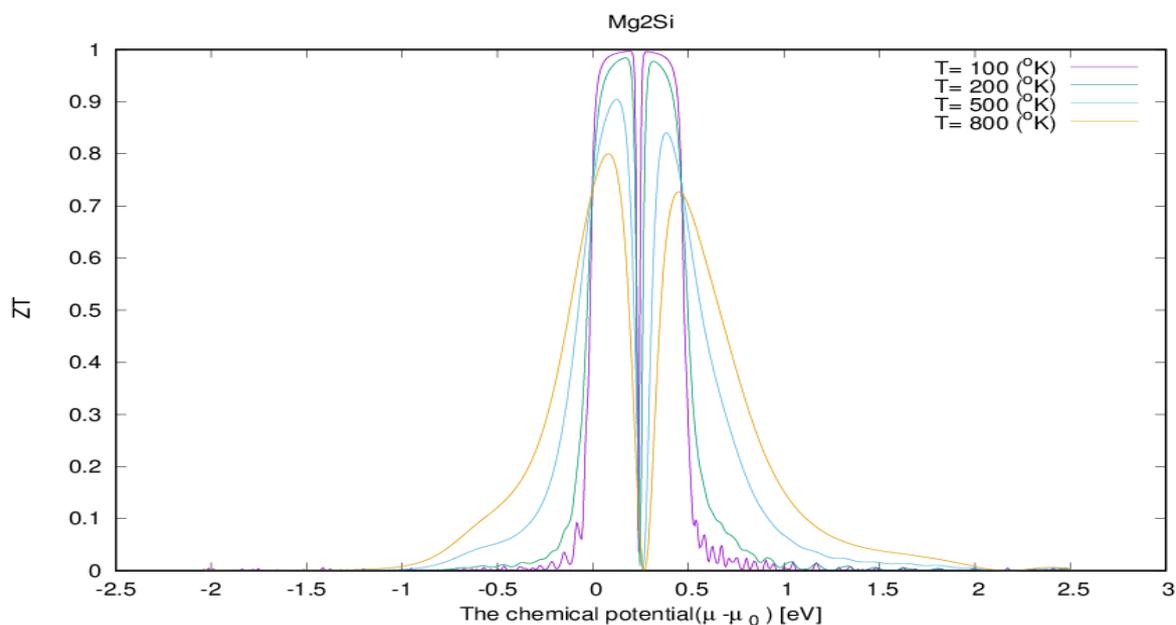


Figure IV.18 : Facteur de mérite du Mg_2Si en fonction du potentiel chimique pour différentes températures

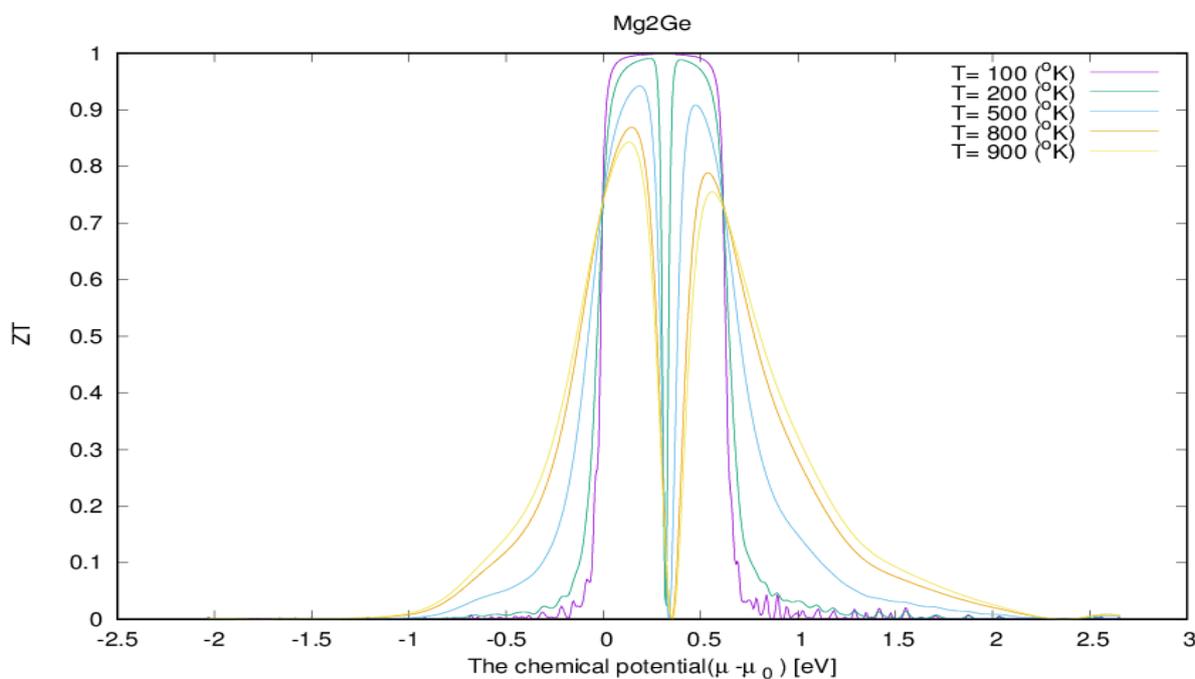


Figure IV.19 : Facteur de mérite du Mg_2Ge en fonction du potentiel chimique pour différentes températures

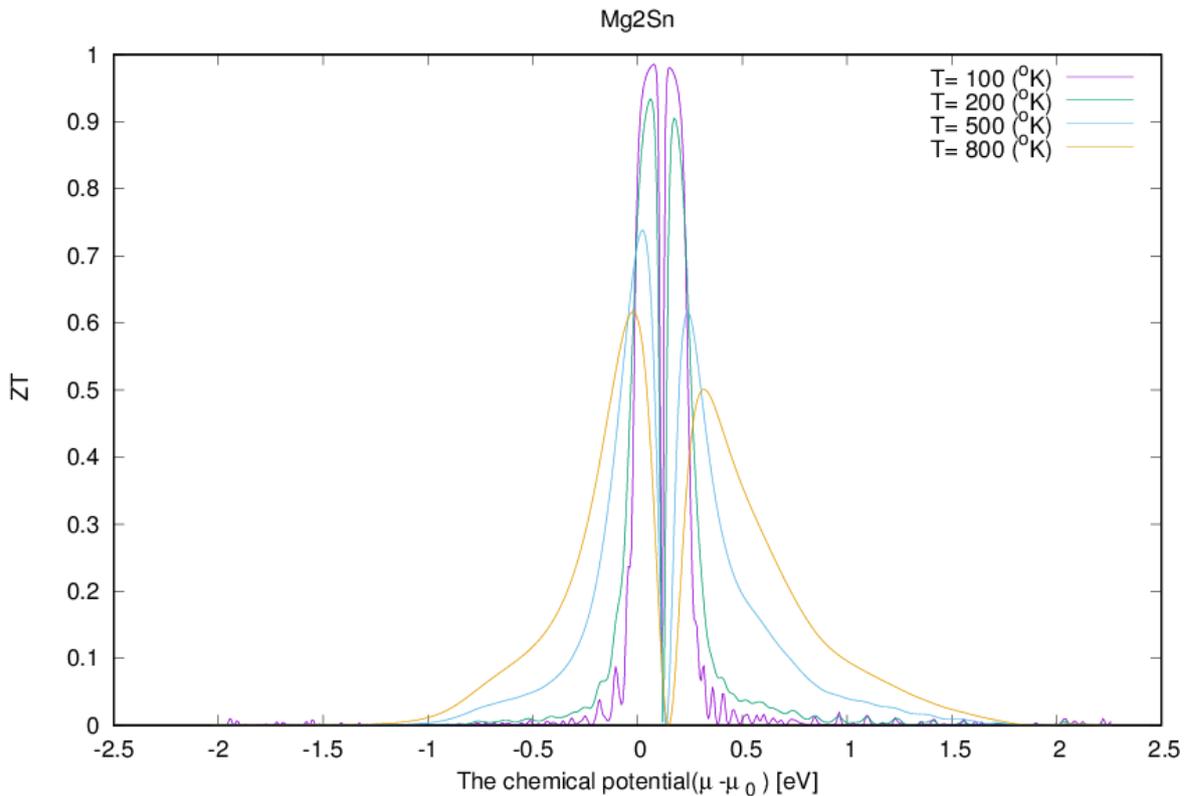


Figure IV.20 : Facteur de mérite du Mg_2Sn en fonction du potentiel chimique pour différentes températures

En conclusion, pour les trois composés, d'un point de vue thermoélectrique, on remarque :

- Un très bon facteur de mérite très proche de 1 ; pour une température de 100 K, mais globalement Mg_2Si et Mg_2Ge ont un plus grand ZT que Mg_2Sn , ce qui peut être expliqué simplement par la valeur du gap et la densité électronique dans la zone du niveau de Fermi.
- Plus la température augmente plus le facteur de mérite diminue, mais reste toujours de valeur acceptable par rapport à d'autres matériaux semiconducteurs.
- Les trois composés sont de type p (porteurs trous), ce qui est dû à un Seebeck positif plus grand que le Seebeck négatif, dû aux porteurs négatifs (les électrons)
- Les trois composés ont un très bon coefficient de Seebeck,

- Mg_2Si possède la plus grande conductivité électrique (σ/τ), de l'ordre de $1.50594 \cdot 10^{21}$, et à température ambiante, elle est de l'ordre de $1.43211 \cdot 10^{21} \text{ S m}^{-1}\text{s}^{-1}$
- A température ambiante, le composé Mg_2Ge présente le meilleur facteur de mérite, avec $ZT=0.97865$.

Références :

- [1] F. D. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, vol. 30, p. 244, 1944.
- [2] Wood D.M., Zunger A.: Electronic structure of generic semiconductors: Antifluorite silicide and III-V compounds; Phys. Rev. B **34** (1986) 4105-4120.
- [3] R. Saravanan, M. Charles Robert, Journal of Alloys and Compounds 479 (2009) 26–31
- [4] V. K. Zaitsev et al., Physical Review B 74, 045207(2006)
- [5] L. Chuang, N. Savvides and S. Li, journal of Electronic Materials, Vol. 38, No. 7, 2009
- [6] Barlock J.G. and Mondolfo L.F., " Structure of Some Aluminium-Iron-Magnesium-Manganese-Silicon", Alloys. Zeitschrift für Metallkunde **66** (1975) 605-611
- [7] Eldridge, J. M., Miller, E., Komarek, K. L.: Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967) 775.
- [8] P. Villars and L. D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases (Second Edition) (1991)
- [9] Eldridge, J. M., Miller, E., Komarek, K. L., Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967) 775.
- [10] Grosch G.H. and Range K.J., " Studies on AB₂-type intermetallic compounds. I. Mg₂Ge and Mg₂Sn: Single-crystal structure refinement and ab initio calculations " , J. Alloys Compounds **235** (1996) 250-255.
- [11] <https://materialsproject.org/materials/mp-1367/>: (GGA/VASP / PAW)
- [12] <https://materialsproject.org/materials/mp-408/>: (GGA/VASP / PAW)
- [13] J. I. Tani and H. Kido, " Lattice dynamics of Mg₂Si and Mg₂Ge compounds from first-principles calculations " Computational Materials Science, vol. 42, pp. 531-536, 2008.
- [14] J. Pulikkotil, D. J. Singh, S. Auluck, M. Saravanan, D. Misra, A. Dhar, and R. Budhani, "Doping and temperature dependence of thermoelectric properties in Mg₂(Si, Sn)," Physical Review B, vol. 86, p. 155204, 2012

- [15] K. Kutorasinski, B. Wiendlocha, J. Tobola, and S. Kaprzyk, "Importance of relativistic effects in electronic structure and thermopower calculations for Mg_2Si , Mg_2Ge , and Mg_2Sn ", *Physical Review B*, vol. 89, p. 115205, 2014.
- [16] F. Yu, J.-X. Sun, and T.-H. Chen, "High-pressure phase transitions of Mg_2Ge and Mg_2Sn : First-principles calculations," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, pp. 1789-1794, 2011.
- [17] C. Clark, C. Wright, C. Suryanarayana, E. Baburaj, and F. Froes, "Synthesis of Mg_2X (X= Si, Ge, or Sn) intermetallics by mechanical alloying " *Materials Letters*, vol. 33, pp. 71-75, 1997.
- [18] Au Yang M.Y., Cohen M.L., " Electronic structure and dielectric function of Mg_2Si ", *Solid State Commun.* 6 (1968) 855-858
- [19] F. Aymerich and G. Mula, *Phys. Status Solidi* 42, 697 (1970)
- [20] Au Yang M.Y., Cohen M.L, *Phys. Rev.*, 178, NUMBER 3 (1969),
- [21] Prigent J., Gupta M.: Ab initio study of the hydrogenation properties of Mg-based binary and ternary compounds Mg_2X (X= Ni, Si) and $YMgNi_4$; *J. Alloys Compd.* 446/447 (2007) 90-95.
- [22] Zaitsev, V. K., Nikitin, E. N.: *Fiz. Tverd. Tela* 12 (1970) 357; *Sov. Phys.-Solid State (English Transl.)*12 (1970) 289.
- [23] Winkler, U.: *Helv. Phys. Acta* 28 (1955) 633.
- [24] <https://materialsproject.org/materials/mp-1367/> : GGA/VASP / PAW
- [25] <https://materialsproject.org/materials/mp-408/> GGA/ VASP / PAW
- [26] P. Boulet et al., *Computational Materials Science* 50 (2011) 847–851
- [27] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, I. S. Eremin, and E. A. Gurieva, *thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-Structured Materials*, CRC press, New York, 2005, Chap. 29.
- [28] U. Winkler, *Helv. Phys. Acta* 28, 633 (1955).
- [29] R. D. Redin, R. G. Morris, and G. C. Danielson, *Phys. Rev.*109, 1916 (1958).
- [30] A. Stella and D. W. Lynch, *J. Phys. Chem. Solids* 25, 1253 (1964).
- [31] R. F. Blunt, H. P. R. Frederikse, and W. R. Hosier, *Phys. Rev.* 100, 663 (1955).
- [32] W. J. Scouler, previous paper, *Phys. Rev.* 178, 1353 (1969).

- [33] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids," *Physical Review B*, vol. 50, p. 7279, 1994.
- [34] Q. Chen and Q. Xie, *Physics Procedia* 11 (2011) 134–13
- [35] Djalila Boudemagh, thèse de doctorat en physique des matériaux, université de Grenoble, France, 2010
- [36] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, *Comput. Phys. Commun.*, vol. 175, issue 1 (2006) 67-71

Conclusion Générale

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW), on a effectué par le biais du code Wien2k des calculs de premiers principes des propriétés structurales et électroniques de trois composés semiconducteurs : Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn . Ainsi que le calcul de leurs coefficients et paramètres thermoélectriques par l'emploi du code BoltzTraP. Ces trois composés sont très intéressants et très prometteurs de point de vue applications thermoélectriques (conversion d'énergie, climatisation, réfrigération, etc.).

Ce travail a été réalisé par l'emploi de l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE, sans polarisation du spin, pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques.

Après optimisation des trois structures de ces composés, on a obtenu les principaux paramètres : paramètres de maille, volume, module de Compressibilité et sa dérivée.

Avec les paramètres de structure ainsi optimisés, on a effectué un calcul des propriétés électroniques, puis celles de transport.

A la fin de ce travail, on peut formuler un certain nombre de points de conclusion importants comme suit :

- L'approximation GGA-PBE a donné de très bons résultats en très bon accord avec les autres travaux théoriques similaires pour les propriétés structurales et avec une faible surestimation de ces paramètres par rapport aux travaux expérimentaux (chose connue et validée par la communauté scientifique).
- L'emploi de la GGA-PBE seule pour le calcul des propriétés électroniques a produit une sous estimation claire de 50 % pour le gap d'énergie par rapport aux valeurs expérimentales, ce qui est dû à un mauvais traitement du potentiel d'échange et de corrélation pour les semiconducteurs par l'approximation GGA.

- L'emploi de la correction du gap par la méthode TB-mBJ a fourni une meilleure description des propriétés électroniques des trois composés semiconducteurs étudiés.
- Le caractère semiconducteur de ces trois composés, et ce par l'existence d'un gap indirect dans la direction $\Gamma \rightarrow X$.
- La contribution dominante aux bandes de valence est apportée par l'état 3s et 3p de Mg (3p plus dominantes) hybridés avec l'état 3p de l'atome X (Si, Ge, Sn). Mais la domination est aux états 3p de X (Si, Ge, Sn).
- les bandes de conduction sont principalement composées des états 3s et 3p du Mg (les états 3s étant plus dominantes) ainsi que les états 3p de l'atome X (Si, Ge, Sn) et les états d du Sn relativement. La contribution totale des états de l'atome Mg étant plus grande que la contribution totale de l'atome X (Si, Ge, Sn).
- Les trois composés étudiés possèdent de très bonnes valeurs des coefficients de Seebeck et des conductivités électriques, ce qui s'est traduit par de très bons facteurs de puissance thermoélectrique et facteur de mérite, qui est très proche de 1. Ceci qui confirme donc que ces composés sont effectivement très intéressants et très prometteurs de point de vue thermoélectricité.

En perspectives, pour améliorer les valeurs des coefficients et des paramètres thermoélectriques de ces composés, et augmenter ainsi la rentabilité thermoélectrique de ces composés, on pourrait examiner l'emploi d'un dopage ciblé par les éléments chimiques semiconducteurs (Si, Ge et Sn) pour créer des composés ternaires avec différentes concentrations tels que : $Mg_2Si_xGe_{(1-x)}$, $Mg_2Si_xSn_{(1-x)}$, $Mg_2Ge_xSn_{(1-x)}$ ou même un composé quaternaire de type $Mg_2Si_xGe_ySn_z$.