



**Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique**

**Département de Physique**

**Filière : Physique**



**THESE**

**En vue de l'obtention du diplôme de  
Doctorat en Physique**

**Option : Physique des matériaux**

Présentée par :

**CHERIFI Fatiha**

**THEME :**

**Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et  
thermoélectriques des matériaux de type Heusler**

Membres du jury :

SENOUCI Khaled	Professeur	Université de Mostaganem	Président
DRISS KHODJA Kouider	Professeur	Université Oran1 Ahmed Ben Bella	Examineur
MADOURI Djamel	Professeur	Université Oran1 Ahmed Ben Bella	Examineur
BOUKRA AbdelAziz	Professeur	Université de Mostaganem	Directeur de thèse

Année Universitaire 2020-2021

## Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au *Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M)*. Après presque quatre ans de travail de thèse plein de courage, de volonté et d'assiduité, je me retrouve au moment de remercier ceux et celles qui m'ont aidé et qui ont contribué directement ou indirectement, de près ou de loin, à accomplir cette thèse.

Tous mes remerciements vont en premier lieu à mon directeur de thèse, **le Professeur Boukra Abdelaziz** qui m'a accueilli en son laboratoire avec respect de ma personnalité et ma situation de famille, qui a cru en moi depuis le début, qui m'a aidé à accomplir ce travail avec ses conseils précieux, ainsi que sa disponibilité et sa fermeté, il m'a toujours guidé avec efficacité et son organisation dans le travail.

J'aimerais aussi grandement remercier les membres de mon jury. D'abord **le Professeur Senouci Khaled** d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.

J'exprime ma gratitude aux **Professeurs Driss Khodja Kouider et Madouri Djamel** d'avoir accepté de juger les travaux de ma thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à **Madame Meghoufel Zahira Faïza**, qui m'a fait profiter de ses connaissances théoriques et pratiques et ses connaissances linguistiques.

Un grand merci également à Messieurs **Miloud Bouattou et Fayçal Kadi Allah** pour leurs aides et leurs collaborations.

Je remercie très sincèrement mes consœurs du laboratoire, **Mostefa Zahira, Ghalem Amina et Kara Ilhem** pour avoir aidé à apprendre le code Wien2K et sans oublier **Mahi Fatima**, je leurs remercie toutes pour leurs amitiés et leurs soutien continu.

Je n'aurai jamais pensé à prendre cette aventure, sans l'appui et les encouragements de mon époux **Gacemi Mohamed El-Amine**, je le remercie chaleureusement pour ses conseils, pour sa contribution et sa persistance.

Enfin, un grand merci à mes enfants pour leurs encouragement et leurs patience durant cette période, et je remercie aussi mes parents, mes beaux-parents, ma sœur et mes frères, mes belles-sœurs et mes beaux-frères qui n'ont jamais manqué de me soutenir et de m'encourager.

# Table des matières

<b>Résumé (Arabe, Français, Anglais)</b> .....	1
<b>Introduction générale</b> .....	2
Références.....	4
<b>Chapitre I : Les bases de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</b> .....	6
I.1. Introduction .....	7
I.2. Introduction aux approches de la physique quantique.....	7
I.2.2. Approximations des électrons indépendants.....	9
I.2.2.1. Approximation de Hartree (1928) .....	9
I.2.2.2. Approche de Hartree-Fock (1930).....	10
I.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	11
I.2.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn(1964).....	11
I.2.3.2. Résolution des équations de Kohn et Sham.....	12
I.2.3.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation .....	14
a) Approximation de la densité locale (LDA).....	14
b) Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	16
c) Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	16
I.2.4. Méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques.....	17
I.2.4.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	17
I.2.4.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW) .....	19
a) Méthode des ondes planes augmentées +orbitales locales .....	19
b) Principe de la méthode FP-LAPW .....	20
I.2.5. Le code Wien2k.....	20
I.2.6. Equation semi-classique de transport de Boltzmann .....	23
I.2.6.1. Approximation du Temps de Relaxation (RTA).....	24
I.2.6.2. Le code BoltzTraP .....	26
Références.....	28
<b>Chapitre II : Effets thermoélectriques et composés Heusler</b> .....	32
II.1. Introduction .....	33
II.2. Les effets thermoélectriques.....	33
II.2.1. Effet Seebeck.....	33
II.2.2. Effet Peltier .....	34
II.2.3.Effet Thomson .....	35
II.3. Conversion thermoélectrique.....	35
II.3.1. Rendement de conversion .....	37
II.4. Propriétés de transport des matériaux thermoélectriques.....	38
II.4.1. Coefficient de Seebeck .....	38

II.4.2. Conductivité électrique .....	40
II.4.3. Conductivité thermique .....	41
II.4.4. Conductivité thermique électronique .....	41
II.4.5. Conductivité thermique du réseau.....	42
II.5. Optimisation et sélection des semi-conducteurs thermoélectriques .....	43
II.5.1. Figure de mérite .....	43
II.5.2. Ingénierie des bandes .....	44
II.5.2.1 Concentration des porteurs de charge (Dopage) .....	44
II.5.2.2. Masse effective de densité d'états.....	45
II.5.2.3. Gap de bandes des matériaux TE et conduction bipolaire .....	47
II.5.3 Les matériaux thermoélectriques .....	48
II. .6. Matériaux Heusler .....	49
II.6.1 Introduction .....	49
II. 6.2. Nomenclatures des composés Heusler.....	49
II.6.3. Structure cristalline des composés Heusler .....	50
II.6.3.1. Structure full-Heusler régulière.....	50
II.6.3.2. Structure full-Heusler inverse .....	51
II.6.3.3. Structure demi-Heusler .....	52
Références.....	53
<b>Chapitre III : Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et de transport des alliages demi-Heusler RuXAs (X= V, Nb) et KBiX (X= Ba, Sr) .....</b>	<b>58</b>
III.1. Introduction.....	59
III.2. Méthodes et détails de calcul.....	59
III.3. Matériaux demi-Heusler RuXAs (X=V et Nb).....	60
III.3.1. Optimisation structurale.....	60
III.3.2. Stabilités mécanique, thermodynamique et dynamique.....	63
III.3.3. Propriétés électroniques.....	67
III.3.4. Propriétés thermoélectriques.....	69
III.3.4.1. Coefficient de Seebeck .....	69
III.3.4.2. Temps de relaxation des porteurs de charge .....	70
III.3.4.3. Conductivité électrique et conductivité thermique électronique.....	76
III.3.4.4. Conductivité thermique du réseau.....	78
III.3.4.5. Figure de mérite ZT .....	80
III.4. Matériaux demi-Heusler KBiX (X=Ba et Sr) .....	81
III.4.1. Optimisation structurale.....	81
III.4.2. Stabilités mécanique, thermodynamique et dynamique.....	83
III.4.3. Propriétés électroniques.....	85
III.4.4 Propriétés thermoélectriques.....	87

III.4.4.1. Coefficient de Seebeck .....	87
III.4.4.2. Masse effective.....	90
III.4.4. 3. Potentiel de déformation $E_d$ et constante élastique $C_{ij}$ .....	91
III.4.4. 4. Temps de relaxation des porteurs de charge .....	93
III.4.4. 5. Conductivité électrique et facteur de puissance .....	95
III.4.4.6. Conductivité thermique électronique.....	98
III.4.4.7. Conductivité thermique de réseau .....	100
III.4.4.8. Figure de mérite ZT .....	100
Références .....	103
<b>Conclusion générale</b> .....	105

## ملخص:

تمت دراسة الخصائص البنيوية، الميكانيكية والإلكترونية وخواص نقل المركبات نصف-Heusler ( $X=V, Nb$ )  $RuXAs$  و  $KBiX$  ( $X=V, Nb$ ) باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ممتزجة بنظرية النقل الشبه الكلاسيكي ليويلزمان. الترتيب الذري الأكثر ملائمة للمواد المدروسة من حيث الطاقة هو مرحلة  $\alpha$  أين تحتل ذرات  $Ru$  و  $Bi$  الموقع الفريد لبنية نصف-Heusler. تم تأكيد الاستقرار الميكانيكي والديناميكي للمرحلة  $\alpha$  من خلال حساب الثوابت المرنة وترددات إنتشار الفونونات. تكشف الخصائص الإلكترونية أن هذه المركبات عبارة عن أشباه موصلات من النوع  $p$  مع فجوات ضيقة وغير مباشرة. تسمح لنا حسابات الناقلية الحرارية لشبكة  $\kappa_L$ ، جهد التشوه، الكتلة الفعالة لحاملات الشحنة وأوقات استرخاءها، باستنتاج قيم شكل الجدارة  $ZT$ .  $\kappa_L$  ينخفض بسرعة مع ارتفاع درجة الحرارة. بالإضافة إلى ذلك، تصل  $ZT$  إلى القيمة القصوى 0.47 عند 900K و 0.62 عند 1000 K للمواد  $RuVAs$  و  $RuNbAs$  على التوالي. بالنسبة للمواد  $KBiBa$  و  $KBiSr$ ، يكون  $\kappa_L$  منخفضاً للغاية (أقل من  $1W/m K$ ) عند درجة حرارة عالية (1200 K)، مما يؤدي إلى قيم  $ZT$  عالية تبلغ 2.68 و 1.56 لتركيزات منشطات  $n$  تبلغ  $2.2 \cdot 10^{19}$  و  $1.7 \cdot 10^{19}$  سم<sup>-3</sup> على التوالي. بناءً على النتائج التي تم العثور عليها، يمكن اعتبار مركبات نصف Heusler المدروسة مرشحة كهروحرارية مثالية لدرجة الحرارة العالية.

**الكلمات الرئيسية:** نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، نصف-Heusler، الخصائص الكهروحرارية، الناقلية الحرارية للشبكة، شكل الجدارة

### Résumé :

Les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et de transport des composés half-Heusler  $RuXAS$  ( $X=V, Nb$ ) et  $KBiX$  ( $X=Ba, Sr$ ) sont étudiées en utilisant la théorie de la DFT combinée à la théorie semi-classique de transport de Boltzmann. L'arrangement atomique le plus favorable du point de vue énergétique des matériaux étudiés est la phase  $\alpha$  dans laquelle les atomes  $Ru$  et  $Bi$  occupent le site unique de la structure half-Heusler. La stabilité mécanique et dynamique de la phase  $\alpha$  est confirmée par le calcul des constantes élastiques et des fréquences de dispersion des phonons. Les propriétés électroniques révèlent que ces composés sont des semi-conducteurs de type  $p$  avec des gaps étroits et indirects. Les calculs de conductivité thermique du réseau  $\kappa_L$ , du potentiel de déformation, de la masse effective des porteurs de charge et de leurs temps de relaxation nous permettent de déduire les valeurs de la figure de mérite  $ZT$ .  $\kappa_L$  diminue rapidement avec l'augmentation de la température. En outre,  $ZT$  atteint la valeur maximale de 0,47 à 900 K et 0,62 à 1000 K pour les alliages  $RuVAs$  et  $RuNbAs$ , respectivement. Pour les composés  $KBiBa$  et  $KBiSr$ ,  $\kappa_L$  est extrêmement faible (inférieur à  $1W / m K$ ) à haute température (1200 K), conduisant à des valeurs de  $ZT$  élevées de 2,68 et 1,56 pour des concentrations de dopage  $n$  de  $2.2 \cdot 10^{19}$  et  $1.7 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, respectivement. Sur la base des résultats trouvés, les composés half-Heusler étudiés pourraient être considérés comme des candidats thermoélectriques idéaux à haute température.

**Mots clés :** DFT, half-Heusler, propriétés thermoélectriques, conductivité thermique du réseau, figure de mérite.

### Abstract:

Structural, mechanical, electronic and transport properties of  $RuXAS$  ( $X=V, Nb$ ) and  $KBiX$  ( $X=Ba, Sr$ ) half-Heusler compounds are investigated by using the combined framework of DFT and semi-classical Boltzmann transport theory. The most energetically favorable atomic arrangement of the studied materials is the  $\alpha$  phase in which the  $Ru$  and  $Bi$  atoms occupy the unique site of the half-Heusler structure. The mechanical and dynamical stability of the  $\alpha$  phase is confirmed by the calculation of the elastic constants and the phonon dispersion frequencies. Electronic properties reveal that these compounds are  $p$ -type semiconductors with narrow indirect gaps. Performing calculations on lattice thermal conductivity  $\kappa_L$ , deformation potential, effective mass of charge carriers and their relaxation times allow us to deduce the figure of merit  $ZT$  values.  $\kappa_L$  rapidly decreases with increasing temperature. Besides, the maximum value of  $ZT$  reaches 0.47 at 900 K and 0.62 at 1000 K for  $RuVAs$  and  $RuNbAs$  alloy respectively. For  $KBiBa$  and  $KBiSr$  compounds  $\kappa_L$  is extremely low (less than  $1W/m K$ ) at high temperature (1200 K), leading to high  $ZT$  values of 2.68 and 1.56 at optimized  $n$ -doping values of  $2.2 \cdot 10^{19}$  and  $1.7 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, respectively. On the basis of the results the studied half-Heusler compounds could be considered to be ideal thermoelectric candidates at high temperature.

**Keywords:** DFT, half-Heusler, thermoelectric properties, lattice thermal conductivity, figure of merit.

## Introduction générale

Les matériaux thermoélectriques ont attiré beaucoup d'attention au cours de la dernière décennie grâce à leur capacité à transformer la chaleur en énergie électrique [1], fournissant ainsi un mécanisme de récupération de l'énergie durable. L'efficacité de la conversion thermoélectrique réside dans la valeur du nombre sans dimension  $ZT$ , appelé le facteur de mérite qui dépend du coefficient de Seebeck, de la conductivité électrique, de la conductivité thermique et de la température de fonctionnement du dispositif.

Un bon matériau thermoélectrique (TE) est de préférence un semi-conducteur ou un semi-métal à gap étroit avec une mobilité de porteur élevée et une faible conductivité thermique. En termes de grandeurs physiques mesurables, une valeur de  $ZT$  de l'ordre de l'unité ou plus est souhaitée. Augmenter la valeur de  $ZT$  est d'une grande importance technologique. Comme la conductivité électrique et la conductivité thermique apparaissent sous forme de rapports dans l'équation de  $ZT$ , et parce qu'elles sont généralement anticorrélées, la conception d'un matériau optimal pour un  $ZT$  élevé n'est pas triviale.

Les paramètres thermoélectriques sont fortement dépendants du dopage et de la composition chimique, leurs optimisations sont nécessaires pour de bonnes performances TE. Comprendre ces différents effets et suivre des stratégies d'optimisation peut être une tâche extrêmement difficile car, dans les matériaux complexes, il existe souvent plusieurs degrés de liberté possibles.

Le développement des matériaux TE a débuté avec des semi-conducteurs simples tels que SiGe, InSb ou encore PbTe [2, 3] avant d'aboutir à des matériaux plus complexes tels que les alliages demi-Heusler [4] ou les skuttérodite [5-7]. Certains matériaux demi-Heusler possèdent d'excellentes propriétés thermoélectriques [8-12]. Cependant leur conductivité thermique reste élevée, ce qui limite leur rendement de conversion. Les matériaux demi-Heusler les plus étudiés pour la thermoélectricité sont des intermétalliques semi-conducteurs.

A des fins de commercialisation, il est souhaitable que les matériaux TE soient relativement simples à synthétiser et à traiter, et que leurs propriétés électroniques et de réseau puissent être convenablement accordées et également reproduites. De plus, lorsqu'ils sont utilisés dans un environnement à haute température, les matériaux doivent être chimiquement et thermiquement stables. Les composés intermétalliques riches en métaux ont tendance à posséder plusieurs de ces propriétés souhaitables et peuvent donc servir de meilleures

alternatives à certains des alliages TE traditionnels. De nombreux groupes de recherche étudient de nouveaux composés intermétalliques à base de terres rares et de métaux de transition en tant que matériaux TE potentiels.

Plusieurs des composés demi-Heusler se sont avérés présenter un comportement semi-conducteur avec des coefficients de Seebeck assez grands. Outre leur structure cristalline relativement simple, leur conductivité thermique du réseau élevée, qui est la propriété physique la moins souhaitable de ces alliages, peut être réduite par substitution ou par addition dans les sites non remplis pour améliorer la diffusion des phonons.

Des matériaux demi-Heusler, avec 18 et 8 électrons de valence, ont été étudiés et développés pour diverses applications TE. La plupart d'entre eux devraient fonctionner efficacement à des températures élevées (au-delà de 900 K). Récemment, Guo et al. [13] ont choisis parmi un ensemble de 95 composés demi-Heusler de départ 9 composés de type p et 6 de type n à facteurs de puissance élevés. Ils ont trouvé des valeurs de ZT élevées de 2.46 et 2.11 pour le VCoGe et le NbCoSi de type p, respectivement, à 900 K. Le composé demi-Heusler NbFeSb a été étudié avec et sans dopage [14]. Intrinsèquement (non dopé) son ZT est de l'ordre de 1, alors qu'avec un dopage de type p ZT atteint la valeur de 1.5 à 1200 K.

Dans ce travail de thèse, nous effectuons des calculs ab-initio sur les propriétés thermoélectriques de deux séries de composés demi-Heusler RuXAs (X=V, Nb) et KBiX (X=Ba, Sr) avec 18 et 8 électrons de valence, respectivement.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres, le premier chapitre est consacré à une introduction aux calculs ab-initio. On décrira les bases de la théorie de la DFT et les approximations GGA, LDA et LSDA ainsi que les méthodes APW, LAPW et FP-LAPW.

Dans le deuxième chapitre seront présentés les effets thermoélectriques et une introduction sur les composés Heusler.

Dans le troisième et dernier chapitre, on exposera les résultats du calcul des propriétés structurales, électroniques et de transport des alliages demi-Heusler RuXAs (X=V, Nb) et KBiX (X=Ba, Sr).

On terminera cette thèse par une conclusion générale.



## Références

- [1] G. J. Snyder, E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.* 7, 105-114, 2008.
- [2] C. Wood. Materials for thermoelectric energy conversion. *Reports on Progress in Physics*, 51(4): 459, 1988.
- [3] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *British Journal of Applied Physics*, 5(11): 386, 1954.
- [4] F. G. Aliev, V. V. Kozyrkov, V. V. Moshchalkov, R. V. Skolozdra, and K. Durczewski. Narrow band in the intermetallic compounds  $MNiSn$  ( $M=Ti, Zr, Hf$ ). *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 80(3): 353-357, 1990.
- [5] Glen A. Slack and Veneta G. Tsoukala. Some properties of semiconducting  $IrSb_3$ . *Journal of Applied Physics*, 76(3): 1665-1671, 1994.
- [6] B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams. Filled Skutterudite Antimonides : A New Class of Thermoelectric Materials. *Science (New York, N.Y.)*, 272 (5266): 1325-1328, 1996.
- [7] M. Rull-Bravo, A. Moure, J. F. Fernandez, and M. Martín-González. Skutterudites as thermoelectric materials: revisited. *RSC Advances*, 5(52): 41653-41667, 2015.
- [8] F. G. Aliev, N. B. Brandt, V. V. Moshchalkov, V. V. Kozyrkov, R. V. Skolozdra, and A. I. Belogorokhov. Gap at the Fermi level in the intermetallic vacancy system  $RBiSn$  ( $R=Ti, Zr, Hf$ ). *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 75(2): 167-171, 1989.
- [9] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, and G. P. Meisner. Transport properties of pure and doped  $MNiSn$  ( $M=Zr, Hf$ ). *Physical Review B*, 59(13): 8615-8621, 1999.
- [10] Y. Xia, S. Bhattacharya, V. Ponnambalam, A. L. Pope, S. J. Poon, and T. M. Tritt. Thermoelectric properties of semimetallic  $(Zr, Hf)CoSb$  half-Heusler phases. *Journal of Applied Physics*, 88(4): 1952-1955, 2000.
- [11] S. Bhattacharya, A. L. Pope, R. T. Littleton IV, Terry M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, and S. J. Poon. Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of Ti-based half-Heusler compounds,  $TiNiSn_{1-x}Sb_x$ . *Applied Physics Letters*, 77(16): 2476-2478, 2000.
- [12] H. Hohl, A. P. Ramirez, C. Goldman, G. Ernst, B. Wolng, and E. Bucher. Efficient dopants for  $ZrNiSn$ -based thermoelectric materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(7): 1697, 1999.

- [13] S. Guo, T. Jia and Y. Zhang, Electrical Property Dominated Promising Half-Heusler Thermoelectrics through High-Throughput Material Computations, *J. Phys. Chem. C* 123, 18824-18833, 2019.
- [14] C. Fu, S. Bai, Y. Liu, Y. Tang, L. Chen, X. Zhao and T. Zhu, Realizing high figure of merit in heavy-band *p*-type half-Heusler thermoelectric materials, *Nat. Comm.* 6 8144, 2015.

## **Chapitre I**

### **Les bases de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)**

### I.1. Introduction

A l'échelle microscopique dans le solide, les électrons et les noyaux sont des particules élémentaires, leur comportement est décrit par les lois de la mécanique quantique. Les méthodes de calcul quantique des structures électroniques reposent en premier lieu sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système donnée, avec la détermination de l'énergie propre et des fonctions d'onde du système.

Plusieurs méthodes de résolution ont été introduites pour résoudre cette fameuse équation, toutes ces méthodes ont dû passer par plusieurs approximations [1]. Parmi les approximations qui ont été introduites, on trouve l'approximation de Born Oppenheimer et celle de Hartree–Fock qui permettent la résolution de l'équation de Schrödinger mais pas pour un grand nombre de particules. Pour cela, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory,) est désormais devenue un outil théorique largement utilisé pour la description et l'analyse des propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, pratiquement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électron[2, 3].

### I.2. Introduction aux approches de la physique quantique

Les propriétés macroscopiques des matériaux ne dépendent que de la position des électrons et des ions. Ainsi, connaître uniquement le type d'atomes dont le matériau est constitué est en principe suffisant pour calculer la fonction d'onde et l'énergie du système à l'aide de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Le problème général d'un système de N électron et M noyaux en interaction, peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes ces particules présentes dans le système [4, 5], cette équation est l'équation de Schrödinger (1929) indépendante du temps[6-9] donnée par :

$$H\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad \text{I.1}$$

Où  $\Psi$  est La fonction d'onde du système,  $(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$  sont les positions des électrons et des noyaux respectivement et  $H$  est l'Hamiltonien du système [10, 4] :

$$H = T_N + T_e + V_{N-e} + V_{e-e} + V_{N-N} \quad \text{I.2}$$

Avec :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$V_{N-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$  : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$V_{N-N} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$  : L'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

Soit :

$$H = -\sum_I \frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{R}}^2}{2 M_I} - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2}{2 m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad I.3$$

Où  $\hbar$  est la constante réduite de Planck et  $4\pi\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

Dans ce qui suit nous utiliserons des unités atomiques pour simplifier les formules. En unités atomiques, nous avons  $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ .

L'opérateur hamiltonien  $H$  devient :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{ij} \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad I.4$$

Ces calculs sont appelés de premiers principes ou ab-initio car ils sont basés uniquement sur les lois de la physique et les valeurs des constantes universelles.

En pratique, il n'est possible de résoudre l'équation de Schrödinger que pour de petits systèmes simples tels que l'atome d'hydrogène. Pour les systèmes plus grands comme les molécules et les solides, des approximations supplémentaires doivent être faites.

### 1.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer(1927)

La première étape est l'approximation de Born-Oppenheimer [11] qui sépare le mouvement des ions et des électrons. Ceci est justifié par le fait que la masse du noyau est beaucoup plus grande que celle de l'électron. Du point de vue électronique, les noyaux sont stationnaires et le nuage d'électrons se réarrangera instantanément à toute nouvelle configuration ionique. Etant donné que les noyaux sont plus lents que les électrons, leurs énergies cinétiques  $T_n$  peut être négligée, et leur énergie potentielle répulsive  $V_{n-n}$  devient constante[12]. Il est donc possible de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux[11].

En considérant la position des noyaux fixe, la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$  peut être réécrite comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire  $\Psi_N$  et l'autre électronique  $\Psi_e$  :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \cdot \Psi_N(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad \text{I.5}$$

L'énergie totale s'écrit comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_e(\vec{R}) + E_N(\vec{R}) \quad \text{I.6}$$

La position des noyaux devient un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes [11, 13].

$$H_e \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E_e(\vec{R}) \cdot \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad \text{I.7}$$

$H_e$  Représente l'Hamiltonien électronique constitué uniquement des termes électroniques :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad \text{I.8}$$

Et l'Hamiltonien total  $H$  est donné par :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn} \quad \text{I.9}$$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer l'énergie cinétique des noyaux est négligée et leur énergie potentiel répulsive devient constante [12], l'équation de Schrödinger devient :

$$[T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{nn}(\vec{R})] \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{I.10}$$

Avec l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème est maintenant reformulé comme un problème quantique à plusieurs corps pour les électrons dans un hamiltonien défini par les positions des noyaux. L'équation de Schrödinger reste toujours difficile à résoudre [14], de ce fait, d'autres approximations étaient nécessaires afin que l'équation à plusieurs électrons précédente (I.10) soit soluble, les premières sont celles de Hartree basée sur l'hypothèse des électrons libres [15].

## I.2.2. Approximations des électrons indépendants

### I.2.2.1. Approximation de Hartree (1928)

La façon la plus simple de résoudre l'équation à plusieurs électrons est de réécrire l'équation (I.10) comme une équation à une particule pour un électron se déplaçant dans un potentiel moyen de tous les électrons, comme proposé par Hartree. Cette approximation néglige les corrélations et les électrons considérés sans spin.

La fonction d'onde globale  $\Psi$  à  $n$  électrons est donnée comme un produit de  $n$  fonctions d'onde  $\phi_i$  mono-électroniques à un seul électron :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n) \quad \text{I.11}$$

Les  $\phi_i(r_i)$  sont les fonctions d'ondes des électrons indépendants.

Pour chaque fonction  $\phi_i(r_i)$  on aura une équation de Schrödinger contenant un potentiel moyen  $V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$  dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des électrons-noyaux [15, 16] et potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons  $V_{ee}(\vec{r})$ .

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{I.12}$$

$$V_{ee}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = - \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad \text{I.13}$$

$\rho_i(\vec{r}')$  est la densité de charge électronique.

$$\rho_i(\vec{r}') = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad \text{I.14}$$

La fonction d'onde de Hartree n'est pas antisymétrique puisqu'elle ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système multi électronique doit changer de signe lors de la permutation de deux électrons quelconques.

#### I.2.2.2. Approche de Hartree-Fock (1930)

Fock et Slater ont proposé une autre fonction onde qui prend en compte l'anti-symétrisation, en écrivant la fonction sous la forme d'un déterminant dit de Slater [17, [10, 18,19].

$$\psi_e(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{bmatrix} \quad \text{I.15}$$

Fock et Slater ont justifié cette méthode par un principe variationnel.

$\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$  Est le facteur de normalisation et  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

$\psi_i(\vec{r}_i \vec{\sigma}_i)$  Est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

La fonction  $\psi_e$  donnée par l'équation (I.15) ramène aux équations de Fock-Hartree pour un système à une particule :

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) = E_i \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{I.16}$$

$V_X$  : est le potentiel d'échange exprimé par :

$$V_X(\vec{r}) = - \int \frac{\sum \phi_i^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$$

La différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock réside dans ce terme d'échange entre un électron situé en  $\vec{r}$  et celui situé en  $\vec{r}'$ . L'énergie de Hartree Fock devient la somme de l'énergie cinétique des électrons, externe, de Hartree et d'échange :

$$E^{HF} = E_{cin} + E_{ext} + E_H + E_x \quad \text{I.17}$$

Le déterminant de Slater prend en compte l'effet d'échange et néglige l'effet de corrélation produit par la répulsion coulombienne entre deux électrons, pour cela on peut écrire :

$$E_{corr} = E_{exact} - E^{HF} \quad \text{I.18}$$

Plusieurs méthodes ont été développées pour tenir compte des corrélations électroniques, ce sont les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [20, 21].

### I.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en 1964 par Hohenberg-Kohn [22]. En 1965 Kohn et Sham ont permis d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT [23]. Ces auteurs ont démontré que toutes les propriétés de l'état fondamental non dégénéré d'un système de N électrons sont complètement déterminées par sa densité électronique  $\rho(\vec{r})$  au lieu de sa fonction d'onde, et que la densité contient autant d'information sur le système que sa fonction d'onde.

#### I.2.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn(1964)

La Théorie de la fonctionnelle de la densité est fondé sur deux théorèmes mathématiques rigoureux [22].

##### **Théorème 1 :**

Toute propriété d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur ( $V_{ext}$ ) statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(r)$ .

$$E = E[\rho(r)] \quad \text{I.19}$$

La fonctionnelle  $E[\rho(r)]$  est exprimée comme la somme des contributions de l'énergie cinétique  $T[\rho(r)]$  et des énergies d'interaction  $V_{e-e}[\rho(r)]$  entre électrons d'une part, et des électrons avec le potentiel externe nucléaire  $V_{ext}[\rho(r)]$  d'autre part, l'énergie du système s'écrit comme suit [22] :

$$E[\rho_0] = \langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(r) V_{ext}(r) dr \quad \text{I.20}$$

Où  $F_{HK}[\rho_0]$  : une fonctionnelle universelle de  $\rho_0$ .

$\rho_0(r)$ : La densité dans l'état fondamental.



$T_e$  : L'énergie cinétique.

$V_{ee}$ : L'énergie d'interaction coulombienne, appelée Energie de Hartree.

$V_{ext}$ : Représente l'interaction noyaux-électrons.

$$F_{HK}[\rho(0)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad I.21$$

**Théorème 2 :**

L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle, par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe vibrationnel [22].

La valeur minimale de la fonctionnelle  $F_{HK}$  représente l'énergie exacte et correspondante à la densité exacte de l'état fondamentale  $\rho(r)$ .

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad I.22$$

Kohn et Sham [23] ont démontré que la fonctionnelle de H.K s'écrit :  $F_{HK} = T_0 + V_H + E_{xc}$

Et l'énergie totale :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]$$

$$+ V_{ext}[\rho(r)] \quad I.23$$

Avec :  $E_{xc}[\rho(r)]$  est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui est inconnue.

**I.2.3.2. Résolution des équations de Kohn et Sham**

L'équation de Kohn-Sham s'écrit :

$$(T_0 + V_H(r) + V_{xc}(r) + V_{ext}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad I.24$$

$\phi_i$  Sont les orbitales d'une seule particule et  $\varepsilon_i$  les valeurs propres correspondantes.

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad I.25$$

La densité  $\rho(r)$  est donnée par la somme sur tous les états occupés :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \phi_i^*(r)\phi_i(r) \quad I.26$$

En 1965 [23], Kohn-Sham ont proposé qu'un gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentés par des fonctions d'ondes mono particules  $\phi_j(r)$  et il présente la même densité électronique à l'état fondamental, donc la même énergie  $E[\rho]$  que le gaz électronique réel.

Pour un gaz représenté par une N particules fictives, les fonctions d'ondes  $\phi_j(r)$  sont des solutions des équations de Kohn-Sham[23].

$$\forall j \in [1, N] \quad [T'_e(r) + V_{eff}(r)]\phi_j(r) = \varepsilon_j\phi_j(r) \quad \text{I.27}$$

Avec  $T'_e$  l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction.

$\varepsilon_j$  est l'énergie de l'état  $\phi_j(r)$  et  $V_{eff}(r)$  est le potentiel effectif.

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad \text{I.28}$$

$V_H(r)$  est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne entre les particules de gaz électronique et  $V_{xc}(r)$  est le potentiel d'échange-corrélation.

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|r - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad \text{I.29}$$

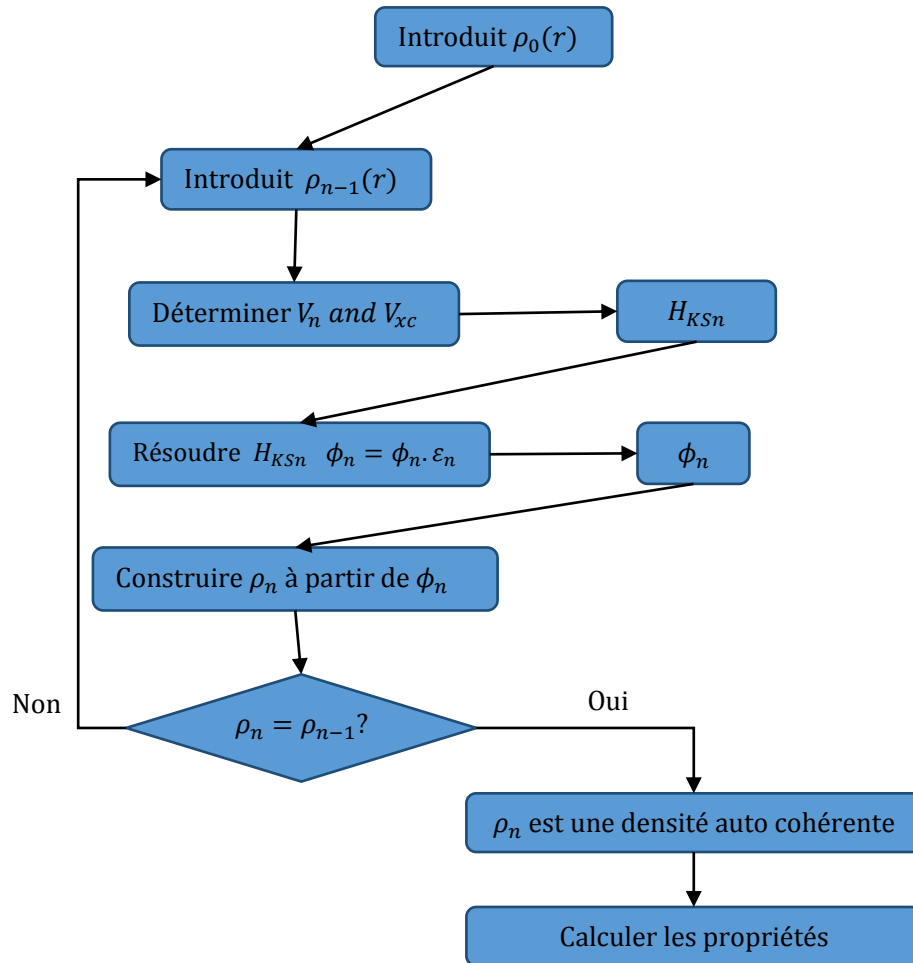
$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \text{I.30}$$

Le potentiel  $V_{xc}(r)$  ne présente pas de formulation explicite, ce qui nécessite l'introduction des approximations pour le calculer [24].

L'opérateur Hartree  $V_H$  et l'opérateur de corrélation d'échange  $V_{xc}$  dépendent de la densité  $\rho(\vec{r})$ , qui dépend à son tour du  $\phi_i$  recherché. Cela signifie que nous sommes face à un problème d'auto-cohérence : les solutions  $\phi_i$  déterminent l'équation d'origine ( $V_H$  et  $V_{xc}$  dans  $H_{KS}$ ), donc l'équation ne peut pas être écrite et résolue avant que sa solution ne soit connue.

Une procédure itérative est nécessaire pour sortir de ce paradoxe (voir Figure **I.1**). Certaine densité de départ  $\rho_0$  est supposée et un Hamiltonien  $H_{KS1}$  est construit avec. La valeur propre du problème est résolue, et aboutit à un ensemble de  $\phi_1$  à partir duquel une densité  $\rho_1$  peut être dérivée. Plus probablement  $\rho_0$  sera différent de  $\rho_1$ . Maintenant  $\rho_1$  est utilisé pour construire  $H_{KS2}$ , ce qui donnera un  $\rho_2$  etc.

La procédure peut être mise en place de telle sorte que cette série converge vers une densité  $\rho_f$  qui génère un  $H_{KSf}$  qui donne à nouveau comme solution  $\rho_f$ . Cette densité finale est alors cohérente avec l'Hamiltonien [5].



**Figure I.1** : Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham [5].

### I.2.3.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Comme nous l'avons vu précédemment, la résolution de l'équation de Kohn-Sham pour déterminer la structure électronique nécessite la connaissance du potentiel d'échange et de corrélation [14], ce qui conduit à introduire certaines approximations.

#### a) Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus simple [23]. Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ . Elle considère que le système étudié est un gaz homogène d'électron de densité locale  $\rho(r)$ . Elle donne de meilleurs résultats dans le cas où la densité électronique varie lentement.

L'énergie d'échange et de corrélation vaut donc :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad \text{I.31}$$

Avec  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule de gaz d'électron homogène de densité ( $r$ ).

L'énergie  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  peut être décomposée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho] \quad \text{I.32}$$

$\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange locale et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation locale.

Le terme d'échange  $\varepsilon_x^{LDA}$  est formulé par Dirac [25], son expression est connue sous la forme :

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}$$

Avec  $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \frac{1}{a_0}$ . : Où  $a_0$  le rayon de Bohr et  $\rho$  la densité du gaz d'électron homogène.

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad \text{I.33}$$

En introduisant le rayon de Wigen-Seitz  $r_s$  dans  $\varepsilon_x[\rho]$  :

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3}\right)^{-1/3} u. a \quad \text{I.34}$$

L'énergie d'échange devient ainsi égale à :

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho) = -\frac{0.458}{r_s} u. a \quad \text{I.35}$$

Pour l'énergie de corrélation, des résultats ont été obtenues grâce à des simulations de type Monte-Carlo de Ceperley et Alder[26], ils ont permis d'obtenir des valeurs précises de  $E_c^{LDA}(\rho)$ . Ces valeurs ont été paramétrés par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [27] et par Perdew et Zunger[28] pour aboutir à une forme analytique de  $E_c^{LDA}(\rho)$ .

- Pour l'étude des matériaux magnétiques (systèmes à spin polarisé), la prise en compte du spin est cruciale [14], il s'agit de l'approximation de la densité locale à spin polarisé (Local Spin Polarized Density Approximation, LSDA) [28, 29].

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

Les inconvénients typiques de la LDA/LSDA résident dans la sous-estimation des paramètres de maille, de l'énergie de gap et des moments orbitaux de spin [30]. C'est pourquoi, il est nécessaire d'introduire d'autres approximations.

### b) Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Un système réel est évidemment non homogène en densité électronique. Pour cette raison la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  et son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$  ont été introduit dans les calculs conduisant à l'approximation du Gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), GGA peut fournir des résultats améliorés par rapport à la LDA [31, 32]. La fonctionnelle d'échange corrélation s'écrit comme suit :

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

Ou :  $E_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$  est la fonctionne d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang [29, 32, 33] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [34, 35].

### c) Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Afin de remédier au problème de la sous-estimation des énergies de gap calculées par les approximations standards de la DFT telles que la LDA et la GGA, Becke et Johnson (BJ) [36] ont proposé une autre approche en introduisant un nouveau potentiel d'échange. Ce potentiel d'échange a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO).

Le potentiel multiplicatif BJ original s'écrit sous la forme suivante :

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(r) = v_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad I.38$$

Avec :

$\rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$  est la densité d'électron,

$t_{\sigma} = (1/2) \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla\psi_{i,\sigma}^* \cdot \nabla\psi_{i,\sigma}$  est la densité de l'énergie cinétique.

$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left( 1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right)$  est le potentiel Becke Roussel.

Le potentiel d'échange BJ est implémenté [37] dans le code Wien2K [38]. Tran et Blaha ont testé le potentiel BJ, ils ont constaté que l'utilisation de ce potentiel combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne toujours des énergies de gap sous-estimées.

Pour améliorer les résultats, Tran et Blaha [39] ont apporté des modifications sur le potentiel BJ, les résultats obtenus ont montrés de bons accords avec les autres méthodes, très couteuses en temps de calcul, telle que les fonctionnelles hybrides [40,41], LDA incluant la théorie dynamique du champ moyen (LDA+DMFT) [42] et la méthode GW [43, 42].

Une nouvelle amélioration a été obtenue grâce à une version modifiée (TB-mBJ) [39] du potentiel d'échange BJ qui introduit un paramètre afin de changer les poids relatifs des deux termes dans le potentiel BJ:

$$v_{x,\sigma}^{\text{TB-mBJ}}(r) = cv_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{I.39}$$

La manière dont cette combinaison linéaire est écrite fait sûre que pour toute valeur de  $c$ , le potentiel d'échange LDA est récupéré pour une densité électronique constante. Pour  $c=1$  l'original du potentiel BJ est récupéré. La valeur réelle de  $c$  dans le TB-mBJ est calculé pour chaque système étudié par :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad \text{I.40}$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables ( $\alpha=-0.012$  et  $\beta=1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ ) et  $V_{\text{cell}}$  est le volume de la maille unitaire.

#### I.2.4. Méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques

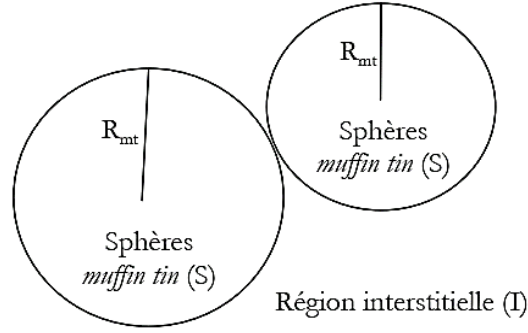
Plusieurs méthodes de calcul ont été élaborées pour mieux comprendre et calculer les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux. Nous présentons en premier lieu, la méthode des ondes planes augmentées (APW) [9], et après nous aborderons la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), et en final, les ondes planes augmentées plus orbitales locales (APW+LO).

##### I.2.4.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater a élaboré la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave, APW) [44, 45], qui consiste à séparer l'espace cristallin en deux régions (figure I.2) :

**Région I** : des sphères (S) muffin-Tin(MT) de rayon  $R_{\alpha}$  centré sur chaque site atomique.

**Région II** : des zones hors sphères, appelés régions interstitielles I [5], se situent entre les atomes.



**Figure I.2** : répartitions des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin-Tin (S) et en une région interstitielle (I).

A l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (S), la fonction d'onde  $\phi_S$  est définie par :

$$\phi_S(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m A_{lm} u_l(r, E_l) Y_{lm}(\vec{r}) \dots r < R_\alpha \quad \text{I.41}$$

$\vec{r}$  : La position à l'intérieur des sphères (S).

$Y_{lm}(\vec{r})$  : Des harmoniques sphériques.

$A_{lm}$  : Les coefficients du développement en harmoniques sphériques.

$u_l(r, E_l)$  : La solution radiale de l'équation de Schrödinger, donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r, E_l) = 0 \quad \text{I.42}$$

Avec  $V(r)$  : est le potentiel Muffin Tin.

Pour la région interstitielle (I), une onde plane est définie par :

$$\phi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} \quad r > R_\alpha \quad \text{I.43}$$

Où

$\Omega$  : est le volume de cellule unitaire (sphère muffin tin).

$C_{\vec{G}}$  : est un coefficient de développement en onde plane.

$\vec{G}$  : est un vecteur de réseau réciproque.

On note que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, pour un potentiel sphérique, la solution est une fonction radiale. [9, 7, 44] et  $E_l$  est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction d'onde  $\phi(r)$  aux limites des sphères Muffin Tin, les coefficients  $A_{lm}$  de la fonction radiale  $\phi(\vec{r})$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_{\vec{G}}$  des ondes planes  $\phi_I(\vec{r})$ .

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad \text{I.44}$$

La présence de la fonction  $u_l(R_\alpha)$  au dénominateur de l'équation précédente crée une certaine complexité de calculs. En effet, la valeur de  $u_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées par Koelling [45] et par Anderson [46] à la méthode des ondes planes augmentées (PAW).

#### I.2.4.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW)

En 1975, Anderson[46] a proposé la méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW), l'ensemble de base à l'intérieur de la sphère muffin tin sont sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_l(r, E_l)$  et leurs dérivées  $\dot{u}_l(r, E_l)$  par rapport à l'énergie :

$$\begin{cases} \phi_S(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm} u_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_0)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \phi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{x})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad \text{I.45}$$

Les coefficients  $B_{lm}$  sont correspondants à la fonction  $\dot{u}_l$  et sont de même nature que  $A_{lm}$ . Dans les zones interstitielles, les ondes fonctions LAPW sont des ondes planes. A l'intérieur des sphères, les fonctions sont mieux adaptées [30, 47, 48] que les fonctions APW. Afin de déterminer  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ , il est à la limite nécessaire d'assurer la continuité et la surface des sphères muffin tin que les fonctions de bases et leurs dérivées premières soient continuées.

##### a) Méthode des ondes planes augmentées +orbitales locales

Cette approche a été proposée par Sjöstedet et al. en 2000 [49] elle est basée sur la possibilité de séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence. Donc, les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère Muffin tin en plus, certains états sont appelés semi-cœur participent faiblement à liaison. La gestion de tous ces états est faite par les orbitales locales. Elles sont appelées locales, car elles sont nulles partout sauf dans la sphère muffin tin. Une orbitale locale est définie pour un l et un m données par :

$$\phi_{lo}(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ 0 & r > R_\alpha \end{cases} \quad \text{I.46}$$

La base APW+LO est une association de deux types de fonctions : des fonctions APW données par les équations (I.46) avec un ensemble d'énergie fixées  $E_l$  pour chaque atome et



qui seront augmentées par des orbitales locales (LO) données par l'équation (I.46) [30]. Les fonctions APW et les orbitales locales sont continués au bord de la sphère.

### b) Principe de la méthode FP-LAPW

Cette méthode est appelée la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW), elle est implémentée dans le code Wien2K [38]. La mixture entre la base des fonctions LAPW et APW+LO est appelée méthode du potentiel complet. Elle permet d'étudier les systèmes électroniques avec plus de précision. Le potentiel peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère muffin tin. Il est développé en harmonique sphériques à l'intérieur et en série de Fourier à l'extérieur de la sphère [30].

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad \text{I.47}$$

### I.2.5. Le code Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémenté dans le code Wien2K [51]. Le code Wien2K est un programme de calculs développé par Peter Blaha, et Karlheinz Schwartz à l'institut de chimie des matériaux de l'université technique de Vienne (Autriche) [50, 51].

Le progiciel Wien2k permet de prédire, par un calcul ab-initio, les propriétés structurales, mécaniques, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le package Wien2K est écrit en Fortran 90 et fonctionnant sous Linux. Les principaux programmes nécessaires au calcul auto-cohérent, (voir figure I.3), sont :

**NN** : c'est un programme qui calcul la distance entre les plus proches voisins, et aide à déterminer le rayon de la sphère MT.

**SGroup** : détermine les points de symétrie et le groupe d'espace de la structure étudiée.

**Lstrat** : génère les densités atomiques et détermine comment traiter les différentes orbitales dans le calcul de la structure de bandes.

**Symmtry** : génère les opérations de symétrie du groupe spatial et détermine le groupe potentiel des sites atomiques.

**KGen** : génère un nombre de K points dans la zone de Brillouin.

**Dstrat** : génère la densité de départ pour le cycle Self-consistent (SCF) par la superposition des densités atomiques générées par lstart.

Un cycle auto cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle commence par :

**LAPW0** : permet de générer les différents potentiels à partir de la densité électronique.

**LAPW1** : calcule des bandes de valences. Les valeurs propres et les vecteurs propres sont trouvés par diagonalisation de l'hamiltonien.

**LAPW2** : détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi.

**Lcore** : calcule la densité des états de cœur et leurs densités  $\rho$ .

**Mixer** : mélange les densités d'entrée et de sortie (densité de départ  $\rho_{in}$ , densité de cœur  $\rho_{core}$  et la densité de valence  $\rho_{val}$ ).

Le calcul auto-cohérent permet d'évaluer l'énergie totale de l'état fondamentale. Et d'autres propriétés physiques à l'aide des nombreux programmes, tel que :

**Optimize** : déterminer les paramètres structuraux du système à partir de l'énergie totale à l'équilibre.

**Spaghetti** : permet de calculer la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW.

**Xspec** : calcule les spectres d'absorbions et d'émission des rayons X.

**Tetra** : calcule la densité d'état.

**Optic** : évalue les propriétés optiques.

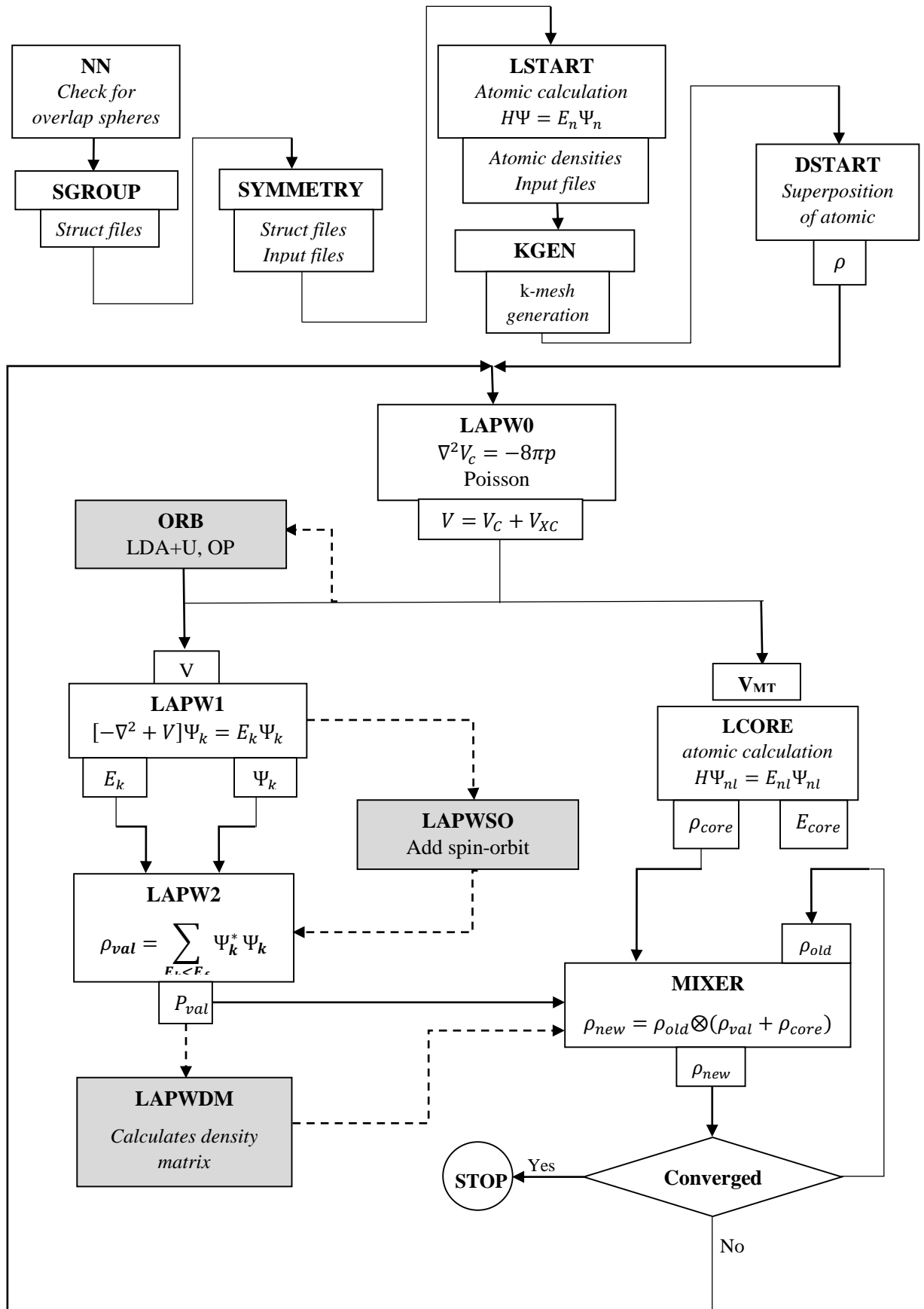


Figure I.3 : Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système sous le programme Wien2K [38].

### I.2.6. Equation semi-classique de transport de Boltzmann

La matière solide est composée essentiellement d'ions et d'électrons. Les électrons se déplacent dans les solides (métal ou semi-conducteurs) par les lois de la mécanique quantique, ce déplacement d'électrons implique deux mécanismes caractéristiques aux effets opposés : la force motrice des champs externes et l'effet dissipatif de la diffusion des électrons par phonons et défauts. L'interaction entre les deux mécanismes est décrite par l'équation de transport de Boltzmann.

L'évolution temporelle de la probabilité de trouver une particule d'impulsion  $p$  et de position  $r$  est décrite par l'équation de transport de Boltzmann. Supposons que la particule se déplace avec une trajectoire bidimensionnelle  $T [x(t); p_x(t)]$ . En l'absence de diffusion, les particules ne subissent pas de chocs, et leur nombre dans l'élément de volume  $d\Omega$  se conserve, et on dit qu'ils sont à l'équilibre thermodynamique. La probabilité de trouver une particule au temps  $t$ , à une position  $r$ , avec une impulsion  $p$  est défini par la fonction de distribution de Fermi-Dirac  $f_0(x; p_x; t)$ , cette probabilité reste constante avec le temps :

$$f_0(k) = \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon(k) - \mu}{k_B T}\right) \right\}^{-1} \quad \text{I.48}$$

Si on suit l'état occupé sur la trajectoire caractéristique de la particule, cet état reste occupé dans le temps. Donc on obtient le même résultat pour un état inoccupé, où  $f$  reste nul avec le temps, et on écrit l'équation de transport suivante:

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad \text{I.49}$$

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

$$f(r, p, t) = f(r + \Delta r, p + \Delta p, t + \Delta t) \quad \text{I.50}$$

Les équations (I.49) et (I.50) négligent la possibilité de diffusion. Si les particules interagissent et les événements de diffusion se produisent, nous pouvons écrire en six dimensions (trois spatiales et trois de mouvement) :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{coll} \quad \text{I.51}$$

Où le terme à droite est le changement de fonction de distribution dû aux collisions. Avec l'utilisation d'équations semi-classiques :

$$\begin{aligned}\frac{\partial r}{\partial t} &= v \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= F\end{aligned}\tag{I.52}$$

Nous pouvons obtenir:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\partial r} \cdot v - \frac{\partial f}{\partial p} \cdot F + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll}\tag{I.53}$$

Selon l'équation (I.54), il y a trois contributions principales à la modification de la fonction de distribution du transport avec le temps. Le premier terme du côté droit fait référence aux électrons qui quittent cette région spécifique dans l'espace avec une vitesse caractéristique égale à  $v$ . Si la fonction de distribution varie dans l'espace, le nombre de particules entrant dans la région dans l'espace sera différent de celui des particules quittant cette région. Le deuxième terme vient du fait que les particules se déplacent dans différents états d'impulsion. Comme pour le premier terme, si la fonction de distribution varie avec le moment cinétique, le nombre de particules transférées dans cette région spécifique de moment cinétique sera différent de celui des particules qui quittent cette région. Enfin, le dernier terme inclut la probabilité que les électrons se dispersent plus rapidement qu'ils ne se dispersent à l'intérieur.

Le terme de collision rend l'équation de transport de Boltzmann difficile à résoudre, et sans elle, la solution n'est pas physique. Néanmoins, il est possible d'obtenir la solution numérique grâce à la simulation de Monte-Carlo. Cette méthode permet de traiter le terme de collision de manière très détaillée. D'autre part, pour obtenir une solution analytique du BTE, il est nécessaire de simplifier considérablement le terme de collision [52].

#### I.2.6.1. Approximation du Temps de Relaxation (RTA)

Si la fonction de distribution est à l'équilibre, il n'y a pas d'événements de diffusion et  $f$  est inchangé avec le temps. Maintenant, si la fonction de distribution pour un seul état/électron est hors équilibre, on s'attend à ce que  $f$  décroisse de manière exponentielle jusqu'à son état d'équilibre.

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau}\tag{I.54}$$

Où  $\tau$  est le temps de relaxation des électrons.

Même si la RTA est en très bon accord avec de nombreuses données expérimentales, il s'agit encore d'une approximation. À proprement parler, l'approximation du temps de relaxation n'est justifiée que lorsque la diffusion est homogène.

Si la fonction de distribution est inhomogène (densité d'électrons différente en différents points), la fonction de distribution à l'équilibre doit être écrite en termes de densité locale, sinon on introduira des événements de diffusion plutôt que de transférer instantanément des électrons d'une position à une autre. Néanmoins, la RTA conduit à une bonne description de nombreuses propriétés du transport.

Par la combinaison des équations (I.53) et (I.54), on obtient l'équation de transport de Boltzmann avec le terme de collision dans l'approximation du temps de relaxation :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\partial r} \cdot V - \frac{\partial f}{\partial p} \cdot F - \frac{f - f_0}{\tau} \quad \text{I.55}$$

Maintenant, si nous prenons l'équation (I.55) et que nous supposons une uniformité spatiale  $\partial f/\partial r = 0$  et en l'absence de champs ( $F = 0$ ) cette équation devient :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\delta f}{\tau} \quad \text{I.56}$$

Avec  $\delta f = f - f_0$ . La solution de l'équation (I.56) :

$$\delta f(t) = \delta f(0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{I.57}$$

Cette équation signifie que, si le système est hors équilibre, il se décomposera de manière exponentielle jusqu'à l'équilibre avec une seule caractéristique temporelle  $\tau$ . C'est une hypothèse très raisonnable et, comme nous l'avons mentionné, elle fonctionne pour de nombreux systèmes. L'équation (I.55) peut être réécrite en termes de  $f_0$  et  $(f - f_0)$  :

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\partial(f - f_0)}{\partial t} + \frac{\partial f_0}{\partial r} \cdot V + \frac{\partial(f - f_0)}{\partial r} \cdot V + \frac{\partial f_0}{\partial p} \cdot F + \frac{\partial(f - f_0)}{\partial p} \cdot F = \frac{f - f_0}{\tau} \quad \text{I.58}$$

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

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

Compte tenu de ces considérations, de nombreux termes de l'équation (I.57, I.58) disparaissent et l'équation de transport de Boltzmann linéarisée est :

$$f = f_0 + \tau \left( V \cdot \frac{\partial f_0}{\partial r} + \frac{f_0}{\partial p} \cdot F \right) \quad \text{I.59}$$

La théorie de Boltzmann est un outil puissant pour obtenir les coefficients de transport de matériaux réels. Avant d'entrer dans le détail il faut tout d'abord définir quelques propriétés

macroscopiques pour un solide isotrope, la relation entre le courant électrique  $J$ , le champ électrique  $E$  et un gradient de température  $\Delta T$  est donnée par :

$$J = \sigma E + \zeta \Delta T \quad \text{I.60}$$

Où  $\sigma$  est la conductivité électrique et  $\zeta = S\sigma$  où  $S$  est le coefficient de Seebeck.

Ici,  $S$  est défini comme la différence de tension produite par un gradient de température donné lorsque le courant électrique est nul (le détail sur le coefficient de Seebeck est donné dans le chapitre II). Pour le modèle microscopique de transport, en général, le courant électrique des porteurs est défini par:

$$J = e \sum_k f_k v_k \quad \text{I.61}$$

Où  $e$  est la charge des porteurs (électrons ou trous) et  $f_k$  est la population associée à l'état quantique  $k$  ( $p = \hbar k$ ).  $v_k$  est la vitesse du groupe et est donnée par:

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \quad \text{I.62}$$

La population des  $k$  états est donnée par la solution du BTE. L'évolution de la population dépend de la diffusion, du champ électrique ( $E$ ) et magnétique ( $B$ ), ou de la diffusion :

$$\frac{df_k}{dt} = -v_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial r} - \frac{e}{\hbar} \left( E + \frac{1}{c} v_k \times B \right) \cdot \frac{\partial f_k}{\partial k} + \left. \frac{df}{dt} \right|_{coll} \quad \text{I.63}$$

### I.2.6. 2. Le code BoltzTraP

Le code BoltzTraP permet de calculer des coefficients de transport semi-classiques en utilisant des expansions de Fourier pour résoudre les équations de Boltzmann.

En l'absence de champs, la solution stationnaire de l'équation de Boltzmann est la fonction de distribution de Fermi  $f_0(\epsilon_k)$ . Le fait que la population en  $k$  et  $-k$  soit la même rend  $J = 0$ .

En l'absence de champ magnétique et de gradients de température, il est possible de linéariser l'équation (I.62, I.63) dans l'approximation du temps de relaxation (équation I.59), on obtient la solution suivante pour la population :

$$f_k = f_0(\epsilon_k) + e \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau_k v_k \cdot E \quad \text{I.64}$$

Maintenant que nous avons obtenu la population des états grâce au BTE au sein du RTA, nous substituons l'équation (I.64) dans (I.61) pour obtenir :

$$J = e \sum_k f_k v_k = e f_0(E_k) \sum_k v_k + e^2 \sum_k \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) v_k v_k \tau_k \cdot E \quad \text{I.65}$$

À partir de l'équation (I.60), il est facile de voir qu'en l'absence d'un gradient de température, le courant électrique macroscopique est  $J = \sigma E$ , donc :

$$\sigma = e^2 \sum_{\mathbf{k}} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \tau_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \sigma(\mathbf{k}) \quad \text{I.66}$$

Où  $\sigma(\mathbf{k}) = e^2 v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \tau_{\mathbf{k}}$ . De la même manière que pour la densité des états, la dépendance énergétique du tenseur de conductivité peut être obtenue par :

$$\Xi(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sigma(\mathbf{k}) \frac{\delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}})}{d\epsilon} \quad \text{I.67}$$

On peut ainsi obtenir les tenseurs de transport qui dépendent du potentiel chimique ( $\mu$ ) et de la température ( $T$ ) :

$$\sigma(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \Xi(\epsilon) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad \text{I.68}$$

$$S(T; \mu) = \frac{1}{\Omega e T \sigma(T; \mu)} \int \Xi(\epsilon) (\epsilon - \mu) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad \text{I.69}$$

Où la conductivité électrique dépend toujours du temps de relaxation  $\tau$ , mais pas du coefficient Seebeck.  $\tau$  est considéré comme constant (ne dépend plus de  $\mathbf{k}$ ) et peut être retirée de l'intégrale de l'équation (I.69). C'est ce qu'on appelle l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA). Ici, les bandes sont nécessaires pour effectuer les calculs, mais le code BOLTZTRAP néglige l'effet de la température dans ces bandes.



## Références

- [1] T. Gouillon, “Thèse de Doctorat,” Toulouse, France, 2007.
- [2] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many- Body Problem*. 1990.
- [3] R. G. Parr, “W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*,” Oxford Univ. Press, vol. 1, 1989.
- [4] F. Giustino, *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014.
- [5] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, 2002-2013 (2<sup>nd</sup> edition).
- [6] E. Schrödinger, “Quantisierung als Eigenwertproblem,” *Ann. Phys.*, vol. 384, no. 4, pp. 361–376, 1926
- [7] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol. 2: Symmetry and Energy Bands in Crystals*. New York, 1965.
- [8] C. Herring, “A new method for calculating wave functions in crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 57, no. 12, p. 1169, 1940.
- [9] J. C. Slater, “Wave functions in a periodic potential,” *Phys. Rev.*, vol. 51, no. 10, p. 846, 1937.
- [10] C. FRAYRET, “Thèse de Doctorat,” BORDEAUX 1, France, 2004.
- [11] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Ann. Phys.*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927
- [12] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [13] V. Sahni, *Quantal Density Functional Theory*, Springer Verlag-Berlin Heidelberg 2016.
- [14] B. PRADINES, “Structure électronique et propriétés magnétiques statiques et dynamiques d’alliages d’Heusler partiellement désordonnées et d’hétérostructures tout-Heusler,” Toulouse 3 Paul Sabatier, 2017.
- [15] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra,” in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, vol. 24, no. 3, pp. 426–437.
- [16] J. C. Slater and J. C. Phillips, “Quantum theory of molecules and solids Vol. 4: the self-consistent field for molecules and solids,” *Phys. Today*, vol. 27, no. 12, p. 49, 1974.
- [17] J. C. Slater, “Note on Hartree’s method,” *Phys. Rev.*, vol. 35, no. 2, p. 210, 1930.

- [18] M. Dewar, “Molecular orbital theory of organic chemistry 1969 ”, Accessed: Nov. 20, 2020.: <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201300594594>.
- [19] V. Fock, “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 61, no. 1–2, pp. 126–148, 1930.
- [20] J. N. Harvey, “DFT computation of relative spin-state energetics of transition metal compounds,” in *Principles and applications of density functional theory in inorganic chemistry I*, Springer, 2004, pp. 151–184.
- [21] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 3, p. 1993, 1991.
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn, “*Phys Rev* 136: B864, 1964.
- [23] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [24] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Ab-initio iterative minimization techniques,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, pp. 1045–1097, 1992.
- [25] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas atom,” in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1930, vol. 26, no. 3, pp. 376–385.
- [26] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, pp. 566–569, 1980, doi: 10.1103/PhysRevLett.45.566.
- [27] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,” *Can. J. Phys.*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [28] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, p. 5048, 1981.
- [29] J. P. Perdew et al., “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 11, p. 6671, 1992.
- [30] S. Mamoun, “Thèse de Doctorat,” LORRAINE, 2013.
- [31] J. P. Perdew, “Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 16, p. 1665, 1985.
- [32] J. P. Perdew, “Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 172, no. 1–2, pp. 1-6, 1991.
- [33] J. P. Perdew et al., “Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Phys. Rev. B*, vol. 48,

- no. 7, p. 4978, 1993.
- [34] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865-3868, Oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [35] J. P. Perdew, "Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865-3868; erratum JP Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 6, 1997.
- [36] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 22, 2006, doi: 10.1063/1.2213970.
- [37] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, "Band gap calculations with Becke-Johnson exchange potential," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 19, 2007.
- [38] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, and others, "Wien2K," An Augment. Pl. wave+ local orbitals *Progr. Calc. Cryst. Prop.*, 2001.
- [39] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009.
- [40] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, "Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional," *J. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 17, 2005.
- [41] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Angyán, "Screened hybrid density functionals applied to solids," *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 15, 2006.
- [42] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, "Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 19, pp. 1-10, 2011.
- [43] F. Bechstedt, F. Fuchs, and G. Kresse, "Ab-initio theory of semiconductor band structures: New developments and progress," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 246, no. 8, pp. 1877-1892, 2009.
- [44] J. C. Slater, "Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method "The research reported in this paper has been assisted by the National Science Foundation and the Office of Naval Research, as well as by the Army, Navy, and Air Force.," vol. 1, P.-O. Löwdin, Ed. Academic Press, 1964, pp. 35-58.
- [45] D. D. Koelling and G. O. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 5, no. 11, p. 2041, 1975.

- [46] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Phys. Rev. B*, vol. 12, no. 8, p. 3060, 1975.
- [47] L. Pardini, V. Bellini, F. Manghi, and C. Ambrosch-Draxl, "First-principles calculation of X-ray dichroic spectra within the full-potential linearized augmented plane-wave method: An implementation into the Wien2k code," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 183, no. 3, pp. 628-636, 2012.
- [48] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Second. 2006.
- [49] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Commun.*, vol. 114, no. 1, p. 15-20, 2000.
- [50] P. Blaha, *Wien2K*, vol. 1. 2019.
- [51] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, "Frustrated H-induced instability of Mo (110)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, no. 8, p. 1387, 1995.
- [52] Walter A Harrison. *Solid State Theory*. Dover, New York, 1980.

## **Chapitre II : Effets thermoélectriques et composés Heusler**

## II.1. Introduction

Les inquiétudes sur le changement climatique ne cessent de croître, dont les énergies fossiles et nucléaires sont la première cause, dès lors la recherche des énergies alternatives propres et économiques devient une priorité.

Cette question commence à trouver réponse dans des technologies renouvelables telles que les énergies photovoltaïques et éoliennes ainsi que l'énergie générée par les dispositifs thermoélectriques. Cette dernière constitue une issue prometteuse pour l'absorption des énergies libérées sous forme de chaleur dans l'environnement qui nous entoure. Les dispositifs thermoélectriques peuvent transformer la chaleur en électricité et vice versa. Leurs limites ne s'arrêtent pas à la récupération de chaleur par effet Joule, mais peuvent être utiles pour convertir n'importe quel gradient de température en électricité. Le phénomène de conversion directe de la température en électricité ou de l'électricité en chaleur s'appelle la thermoélectricité.

## II.2. Les effets thermoélectriques

### II.2.1. Effet Seebeck

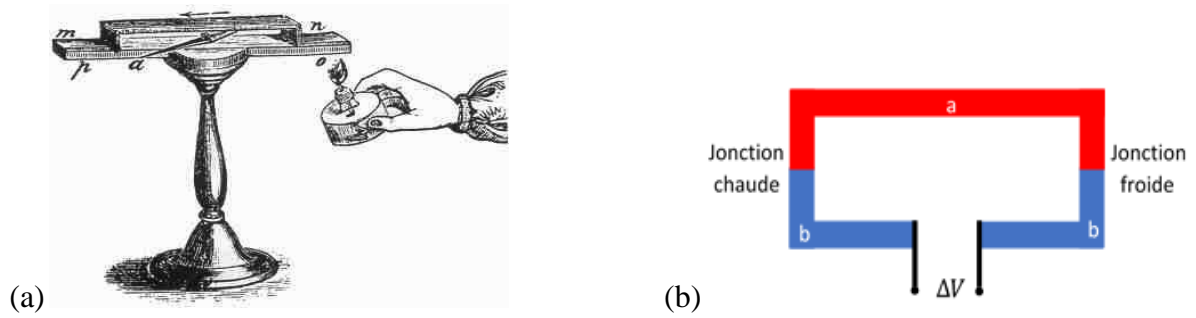
En 1821 Thomas Johann Seebeck a constaté que l'aiguille d'une boussole placée à proximité d'un circuit fermé, composé de deux matériaux, est déviée lorsque les deux jonctions sont à des températures différentes [1]. Un courant électrique est généré et dévie donc l'aiguille de la boussole selon la loi d'Ampère (figure II.1-a). En effet, la différence de température produit une tension qui peut entraîner un courant électrique dans un circuit fermé, c'est l'effet Seebeck.

La figure II.1-b représente le montage expérimental qui permet d'observer l'effet Seebeck. Deux matériaux (a et b) sont connectés en série, une jonction est chauffée ( $T_C$ ) et l'autre refroidie ( $T_F$ ). Une différence de potentiel peut être mesurée dans le circuit aux extrémités libres de (b) (ayant la même température). La tension  $\Delta V$  produite est proportionnelle au gradient de température par le coefficient de Seebeck  $S$  (également appelé puissance thermique) [2], est exprimée par :

$$\Delta V = S_{ab} (T_C - T_F) \quad \text{II.1}$$

$S_{ab}$  étant égal à la différence entre les coefficients de Seebeck des deux matériaux  $S_a$  et  $S_b$ .

$\Delta V$  est directionnelle et dépend des propriétés intrinsèques des deux matériaux constitutifs et de la direction du gradient de température.  $S$  est défini comme positif lorsque le courant thermoélectrique circule d'une extrémité chaude à une extrémité froide dans le conducteur (a) et négatif dans le cas contraire.



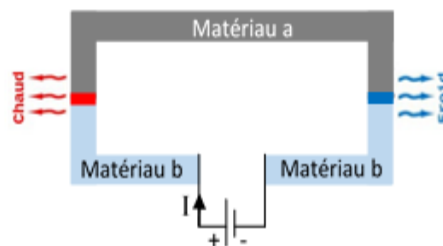
**Figure II.1:** a) Instrument utilisé par Seebeck pour observer la déviation de l'aiguille d'une boussole due à un courant thermoélectrique [3]. b) Schéma de principe de l'effet Seebeck.

### II.2.2. Effet Peltier

En 1834, Jean Charles Athanase Peltier a découvert que lorsqu'un courant traverse la jonction dans un sens, la jonction est refroidie, absorbant ainsi la chaleur de l'environnement ( $Q > 0$ ) [4]. Lorsque le sens du courant est inversé, la jonction est chauffée, libérant ainsi de la chaleur à l'environnement ( $Q < 0$ ). Peltier a échoué à trouver une explication satisfaisante, et des incertitudes sur l'origine physique de l'effet persistent jusqu'en 1838, où le physicien russe Heinrich Friedrich Emil Lenz prouve que l'effet découvert par Peltier est un phénomène non directement lié à l'effet Joule mais consiste en la libération et l'absorption de chaleur supplémentaire par des jonctions entre des conducteurs distincts lorsqu'un courant les traverse [5]. Ce phénomène est appelé l'effet Peltier, et est quantifié par le coefficient de Peltier donnée par la relation [6] :

$$\Delta Q = \Pi_{ab} I \quad \text{II.2}$$

Où  $Q$  est la chaleur dégagée ou absorbée par unité de temps à la jonction, et  $I$  est le courant électrique circulant à travers la jonction (figure II.2).



**Figure II.2:** Schéma de principe de l'effet Peltier.

### II.2.3. Effet Thomson

En 1854, William Thomson (plus connu sous le nom de Lord Kelvin) a établi que les deux effets sont connectés par la thermodynamique [7]. Thomson a prédit l'existence d'un troisième effet thermoélectrique, qui se manifeste par la libération ou l'absorption de chaleur lorsqu'un courant circule dans un matériau homogène soumis à un gradient de température [8]. La quantité de chaleur échangée est proportionnelle à la fois au courant électrique et au gradient de température, et que leur direction détermine si la chaleur est absorbée ou libérée. Cet effet porte le nom d'effet Thomson et est quantifié par le coefficient de Thomson [6] donné par l'équation :

$$\tau = \frac{\dot{q}}{j \cdot \nabla T} \quad \text{II.3}$$

Où  $\dot{q}$  est la chaleur absorbée ou libérée par unité de temps et par unité de volume et  $j$  est la densité de courant.

En suivant une méthodologie qui n'est plus acceptée pour décrire la thermodynamique hors équilibre, Thomson a finalement pu dériver les coefficients de Thomson pour les matériaux symétriques par rapport au temps, sous le nom de « relation de Kelvin » [6, 9].

$$\pi = ST \quad \text{II.4}$$

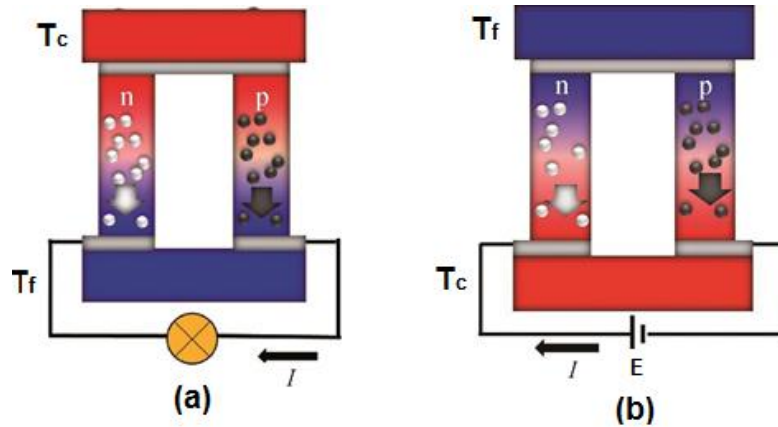
$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad \text{II.5}$$

### II.3. Conversion thermoélectrique

La conversion d'énergie thermoélectrique est généralement basée sur les effets Seebeck (la conversion d'un gradient de température en électricité) et Peltier (de l'électricité en température). Ces effets se manifestent dans les thermocouples, chacun étant constitué d'un thermoélément négatif (semi-conducteur de type n) et d'un thermoélément positif (semi-conducteur de type p) représentés par la figure II.3. Les thermocouples composant ce dispositif sont connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle.

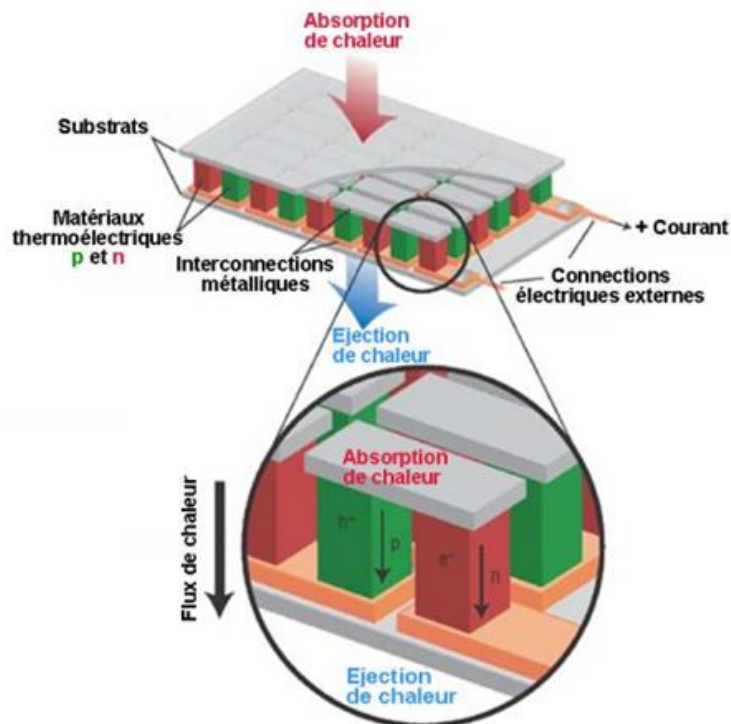
Lorsqu'un gradient de température est appliqué, les porteurs de charge mobiles à l'extrémité chaude ont tendance à diffuser vers l'extrémité froide. L'accumulation de porteurs de charge se traduit par une charge nette (négative pour les électrons, positive pour les trous) à l'extrémité froide, produisant un potentiel électrostatique (une tension). On atteint ainsi un équilibre entre le potentiel chimique de diffusion et la répulsion électrostatique due à l'accumulation de charge.





**Figure II.3:** Thermocouples exploitant l'effet Seebeck (a) pour la génération d'électricité et l'effet Peltier (b) pour la réfrigération [10].

Un seul thermocouple est capable de gérer seulement une petite quantité d'énergie à une très faible tension, qu'il soit utilisé en mode génération (utilisant l'effet Seebeck) ou en mode réfrigération (utilisant l'effet Peltier). Pour cela, les dispositifs thermoélectriques pratiques contiennent généralement de nombreux thermocouples (figure II.4, en bas) constitués d'éléments thermoélectriques de type *n* (contenant des électrons libres) et de type *p* (contenant des trous libres) connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle (figure II.4, en haut).



**Figure II.4 :** Schéma d'un module thermoélectrique [3].

### II.3.1. Rendement de conversion

On attend d'un système de conversion d'énergie qu'il ait une efficacité élevée, l'efficacité étant définie comme la proportion d'énergie convertie par rapport à la quantité d'énergie primaire fournie au système. Dans la génération de l'électricité thermoélectrique cette efficacité est représentée par le rendement  $\eta$  qui se définit par le rapport entre la puissance électrique fournie par le module et la quantité de chaleur fournie par la source chaude, alors que pour les dispositifs de refroidissement (TEC) on parle d'un coefficient de performance (C.O.P) qui se définit par le rapport de la chaleur absorbée du côté froid sur la quantité de travail fourni par la source d'énergie.

Dans le cas d'un générateur thermoélectrique à deux éléments (figure II.3-a), où une charge électrique de résistance  $R$  est connectée entre les extrémités froides des thermoéléments. Il est à noter qu'un conducteur supplémentaire peut être introduit dans le circuit sans aucun effet sur le comportement thermoélectrique, à condition que les points d'insertion soient à la même température.

Le rendement de conversion (ou l'efficacité) pour un thermocouple varie avec la résistance de la charge. Ioffe [11] a montré que l'efficacité maximale est donnée par :

$$\eta = \frac{(T_C - T_F)}{T_C} \frac{(1 + ZT)^{1/2} - 1}{\frac{T_F}{T_C} + (1 + ZT)^{1/2}} \quad \text{II.6}$$

Où  $T$  est pris égale à  $(T_C + T_F)/2$ , est la température moyenne de fonctionnement. On note que  $(T_C - T_F)/T_C$  est le rendement idéal, une valeur qui ne peut être approchée par le générateur thermoélectrique que si  $Z$  devient très grand. La quantité  $ZT$ , connue sous le nom de la figure de mérite du thermocouple, est donnée par :

$$ZT = \frac{S^2}{KR} T \quad \text{II.7}$$

$K$  est la conductance thermique des thermoéléments en parallèle et  $S = (S_p - S_n)$ , où  $S_p > 0$  et  $S_n < 0$  sont les coefficients de Seebeck des thermoéléments de type  $p$  et de type  $n$ , respectivement.  $ZT$  n'est pas une quantité fixe pour une paire donnée de matériaux thermoélectriques, mais dépend des dimensions relatives des deux branches du thermocouple. L'efficacité atteint sa valeur optimale si les longueurs  $l_n$  et  $l_p$  et les aires de section  $A_n$  et  $A_p$  des branches satisfont à la relation [12]:

$$\frac{l_n A_p}{l_p A_n} = \left( \frac{\sigma_n \kappa_n}{\sigma_p \kappa_p} \right)^{1/2} \quad \text{II.8}$$

Dans ce cas le paramètre  $Z$  du thermocouple se réduit à l'équation suivante [12] :

$$Z = \frac{(S_p - S_n)^2}{\left[ \left( \frac{\kappa_n}{\sigma_n} \right)^{1/2} + \left( \frac{\kappa_p}{\sigma_p} \right)^{1/2} \right]^2} \quad \text{II.9}$$

Il est important de noter que la figure de mérite est fonction des propriétés des deux matériaux qui forment le thermocouple. Néanmoins, il est courant de définir la valeur de la figure de mérite pour un seul matériau comme suit :

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

Sur la plupart des températures étudiées, les propriétés thermoélectriques des meilleurs matériaux de type  $p$  et  $n$  sont similaires, de sorte que  $Z$  pour un thermocouple est approximativement la moyenne de  $Z_p$  et  $Z_n$ .

En conséquence, les matériaux pour les applications thermoélectriques sont évalués en termes de leur valeur  $ZT$ , qui est à son tour déterminée par les conductivités (thermique et électronique) et le facteur de puissance  $PF = S^2 \sigma$ .

#### II.4. Propriétés de transport des matériaux thermoélectriques

Les effets thermoélectriques introduisent un certain nombre de coefficients caractéristiques du matériau, à savoir le coefficient de Seebeck  $S$ , la conductivité électrique  $\sigma$  et la conductivité thermique  $\kappa$ , constituée d'une composante de réseau  $\kappa_L$  et une composante électronique  $\kappa_e$ . Ces coefficients sont mis en relation par le nombre sans dimension  $ZT$ , introduit par Altenkirch en 1911 [13–15], qui mesure la performance TE d'un matériau. Sont souhaitables une conductivité électrique et un coefficient de Seebeck élevés, ainsi qu'une faible conductivité thermique. Malheureusement, toutes ces propriétés physiques sont interdépendantes et ne peuvent être manipulées séparément. Par conséquent, la maximisation de  $ZT$  reste un défi. Pour cela, nous examinons ces coefficients, appelés coefficients de transport de manière détaillée.

##### II.4.1. Coefficient de Seebeck

Les propriétés électroniques d'un solide peuvent être décrites par la formule de Mott [16], qui est obtenue à partir de l'équation de Boltzmann en utilisant l'approximation de bande parabolique. Dans ce cas  $S$  est proportionnel à la dérivée logarithmique de la conductivité électrique calculée au niveau de Fermi  $E=E_F$  :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \times \left. \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad \text{II.11}$$

Où  $e$  est la charge élémentaire,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température et  $\sigma(E)$  est la conductivité électrique fonction de l'énergie  $E$ .

D'après Mahan et al.[17] le coefficient de Seebeck est proportionnel à la première dérivée de la densité d'état (DOS) au voisinage du niveau de Fermi :

$$S \propto \frac{1}{DOS(E)} \times \left. \frac{dDOS(E)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad \text{II.12}$$

Puisque la conductivité électrique  $\sigma \propto DOS(E)|_{E=E_F}$ , toute augmentation en  $\sigma$  s'accompagnera d'une diminution de  $S$ . L'explication d'un tel phénomène nécessite l'étude de la structure électronique du cristal, en particulier la forme des bandes d'énergie au voisinage du niveau de Fermi. Dans le modèle du gaz d'électrons libres, l'énergie électronique  $E$  est proportionnelle au carré du vecteur d'onde  $k$  :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2 m^*} \quad \text{II.13}$$

Avec  $\hbar$  est la constante de Planck et  $m^*$  la masse effective des porteurs de charge. Dans un cristal, les porteurs de charge, électrons et trous, deviennent sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique comme des particules libres dans le vide, mais avec une masse différente, appelée masse effective. La dérivée du premier ordre de  $E$  par rapport à  $k$  représente la dispersion spectrale de l'électron libre et est inversement proportionnelle à  $m^*$ .

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{4\pi^2 m^*} \quad \text{II.14}$$

L'électron dans un état  $\vec{k}$  est représenté par un paquet d'ondes centré sur la pulsation  $\omega_k$ . Sa vitesse est égale à la vitesse du groupe du paquet d'ondes, soit  $v = \frac{p}{m^*}$ .

Où  $p$  est la quantité de mouvement de l'électron dans le cristal (impulsion) qui peut être obtenue grâce à l'équation de De Broglie  $p = \frac{\hbar k}{2\pi}$ . Nous en déduisons alors la nouvelle expression de la vitesse du groupe.

$$v = \frac{\hbar k}{2\pi m^*} \quad \text{II.15}$$

En insérant l'expression de  $v$  dans l'équation (II.14), nous obtenons la vitesse de groupe, qui exprime la mobilité du porteur, en fonction de la dérivée du premier ordre de  $E$  par rapport à  $k$ , soit :

$$v = \frac{2\pi}{h} \left( \frac{dE}{dk} \right) \quad \text{II.16}$$

Une large dispersion spectrale d'électrons libres entraînera une grande mobilité des porteurs et donc une conductivité électrique élevée, alors qu'une faible dispersion induit une mobilité plus faible et donc une conductivité électrique plus petite. La coexistence des deux types de bandes d'énergie autour du niveau de Fermi permettra d'avoir un optimum de la conductivité électrique et du coefficient de Seebeck.

#### II.4.2. Conductivité électrique

Considérons un matériau solide contenant  $n$  électrons par unité de volume. La résistivité électrique  $\rho$  est définie comme étant la constante de proportionnalité entre le champ électrique  $E$  en un point du solide et la densité de courant  $j$  qu'elle induit, à savoir  $E = \rho j$ .

Où la densité de courant peut être exprimée sous la forme :

$$j = -|e|nv \quad \text{II.17}$$

où :  $e$  est la charge de l'électron,  $n$  la concentration des porteurs de charge et  $v$  est la vitesse moyenne des électrons.

En fait, à n'importe quel point du solide, les électrons sont toujours en mouvement dans des directions variées avec des énergies différentes. Ainsi, en l'absence d'un champ électrique, toutes les directions possibles sont également probables et moyennant  $v$  à zéro. La présence d'un champ électrique introduit cependant une direction préférentielle du mouvement, de sorte que la vitesse moyenne devient [9] :

$$v = -\frac{|e|\tau}{m^*} E \quad \text{II.18}$$

Où  $m^*$  est la masse effective de l'électron et  $\tau$  est le temps de relaxation, qui mesure le temps moyen écoulé entre deux collisions successives d'un électron au cours de son mouvement dans le solide. On remplace la formule de la vitesse dans l'équation II.17, la densité de courant électrique s'écrit comme :

$$j = \frac{e^2 n \tau}{m} E = -\frac{e^2 n \tau}{m} \nabla V \quad \text{II.19}$$

Afin de mettre en évidence l'analogie entre courants thermique et électrique, la loi d'Ohm peut être exprimée en termes de densité de courant électrique  $j$  et du gradient de potentiel  $\nabla V$  sous la forme :

$$j = -\sigma \nabla V \quad \text{II.20}$$

A partir des deux équations précédentes (II.19 et II.20) on obtient :

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m^*} \quad \text{II.21}$$

Où  $\sigma$  (mesurée en  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ) est la conductivité électrique, elle est aussi l'inverse de la résistivité électrique du matériau ( $\sigma = \frac{1}{\rho}$ ) [18]. Elle est toujours positive, et est liée à la charge, à la masse effective des porteurs, à leur concentration en volume dans le matériau et à un paramètre mesurant le rôle des événements de diffusion dans leur dynamique globale.

#### II.4.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique  $\kappa$  est la propriété d'un matériau à conduire la chaleur. L'énergie thermique est transmise à travers les solides via des porteurs électriques, des phonons, des ondes électromagnétiques ou d'autres excitations. La conductivité thermique totale d'un matériau est la somme de tous les composants représentant les différentes excitations qui se produisent dans le solide [19]. Cependant, les principales entités conductrices de chaleur dans les solides sont les porteurs de charge et les phonons, d'autres excitations contribuent beaucoup moins à la conductivité thermique totale. Ainsi, dans la plupart des cas, les autres contributions sont considérées comme négligeables. Cette hypothèse conduit à simplifier l'équation de la conductivité thermique d'un solide, elle sera désormais composée de deux termes indépendants, une partie électronique ( $\kappa_e$ ) et une autre du réseau ( $\kappa_L$ ), tels que :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_L \quad \text{II.22}$$

Selon la loi de conduction de Fourier [19], du point de vue macroscopique, la conductivité thermique est donnée par l'équation suivante :

$$\kappa = -\frac{\vec{\phi}}{\vec{\nabla}T} \quad \text{II.23}$$

Où  $\vec{\phi}$  est la densité de flux thermique ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) traversant une section perpendiculaire à la direction du flux et  $\vec{\nabla}T$  est le gradient de température.

La conductivité thermique, et en particulier sa dépendance à la température, est liée à la structure et à la morphologie du matériau solide. De plus, la conductivité thermique est un paramètre clé dans la caractérisation des matériaux thermoélectriques. Ainsi, sa mesure précise est nécessaire pour l'estimation des performances thermoélectriques globales d'un matériau.

#### II.4.4. Conductivité thermique électronique

Lorsque les porteurs traversent le matériau et transportent de l'énergie électrique, ils transportent également la chaleur. La conductivité thermique due aux porteurs peut être une caractéristique importante, en particulier pour les semi-conducteurs fortement dopés. Selon la Loi de

Wiedemann-Franz [20], les conductivités thermique et électrique de la plupart des matériaux métalliques sont mutuellement liées par la relation :

$$\kappa_e(T) = L T \sigma(T) \quad \text{II.24}$$

Où  $T$  est la température en (K) et  $L = \frac{1}{3} \left( \frac{\pi k_B}{e} \right)^2 \simeq 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \text{K}^{-2}$  est le nombre de Lorenz. L'Equation II.19 peut également être appliquée pour les matériaux semi-conducteurs,  $L$  étant remplacé par une valeur plus petite [21],  $L = 2 \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 \simeq 1.48 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \text{K}^{-2}$ .

Le nombre de Lorenz n'est pas une valeur totalement constante, il dépend de la température et du matériau, Charles Kittel donne des valeurs allant de  $2.23 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$  pour le cuivre à  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $3.2 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$  pour le tungstène à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  [22].

#### II.4.5. Conductivité thermique du réseau.

Il est bien connu que la conductivité thermique du réseau ( $\kappa_L$ ) dans un solide dépend de la capacité thermique à volume constant ( $C_v$ ), de la vitesse du son ( $v$ ) et du libre parcours moyen des phonons ( $l$ ), via la théorie cinétique classique elle est donnée par [23]:

$$\kappa_L = \frac{C_v v l}{3} \quad \text{II.25}$$

On remarque qu'une faible capacité thermique devrait conduire à un faible  $\kappa_L$ , cependant, il existe très peu de stratégies pour abaisser le  $C_v$ . Cette quantité peut généralement être approximée par la constante de Dulong et Petit ( $\approx 3k_B/\text{atome}$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzmann) pour un solide de Debye à des températures élevées lorsque la production d'énergie thermoélectrique devient importante, conduisant à une approximation de  $\kappa_L = k_B v l$ .

La conductivité du réseau  $\kappa_L$  peut aussi être estimée en utilisant le modèle de Slack [24] :

$$\kappa_L = A \frac{\bar{M} \theta_D \delta^3}{\gamma^2 T n^{2/3}} \quad \text{II.26}$$

Où  $\bar{M}$  est la masse atomique moyenne,  $\delta^3$  est le volume par atome,  $n$  est le nombre d'atomes dans la cellule unité,  $\gamma$  est le paramètre de Grüneisen [25] et  $A$  est une constante proposée par Julian [26] et  $\theta_D$  est la température de Debye donnée par l'équation proposée par Anderson [27] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3n}{4\pi} \frac{\rho N_A}{M} \right)^{1/3} \left( \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right] \right)^{-1/3} \quad \text{II.27}$$

$h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  est le nombre d'atomes par unité formulaire,  $N$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho$  est la densité et  $M$  est la masse atomique de la cellule unitaire.  $v_l$  et  $v_t$  sont respectivement les vitesses longitudinale et transversale du son.

## II.5. Optimisation et sélection des semi-conducteurs thermoélectriques

### II.5.1. Figure de mérite

Comme nous l'avons vu précédemment, la figure de mérite s'exprime par :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad \text{II.28}$$

Le problème d'interdépendance des propriétés physiques rend difficile l'optimisation de  $ZT$ . En effet, plus la conductivité électrique  $\sigma$  d'un matériau est bonne, plus la contribution électronique  $\kappa_e$  à la conductivité thermique  $\kappa$  est élevée, d'après la relation de Wiedemann et Franz (équation II.24). Or pour avoir un bon rendement thermoélectrique il faut une grande conductivité électrique et une faible conductivité thermique.

Un autre terme influençant  $ZT$  est le coefficient de Seebeck  $S$ , pour les métaux ou les semi-conducteurs dégénérés [28, 29] la relation entre la concentration du porteur  $n$  et  $S$  s'écrit:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m_d^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{II.29}$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $h$  est la constante de Planck,  $e$  est la charge élémentaire et  $T$  la température. La masse effective des porteurs de charge  $m_d^*$  est calculée à partir du DOS et varie inversement avec la courbure des bandes. Des bandes plates avec une faible courbure de bande conduisent à un DOS élevé au niveau de Fermi et donc à  $m^*$  et  $S$  élevés. Cependant, cela implique aussi que les porteurs de charge sont plus lourds et se déplacent avec des vitesses réduites, c'est-à-dire des mobilités faibles. Or, la conductivité électrique est aussi proportionnelle à la mobilité.

D'après l'équation (II.21), la conductivité électrique  $\sigma$  peut être exprimée en fonction de la concentration  $n$  et la mobilité  $\mu$  des porteurs de charge :

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m^*} = n e \mu \quad \text{II.30}$$

Cela démontre la difficulté d'optimiser le facteur de puissance des matériaux TE. Une densité de charge  $n$  élevée conduit à une conductivité électrique élevée mais à un  $S$  faible, donc un compromis doit être trouvé.

La seule propriété physique qui ne montre pas de dépendance directe à d'autres propriétés est la conductivité thermique du réseau  $\kappa_L$ . Pour optimiser le  $ZT$ , il est donc nécessaire de réduire la conductivité thermique due aux phonons.



### II.5.2. Ingénierie des bandes

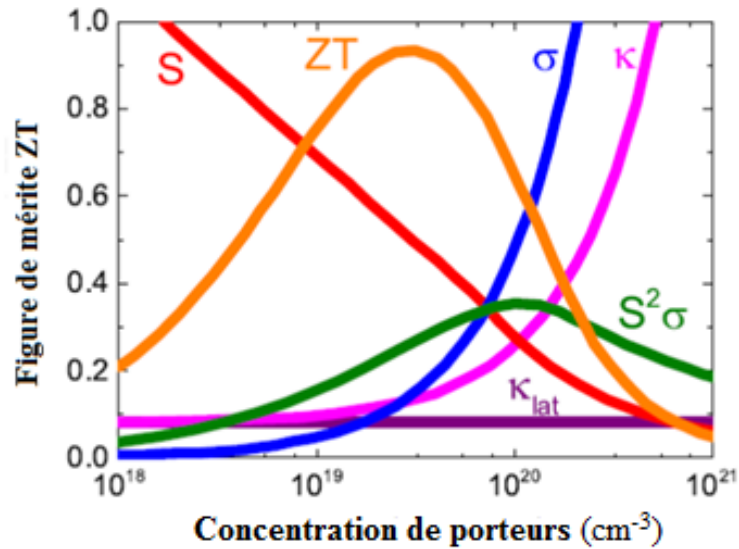
L'ingénierie des bandes est liée à l'optimisation de l'efficacité thermoélectrique. Cela peut se produire en incluant l'optimisation de la concentration des porteurs pour optimiser les propriétés thermoélectriques ou en associant le matériau avec d'autres pour modifier la structure de bandes électroniques.

Il est clair que la figure de mérite d'un matériau est liée à sa structure électronique, donc à la nature du matériau (métal, semi-conducteur ou isolant). Les métaux ont une concentration élevée de porteurs ( $n \geq 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ), un  $\sigma \geq 10^6 \text{S/cm}$  et un faible  $S \sim 5 \mu\text{V/K}$ . Les isolants ont un  $n$  faible et un  $\sigma$  faible ( $\leq 10^{-12} \text{S/cm}$ ) mais un  $S$  élevé  $\sim 1 \text{mV/K}$ . Entre ces deux cas extrêmes, se trouvent les semi-conducteurs avec un  $n$  compris entre  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  et  $10^{21} \text{cm}^{-3}$ ,  $\sigma \geq 10^6 \text{S/cm}$  et un  $S \sim 200 \mu\text{V/K}$  [30].

#### II.5.2.1. Concentration des porteurs de charge (Dopage)

Dans un dopage extrinsèque des électrons ou des trous supplémentaires sont ajoutés au matériau, créant respectivement un matériau de type  $n$  ou de type  $p$ . Dans les matériaux thermoélectriques, le dopage peut conduire à des changements importants des propriétés et est donc essentiel pour optimiser  $ZT$ .

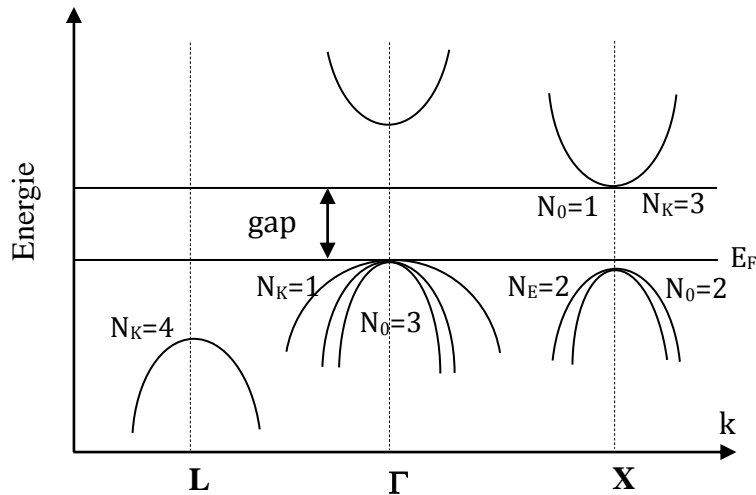
La figure II.5 représente l'évolution de la figure de mérite  $ZT$  et les différentes propriétés électriques et thermiques en fonction de la concentration de porteurs de charge en supposant l'approximation des bandes paraboliques et une diffusion acoustique des phonons [31]. Lorsque la concentration en porteurs de charge est faible (cas d'un isolant) le coefficient de Seebeck est assez élevé, mais la conductivité électrique est considérablement réduite entraînant une faible valeur de  $ZT$ . Pour une concentration élevée de porteurs (cas d'un métal), la conductivité électrique est élevée, mais le coefficient de Seebeck est faible. Pour cela,  $ZT$  et  $S^2\sigma$  sont généralement optimisés dans la gamme de concentration  $10^{19}$ - $10^{20} \text{cm}^{-3}$  (cas d'un semi-conducteur fortement dopé). Donc les bons matériaux thermoélectriques sont des semi-conducteurs fortement dopés, avec une densité de porteurs optimale comprise entre  $10^{19}$  et  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  [32] où la valeur de  $ZT$  est maximale. Cette simple optimisation sur  $n$  n'est cependant pas suffisante pour obtenir des valeurs de  $ZT$  importantes. Il faut donc développer d'autres stratégies pour augmenter le coefficient de Seebeck tout en diminuant la résistivité électrique  $\rho$  et en réduisant la conductivité thermique pour maintenir un gradient de température.



**Figure II.5:** Evolution de la figure de mérite  $ZT$  et les différentes propriétés électriques et thermiques en fonction de la concentration en porteurs de charge [33].

II.5.2.2. Masse effective de densité d'états

Le phénomène à bandes multiples (multivallées) dans les matériaux thermoélectriques est responsable de l'augmentation de la valeur de  $ZT$  dans plusieurs matériaux. Cela conduit à une performance considérable, en particulier lorsque plusieurs bandes sont occupées et à des niveaux d'énergie similaires. La figure II.6 représente un exemple de comportement multibandes, où les deux bandes de valence sont décalées d'une énergie  $\Delta E$  faible.



**Figure II.6:** Structure de bandes indiquant le comportement multibandes pour le type p.

La structure de bandes électronique des composés peut être analysée en termes de plusieurs facteurs comme démontré dans le schéma de la figure II.6, où :

- $N_o$ , dégénérescence orbitale, qui définit le nombre de bandes se trouvant au VBM ou au CBM pour un point  $K$  donné.
- $N_K$ , dégénérescence d'un point  $K$  donné, qui est la dégénérescence des vallées équivalentes en un point de symétrie dans la zone de Brillouin (soit  $N_K=1$  pour le point  $\Gamma$ ,  $N_K=3$  pour le point X et  $N_K=4$  pour le point L)
- $N_E$ , dégénérescence de la vallée, qui est le nombre des bandes situées au même niveau d'énergie pour différents points de symétrie K.

La différence d'énergie entre les bandes aux points  $\Gamma$  et X étant faible, la dégénérescence totale du maximum de la bande de valence est égale à  $N_V^{VBM} = \sum N_K \times N_o = 4 + 3 = 7$ . Celle du minimum de la bande de conduction est égale à  $N_V^{CBM} = 3$

La masse effective  $m^*$  dépend de la largeur de la bande d'énergie [22],  $m^*$  est plus faible lorsque les bandes d'énergie sont larges ce qui conduit à une mobilité et une conductivité électrique plus élevées en comparaison avec les bandes étroites. Les bandes légères ont une courbure élevée, les bandes lourdes ont une courbure faible. Elle est définie comme l'inverse de la courbure de la bande d'énergie par rapport à l'espace k :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \times \frac{d^2E}{dk^2} \quad \text{II.31}$$

La masse effective de densité d'états  $m_d^*$  joue un rôle important dans l'amélioration de la valeur de  $S$  et par conséquent dans l'optimisation de la valeur de  $ZT$ . Elle est donnée par l'équation suivante :

$$m_d^* = N_v^{2/3} (m_x^* \times m_y^* \times m_z^*)^{1/3} \quad \text{II.32}$$

Où :  $N_v$  est la dégénérescence de vallée et  $m_{x,y,z}^*$  sont les masses effectives dans les différentes directions. En général, la masse effective de la densité d'états peut être différente dans les trois directions dans le cas où le matériau est anisotrope et pourra présenter différentes caractéristiques selon son orientation. Par contre, pour un matériau isotrope ( $m_x = m_y = m_z = m^*$ ), la masse  $m_d^*$  s'écrit :

$$m_d^* = N_v^{2/3} m^* \quad \text{II.33}$$

### II.5.2.3. Gap de bandes des matériaux TE et conduction bipolaire

En général, la plupart des matériaux TE sont des semi-conducteurs à gap étroit ( $< 0,5$  eV) dans lesquels on prévoit un effet bipolaire (une conduction mixte d'électrons et de trous) en raison de l'excitation thermique. Les effets bipolaires se produisent dans les semi-conducteurs dopés lorsque les états des porteurs minoritaires deviennent peuplés et que les valeurs de leurs conductivités deviennent comparables à celles des porteurs majoritaires. Dans ce cas, la conductivité électrique et le coefficient Seebeck peuvent s'écrire [34] :

$$\sigma_{total} = \sigma_e + \sigma_h = e(n_e\mu_e + n_h\mu_h) \quad \text{II.34}$$

$$S_{total} = \frac{S_e\sigma_e + S_h\sigma_h}{\sigma_e + \sigma_h} \quad \text{II.35}$$

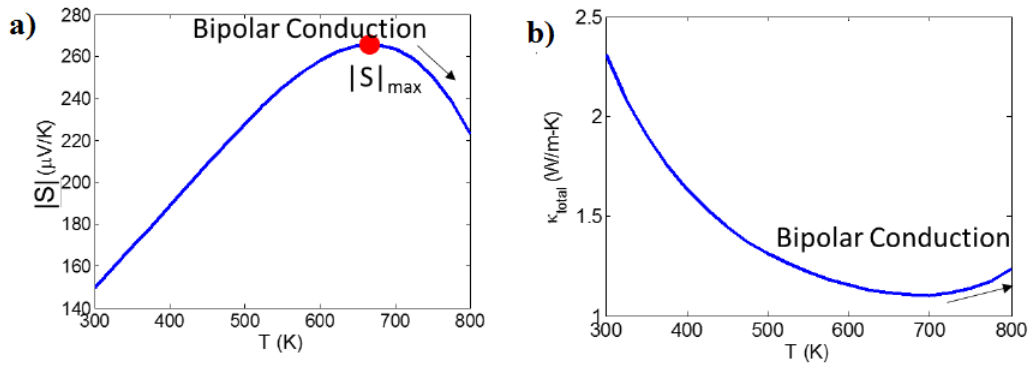
Où les indices  $e$  et  $h$  désignent les contributions des électrons et des trous respectivement.

Le coefficient de Seebeck,  $|S|$ , augmente jusqu'à un maximum puis diminue sensiblement en raison des signes opposés des deux types de porteurs (figure II.7-a). Ceci s'accompagne d'une augmentation de la conductivité thermique totale  $\kappa$  (figure II.7-b), la conduction mixte améliore la conductivité électrique.

Pour diverses raisons, la bande interdite (gap) de la plupart des semi-conducteurs utilisés dans les convertisseurs d'énergie thermoélectrique est plutôt faible, cela conduit à la possibilité d'une conduction par des porteurs minoritaires. Le maximum du coefficient de Seebeck pour un semi-conducteur donné est étroitement lié au gap d'énergie. Il est donc possible d'utiliser le coefficient de Seebeck pour estimer le gap d'énergie si sa valeur n'est pas connue. La bande interdite  $E_g$  de Goldsmid-Sharp [35] relie le maximum du coefficient de Seebeck par la relation

$$E_g = 2 e |S_{max}|T_{max} \quad \text{II.36}$$

La valeur maximale de  $S$  conduit souvent à une valeur importante de  $ZT$ , il est donc essentiel de déduire la valeur du gap et de localiser le début de la conduction bipolaire afin d'optimiser la valeur de  $ZT$  dépendante de la température.



**Figure II.7:** Effet bipolaire dans PbTe dopé a) coefficient de Seebeck b) conductivité thermique [36].

### II.5.3 Les matériaux thermoélectriques

Au cours des dix dernières années, l'exploration des matériaux thermoélectrique à haute performance a attiré une grande attention du point de vue de la recherche scientifique. Le développement de matériaux thermoélectrique a permis de faire des progrès impressionnants dans l'amélioration de  $ZT$ . La figure II.8 montre la variation de  $ZT$  en fonction de la température pour des matériaux thermoélectrique de type  $p$  (a) et de type  $n$  (b).

Pour les matériaux de type  $p$ , dans la gamme des basses températures ( $< 550$  K), une nouvelle classe de matériaux thermoélectrique à base de MgAgSb avec  $ZT \sim 1-1.4$  a été mis au point [37]. Il convient de noter que les  $ZT$  de ces nouveaux matériaux augmentent avec l'augmentation de la température, tandis que la tendance des  $ZT$  est inversée pour les matériaux à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [13]. Dans la plage de température de 550 à 900 K, il existe différents systèmes thermoélectriques à haute performance comme le PbTe [14], PbTe-SrTe [14], les Clathrates [38] et les skuttérodite [39].

Dans la région des hautes températures ( $>900$  K), le  $\text{Cu}_2\text{Se}$  [40], les composés de type Zintl [41], les alliages demi-Heusler [42, 43], le SiGe [44] et les oxydes de cobaltite en couches [45] sont les matériaux thermoélectriques potentiels.

Pour les matériaux thermoélectriques de type  $n$ , à basses températures ( $<550$  K), le matériau dominant est encore l'alliage  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dopé au sélénium [46]. Dans la plage de température de 550-900 K, les meilleurs matériaux thermoélectriques sont des composés de type skuttérodite avec un  $ZT$  maximum de 1.7 à 850 K [47].

Dans la région des hautes températures, il n'existe que peu de matériaux thermoélectriques potentiels, on peut citer  $\text{Si}_{0,78}\text{Ge}_{0,22}$  [48],  $\text{La}_3\text{Te}_4$ [49], et le ZnO dopé [50, 51].

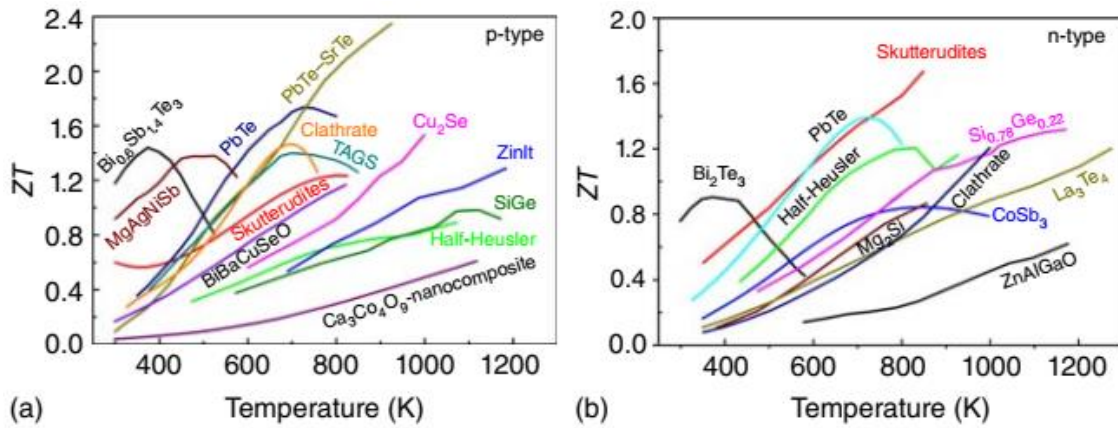


Figure II.8: Figure de mérite en fonction de la température pour différents matériaux [33].

## II.6. Matériaux Heusler

### II.6.1 Introduction

Ces dernières années, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par leurs différentes propriétés qui sont bien adaptées à des applications diverses.

En 1903, l'ingénieur allemand F. Heusler a découvert que le composé  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  devient ferromagnétique [52], La particularité de cette découverte vient du fait que ces trois éléments sont non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant[52, 53]. Cependant, il a fallu trois décennies pour que Rodgers et Bradley aient découvert sa structure cristalline et son comportement ferromagnétiques à une température de Curie élevée [54]. Ce matériau remarquable et ses semblables représentent une grande famille de plus de 1500 composés [55], connus sous le nom de composés Heusler. En raison de leurs températures de Curie élevées ( $> 900\text{K}$ ) les alliages Heusler ont continuellement présentés des applications très variés, parmi lesquels nous pouvons citer, la supraconductivité[56, 57], les isolants topologiques [55, 58], les propriétés magnétiques [59] tel que la magnéto-optique, magnétocalorique et magnétoélectrique et bien évidemment des applications photovoltaïque et thermoélectriques [60–62].

### II.6.2. Nomenclatures des composés Heusler

Les alliages Heusler sont divisés en deux groupes : Les composés de formule chimique  $\text{X}_2\text{YZ}$  ayant quatre sous-réseaux cfc, et les composés de formule  $\text{XYZ}$  contenant trois sous-réseaux cfc [63]. Les composés full-Heusler  $\text{X}_2\text{YZ}$  peuvent être formés par combinaison des différents éléments selon la palette de couleurs mentionnée sur le tableau périodique de la figure II.9.

La valeur d'électronégativité est indiquée sous le symbole de l'élément. Pour les composés demi-Heusler XYZ, les éléments sont classés en fonction de leur électronégativité, l'élément le plus électropositif est mis au début de la formule, par exemple MnNiSb [64].

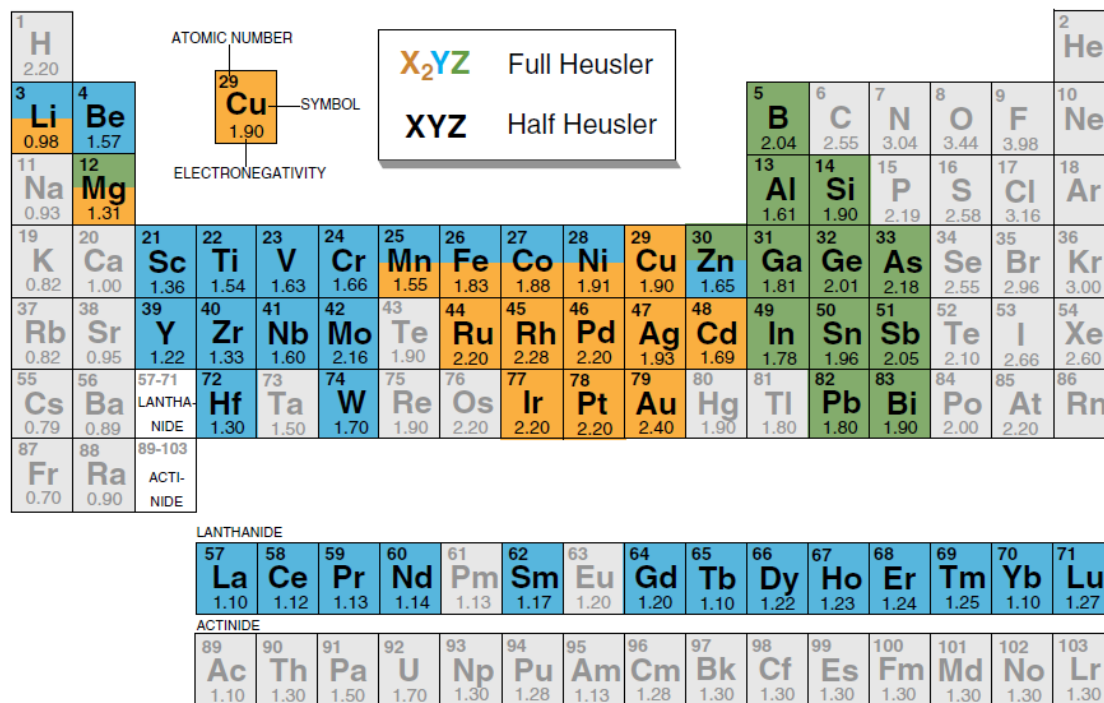


Figure II.9 : Répartition des éléments composant l'alliage Heusler [64].

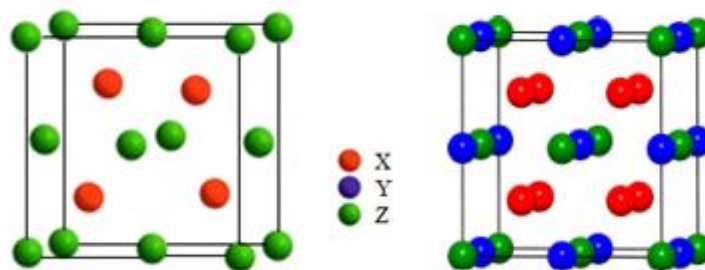
Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, ou bien par un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, dans le cas des composés full-Heusler, le métal, qui existe deux fois est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à la fin, [65, 66].

## II.6.3. Structure cristalline des composés Heusler

### II.6.3.1. Structure full-Heusler régulière

Les composés Heusler X<sub>2</sub>Y Z (X, Y= métaux de transition, Z=élément du groupe principal) sont des composés intermétalliques ternaires avec une stœchiométrie 2: 1: 1 [67, 68]. Ces composés cristallisent dans la structure cubique ( $Fm\bar{3}m$ , groupe spatial n ° 225) avec Cu<sub>2</sub>MnAl comme prototype qui correspond à la phase régulière L2<sub>1</sub> [52, 54]. Cette structure peut également être vue comme un sous-réseau de type zinc blende, constitué par un atome X et Z, le second atome X occupe les vides tétraédriques restants et l'atome Y est situé dans les vides octaédriques (voir figure II.10). La cellule primitive de la structure L2<sub>1</sub> contient quatre atomes qui forment la base

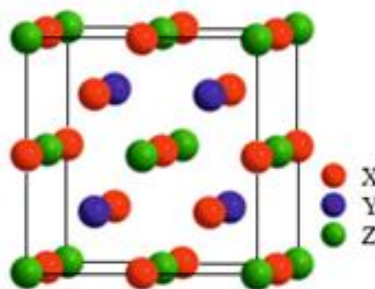
de la cellule primitive fcc où les positions de Wyckoff 8c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et 4a ( $0, 0, 0$ ) sont occupés par les atomes X, Y et Z, respectivement.



**Figure II.10:** a) Structure Zinc-blende et b) Structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  (full-Heusler régulière).

### II.6.3.2. Structure full-Heusler inverse

Dans les composés  $\text{X}_2\text{YZ}$  une structure Heusler inverse de groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (n° 216) est observée si le numéro atomique de Y, Z (Y), est supérieur à celui de X, Z (X), de la même période ( $Z(\text{Y}) > Z(\text{X})$ ). Elle peut également apparaître dans des composés avec des métaux de transition de différentes périodes [69]. Le prototype de la structure Heusler inverse est  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  [41]. Habituellement, l'élément X est plus électropositif que Y. Contrairement à la structure Heusler régulière où tous les atomes X remplissent les sites tétraédriques, dans la structure Heusler inverse, la moitié des atomes X et tous les atomes Z forment un réseau de type NaCl (rock-salt), les atomes X et Y restant occupent les vides tétraédriques. Cette structure est toujours décrite par quatre sous-réseaux fcc interpénétrés, cependant les atomes X ne forment pas un simple réseau cubique. Ils occupent les positions de Wyckoff 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et 4d ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), tandis que les atomes Y et Z sont situés en 4c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) et 4a ( $0, 0, 0$ ) respectivement (voir figure II.11). La différence avec la structure  $\text{L}_{21}$  est mise en évidence en se référant à la structure Heusler inverse comme composé  $(\text{X},\text{Y})\text{XZ}$ .



**Figure II.11:** Structure de type  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  (full-Heusler inverse).



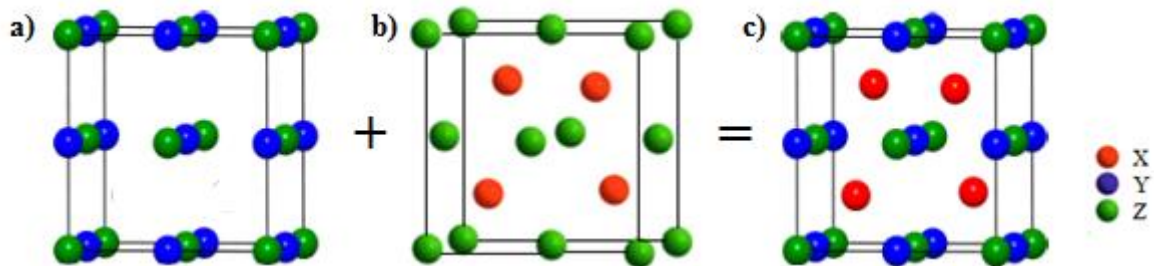
II.6.3.3. Structure demi-Heusler

Les composés Half-Heusler (formule générale : XYZ) cristallisent dans une structure cubique non centrosymétrique (groupe d'espace n°216,  $F\bar{4}3m$ ,  $C1_b$ ) qui est une variante ordonnée ternaire de la structure  $CaF_2$ . Les composés  $C1_b$  de composition XYZ sont constitués de trois sous-réseaux fcc s'interpénétrant, dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [70]. Les positions Wyckoff occupées correspondantes sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4). Le tableau II.1 résume les trois arrangements atomiques inéquivalents possibles pour ce type de structure.

Phase	4a (0, 0, 0)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4c (1/4, 1/4, 1/4)
$\alpha$	Y	Z	X
$\beta$	X	Y	Z
$\gamma$	Z	X	Y

**Tableau II.1 :** Les différentes possibilités d'occupations des sites non équivalents dans la structure demi-Heusler  $C1_b$ .

Les atomes sur les positions de Wyckoff 4a et 4c forment un sous réseau tétraédrique de type ZnS (Zinc-blende) ainsi qu'un sous réseau octaédriques de type NaCl (rock-salt) est formé par les atomes sur les positions de Wyckoff 4b et 4a. Les deux sous réseaux sont imbriqués pour former la structure de l'alliage demi-Heusler (figure II.13).



**Figure II.13 :** a) Structure NaCl (Rock-Salt), b) Structure zinc-blende et c) Structure demi-Heusler.

## Références

- [1] M. Ibáñez, Z. Luo, A. Genc, L. Piveteau, S. Ortega, D. Cadavid, O. Dobrozhan, Y. Liu, M. Nachtegaal, M. Zebarjadi, High-performance thermoelectric nanocomposites from nanocrystal building blocks, *Nat. Commun.* 7 1–7, 2016.
- [2] T. J. Seebeck, Magnetische polarisation der metalle und erze durck temperatur-differenz, *Abh. K, Akad. Wiss. Berlin.* 265, 1823, 1895.
- [3] P. J. Snyder, History of Thermoelectrics, Northwest Univ. (n.d.). <http://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/thermoelectrics/history.html> (accessed April 9, 2021).
- [4] J. C. A. Peltier, Nouvelles expériences sur la caloricité des courans électriques, 1834.
- [5] E. Lenz, Einige versuche im gebiete des galvanismus, *Ann. Phys.* 120, 342–349, 1838.
- [6] D. Beretta, N. Neophytou, J.M. Hodges, M.G. Kanatzidis, D. Narducci, M. Martin-Gonzalez, M. Beekman, B. Balke, G. Cerretti, W. Tremel, A. Zevalkink, A. I. Hofmann, C. Müller, B. Döring, M. Campoy-Quiles, M. Caironi, Thermoelectrics: From history, a window to the future, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 138, 210–255, 2019.
- [7] W.Thomson, No Title, *Math. Phys. Pap.* 1, 175–183, 1851.
- [8] W.Thomson, No Title, *Proc. R. ,Edinburgh.* 1851.
- [9] D. M. Rowe, *Thermoelectrics handbook: macro to nano*, CRC press, 2018.
- [10] L. Chen, R. Liu, X. Shi, *Thermoelectric Materials and Devices*, China Science Publishing, Elsevier, 2021.
- [11] A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, London: Infosearch, 1957.
- [12] Terry M. Tritt (Ed.), *Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I*, Vol. 69, 2001, Academic Press, San Diego.
- [13] Y. Ma, Q. Hao, Poudel B, Lan Y, Yu B, Wang D, Chen G, Ren Z. *Nano Lett.* 8, 2580, 2008.
- [14] Y. Pei, A. D. LaLonde, N. A. Heinz, X. Shi, S. Iwanaga, H. Wang, L. Chen, G. J. Snyder, Stabilizing the optimal carrier concentration for high thermoelectric efficiency, *Adv. Mater.* 23, 5674-5678, 2011.
- [15] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C. I. Wu, T.P. Hogan, D.N. Seidman, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures, *Nature.* 489, 414-418, 2012.
- [16] N. F. Mott, H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys*, 1958.
- [17] G. D. Mahan, J.O. Sofo, The best thermoelectric, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 93, 7436-7439, 1996.

- [18] E. Maciá-Barber, F. Group, Thermoelectric Materials, Taylor and Francis Group, US, 2015.
- [19] J. Fourier, Analytical Theory of Heat, Translated with notes of A, 1955.
- [20] R. Franz, G. Wiedemann, Ueber die Wärme Leitungsfähigkeit der Metalle, Ann. Der Phys. Und Chemie. 8 139, 1853.
- [21] U. Mizutani, Introduction to the Electron Theory of Metals, Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- [22] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics. New York, John Wiley&Sons, 2005.
- [23] R. J. B. Balaguru, Lattice Vibrations , Phonons , Specific Heat Capacity , Thermal Conductivity School of Electrical & Electronics Engineering, 1–24, 2000.
- [24] G. A. Slack, J. Phys. Chem. Solids 34, 321, 1973.
- [25] D. S. Sanditov, A. A. Mashanov, M. D. Darmaev, Tech. Phys. 54, 1398, 2009.
- [26] C. L. Julian, Phys. Rev. 137, A128, 1965.
- [27] O.L. Anderson, a Simplified Method for Calculating the, J. Phys. Chem. Solids. 24, 909-917, 1963.
- [28] M. Cutler, R.L. Fitzpatrick, J.F. Leavy, The conduction band of cerium sulfide  $Ce_{3-x}S_4$ , J. Phys. Chem. Solids. 24, 319–327 1963.
- [29] M. Cutler, J.F. Leavy, R.L. Fitzpatrick, Electronic transport in semimetallic cerium sulfide, Phys. Rev. 133, 1964.
- [30] G. J. Snyder and E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials, Nature Materials, 7(2) :105-114, 2008.
- [31] C. Wood, Materials for thermoelectric energy conversion, Reports Prog. Phys. 51, 459–539, 1988.
- [32] P. Vaqueiro, A. V Powell, Recent developments in nanostructured materials for high-performance thermoelectrics, J. Mater. Chem. 20, 9577–9584, 2010.
- [33] Zachary M. Gibbs, Thèse de Doctorat, California Institute of Technology Pasadena, California, 2015.
- [34] H. J. Goldsmid, Introduction to Thermoelectricity, in: Springer, 2016: pp. 339–357.
- [35] H. J. Goldsmid, J.W. Sharp, Estimation of the thermal band gap of a semiconductor from Seebeck measurements, J. Electron. Mater. 28, 869–872, 1999.
- [36] A. D. Lalonde, Y. Pei, G.J. Snyder, Reevaluation of  $PbTe_{1-x}I_x$  as high performance n-type thermoelectric material, Energy Environ. Sci. 4, 2090–2096, 2011.
- [37] H. Zhao, J. Sui, Z. Tang, Y. Lan, Q. Jie, D. Kraemer, K. McEnaney, A. Guloy, G. Chen, Z. Ren, High thermoelectric performance of  $MgAgSb$ -based materials, Nano Energy. 7, 97-

- 103, 2014.
- [38] H. Zhang, H. Borrmann, N. Oeschler, C. Candolfi, W. Schnelle, M. Schmidt, U. Burkhardt, M. Baitinger, J.-T. Zhao, Y. Grin, Atomic interactions in the p-type clathrate I Ba<sub>8</sub>Au<sub>5</sub>3Ge<sub>40</sub>. 7, *Inorg. Chem.* 50, 1250-1257, 2011.
- [39] G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl, E. Bauer, M. Hohenhofer, R. Anbalagan, R.C. Mallik, E. Schafler, Nanostructuring of p-and n-type skutterudites reaching figures of merit of approximately 1.3 and 1.6, respectively, *Acta Mater.* 76, 434-448, 2014.
- [40] H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, G.J. Snyder, Copper ion liquid-like thermoelectrics, *Nat. Mater.* 11, 422-425, 2012.
- [41] E. S. Toberer, C. A. Cox, S. R. Brown, T. Ikeda, A. F. May, S. M. Kauzlarich, G. J. Snyder, Traversing the metal-insulator transition in a Zintl phase: rational enhancement of thermoelectric efficiency in Yb<sub>14</sub>Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Sb<sub>11</sub>, *Adv. Funct. Mater.* 18, 2795-2800, 2008.
- [42] X. Yan, G. Joshi, W. Liu, Y. Lan, H. Wang, S. Lee, J. W. Simonson, S.J. Poon, T. M. Tritt, G. Chen, Enhanced thermoelectric figure of merit of p-type half-Heuslers, *Nano Lett.* 11, 556-560, 2011.
- [43] C. Fu, S. Bai, Y. Liu, Y. Tang, X. Zhao, L. Chen, T. Zhu, Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials, 4-10, 2015.
- [44] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys, *Nano Lett.* 8, 4670-4674, 2008.
- [45] N. Van Nong, N. Pryds, S. Linderoth, M. Ohtaki, Enhancement of the thermoelectric performance of p-type layered oxide Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> through heavy doping and metallic nanoinclusions, *Adv. Mater.* 23, 2484-2490, 2011.
- [46] C. Kim, D.H. Kim, H. Kim, J. S. Chung, Significant enhancement in the thermoelectric performance of a bismuth telluride nanocompound through brief fabrication procedures, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4, 2949-2954, 2012.
- [47] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, L. Chen, Multiple-filled skutterudites: High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 7837-7846, 2011.
- [48] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G.H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. F. Ren, Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n -type silicon germanium bulk alloy, *Appl. Phys. Lett.* 93, 21-24, 2008.

- [49] A. F. May, J.P. Fleurial, G. J. Snyder, Optimizing thermoelectric efficiency in  $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$  via Yb substitution, *Chem. Mater.* 22, 2995–2999, 2010.
- [50] P. Jood, R. J. Mehta, Y. Zhang, G. Peleckis, X. Wang, R. W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, S.X. Dou, G. Ramanath, Al-doped zinc oxide nanocomposites with enhanced thermoelectric properties, *Nano Lett.* 11, 4337–4342, 2011.
- [51] M. Ohtaki, K. Araki, K. Yamamoto, High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics, *J. Electron. Mater.* 38, 1234–1238, 2009.
- [52] F. Heusler, Über magnetische manganlegierungen, *Verhandlungen Der Dtsch. Phys. Gesellschaft.* 5, 219, 1903.
- [53] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Magnetisch-chemische studien, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5, 219–232, 1903.
- [54] A. J. Bradley, J. W. Rodgers, The crystal structure of the Heusler alloys, *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character.* 144, 340-359, 1934.
- [55] B. Yan, A. De Visser, Half-Heusler topological insulators, 39, 859-866, 2014.
- [56] Y. Nakajima, R. Hu, K. Kirshenbaum, A. Hughes, P. Syers, X. Wang, K. Wang, R. Wang, S. R. Saha, D. Pratt, J. W. Lynn, J. Paglione, Topological  $\text{RPdBi}$  half-Heusler semimetals : A new family of noncentrosymmetric magnetic superconductors, 1-6, 2015.
- [57] F. F. Tafti, T. Fujii, S. Ren, D. Cotret, Superconductivity in the noncentrosymmetric half-Heusler compound  $\text{LuPtBi}$  : A candidate for topological superconductivity, *PhysRevB.*87, 184504, 1-5, 2013.
- [58] S. Lin, M. Chen, X. Yang, Y. Zhao, Theoretical search for half-Heusler topological insulators, 094107, 1-6, 2015.
- [59] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, Role of structural defects on the half-metallic character of  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  and  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Heusler alloys, *Phys. Rev. B.* 69, 94423, 2004.
- [60] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, C. Felser, Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications, *Semicond. Sci. Technol.* 27, 63001, 2012.
- [61] K. Bartholomé, B. Balke, D. Zuckermann, M. Köhne, M. Müller, K. Tarantik, J. König, Thermoelectric modules based on half-Heusler materials produced in large quantities, *J. Electron. Mater.* 43, 1775-1781, 2014.
- [62] T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, X. Zhao, High Efficiency Half-Heusler Thermoelectric Materials for Energy Harvesting, 1-13, 2015.
- [63] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Prog. Solid State Chem.* 39 1-50, 2011.

- [64] Z. Q. Bai, L. Shen, G. Han, and Y. P. Feng, SPIN, Vol. 2, No. 4 123000, 2012.
- [65] L. Ritchie, G. Xiao, Magnetic , structural , and transport properties of the Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  and  $\text{NiMnSb}$ , 1-6, 2003.
- [66] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, Semiconductorlike Behavior of Electrical Resistivity in Heusler-type  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  Compound, 1909–1912, 1997.
- [67] F. Heusler. Verh. der Deutsch. Phys. Ges., 5:219, 1903.
- [68] O. Heusler. Ann. Phys., 155:411, 1934.
- [69] M. Puselj and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41:79, 1969.
- [70] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. Springer, Berlin, 75 184, 1988.

## **Chapitre III**

### **Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et de transport des alliages demi-Heusler RuXAs (X= V, Nb) et KBiX (X= Ba, Sr).**

### III.1. Introduction

Les matériaux thermoélectriques ont attiré beaucoup d'attention au cours de la dernière décennie grâce à leur capacité à transformer la chaleur en énergie électrique [1], fournissant ainsi un mécanisme de récupération de l'énergie durable. L'efficacité de la conversion thermoélectrique réside dans la valeur du facteur de mérite  $ZT$  (nombre sans dimension) qui dépend du coefficient de Seebeck, de la conductivité électrique, de la conductivité thermique et de la température de fonctionnement du dispositif.

Dans ce chapitre nous discuterons des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et de transport des alliages demi-Heusler RuXAs (X= V, Nb) et KBiX (X= Ba, Sr) à 18 et 8 électrons de valence, respectivement. Nous utilisons une méthode de premier principe basée sur la DFT et sur la méthode FP-LAPW implémentée dans le code de calcul Wien2K [2] combinée à la théorie de transport semi-classique de Boltzmann implémentée dans le code de calcul BoltzTraP [3].

Les composés demi-Heusler avec une composition 1:1:1 cristallisent dans une structure cubique de type MgAgAs (groupe d'espace F-43m) [4]. Nous avons vu dans le chapitre II, qu'une bonne performance thermoélectrique peut être obtenue en augmentant les propriétés électriques telles que la conductivité électrique ( $\sigma$ ) et le coefficient Seebeck ( $S$ ) afin d'améliorer le facteur de puissance ( $S^2\sigma$ ), et en réduisant en même temps la conductivité thermique, qui est une caractéristique importante décrivant les pertes thermiques par diffusion d'électrons et de phonons.

Nous débutons notre travail par l'optimisation de la phase la plus stable de chaque matériau ainsi que sa stabilité mécanique et dynamique. Nous déterminons par la suite les propriétés électroniques de ces matériaux dans la phase la plus stable. Nous calculons aussi le potentiel de déformation, la constante élastique, la masse effective des porteurs de charge et leur temps de relaxation et la conductivité thermique du réseau. En fin, la combinaison de tous ces paramètres nous permet de déterminer la valeur du facteur de mérite  $ZT$  de ces matériaux.

Notre étude est basée sur l'influence de la température sur les propriétés thermoélectrique des matériaux demi-Heusler RuXAs (X=V, Nb). Tandis que pour les matériaux KBiX (Sr, Ba) on considère l'influence de la température et de la concentration des porteurs sur la valeur de  $ZT$ .

### III.2. Méthodes et détails de calcul

Les calculs sont effectués au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous utilisons la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [2]. Les effets d'échange et de corrélation sont introduits à



l'aide de l'approximation du gradient généralisée (GGA) basée sur l'approche PBE de Perdew-Burke et Ernzerhof [5]. La fonction de base est étendue jusqu'à  $R_{MT} \times K_{MAX} = 7.0$  ( $R_{MT}$  est le rayon Muffin-tin et  $K_{MAX}$  est le maximum du module du vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin). Le processus d'auto-cohérence est atteint lorsque la différence d'énergie entre les itérations successives est inférieure à  $10^{-4}$  Ry.

Les calculs de dispersions des phonons sont effectués avec le code PWSCF (Plane-Wave Self-Consistent Field) contenu dans le package Quantum ESPRESSO [6]. Les pseudopotentiels utilisés sont inclus dans le code où ils ont été générés par des calculs non relativistes exceptés pour les atomes Ba et Bi. La fonctionnelle d'échange et de corrélation utilisée est celle de Perdew, Burke et Ernzerhof PBE96 [5].

Pour les alliages demi-Heusler RuXAs (X=V, Nb), les rayons des sphères Muffin-tin ( $R_{MT}$ ) adoptées sont de 2.2, 2.2, 2.0, 2.1 u.a pour les atomes Ru, V, As et Nb respectivement. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué sur une grille de dimension 11x11x11 pour le calcul des propriétés structurales et électroniques. Les coefficients thermoélectriques sont calculés en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann implémentée dans le code BoltzTraP [3]. Afin d'obtenir de meilleurs résultats thermoélectriques, nous avons utilisé une grille de 31x31x31 dans la zone Brillouin qui correspond à un nombre total de 816  $k$ -points.

Dans le cas des matériaux KBiX (Sr, Ba), un calcul incluant le couplage spin-orbite (SOC) est nécessaire suite à la présence d'atomes lourds. Les rayons des sphères Muffin-tin ( $R_{MT}$ ) sont respectivement de 1.8, 2.1, 2.5 et 2.8 pour K, Sr, Ba et Bi. Un échantillonnage de 13x13x13 selon le schéma Monkhorst-pack [7] est adopté pour les calculs des propriétés structurales et électroniques. Pour une meilleure estimation de valeur de la bande interdite (gap), le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) [8, 9] est ajouté aux calculs SOC. Dans le cas du calcul des propriétés de transport, l'échantillonnage dans la zone de Brillouin a été pris égal à 36x36x36.

### III.3. Matériaux demi-Heusler RuXAs (X=V et Nb)

#### III.3.1. Optimisation structurale

L'optimisation des alliages RuVAs et RuNbAs est effectuée en considérant les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  discutées dans la dernière partie du chapitre II. La figure III.1 illustre la variation de l'énergie

totale en fonction du volume obtenue pour les différentes phases où l'énergie minimale de la phase  $\alpha$  est prise comme référence.

L'arrangement atomique le plus favorable sur le plan énergétique pour les deux alliages RuVAs et RuNbAs est la phase  $\alpha$  où l'atome Ru occupe le site unique  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  dans la structure demi-Heusler (voir le chapitre II).

La procédure utilisée pour déterminer les paramètres structuraux au voisinage de l'équilibre, (paramètre de réseau  $a_0$ , le module de compressibilité, ou Bulk modulus  $B$  et sa première dérivée par rapport à la pression  $B'$ ), consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à l'aide d'une équation d'état semi-empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [10] donnée par l'expression suivante :

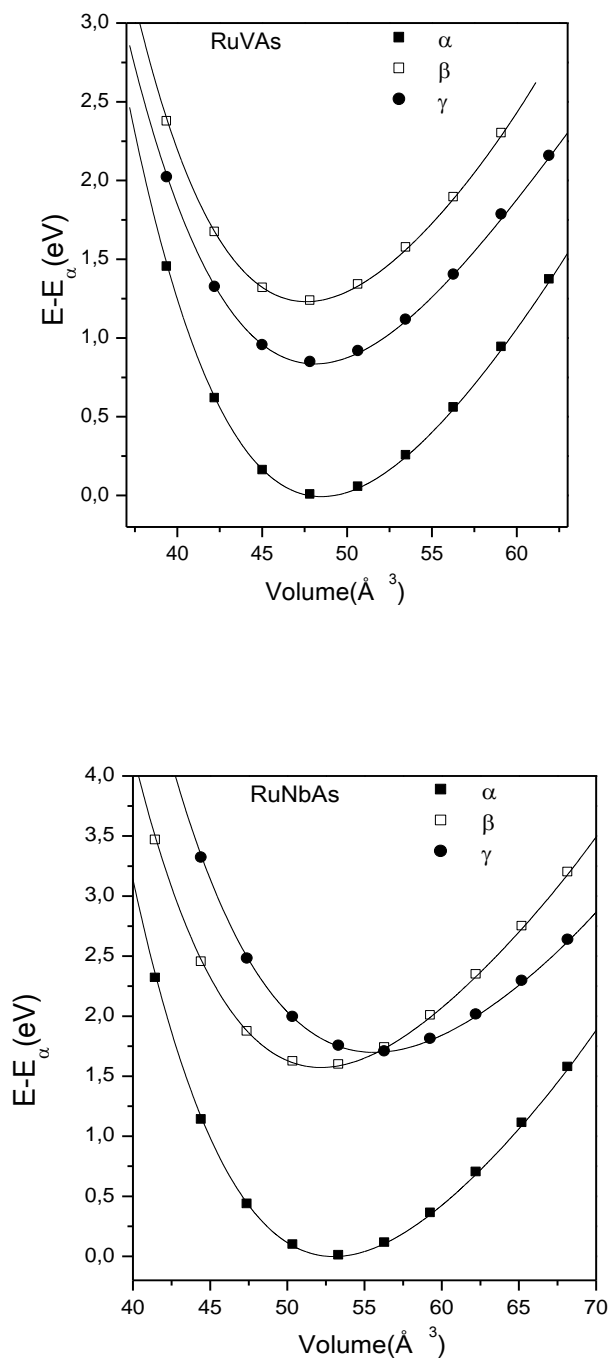
$$E(V) = E(V_0) - \frac{B V_0}{B' - 1} + \frac{B V}{B'} \left[ \frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right] \quad \text{III.1}$$

Où  $V_0$  est le volume de la cellule unitaire à l'équilibre,  $B$  est le module de compressibilité et  $B'$  est sa première dérivée.

$V$  est lié à la pression par l'équation (III.2) et  $B'$  est déterminé à partir de l'équation (III.3) :

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

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{III.3}$$



**Figure III.1 :** Énergie totale en fonction du volume des différentes phases des alliages demi-Heusler RuVAs et RuNbAs.

Nous reportons dans le tableau III.1 un récapitulatif des valeurs calculées du paramètre de maille, du module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression pour les matériaux RuXAs (X = V, et Nb), quantités extraites de l'équation d'état de Murnaghan. Nous reportons aussi l'énergie de l'état fondamental de ces composés qui sera utilisée par la suite pour le calcul de l'énergie de cohésion. Dans ce même tableau une comparaison est faite entre les valeurs théoriques provenant des travaux disponibles dans la littérature. Les paramètres structuraux calculés sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques [11-13].

Alliage		$a_0$ (Å)	B (GPa)	B'	$E_0$ (Ry)
RuVAs	Présent travail	5.783	181.842	4.78	-15484.600
	Autres calculs	5.731 <sup>(a)</sup>	201.718 <sup>(a)</sup>	4.70 <sup>(a)</sup>	
		5.76 <sup>(b)</sup>			
5.80 <sup>(c)</sup>					
RuNbAs	Présent travail	5.967	181.254	4.40	-21226.927

<sup>a)</sup>[11]; <sup>b)</sup>[12]; <sup>c)</sup>[13]

**Tableau III.1 :** Paramètres structuraux des alliages RuVAs et RuNbAs dans la phase  $\alpha$ .

### III.3.2. Stabilités mécanique, thermodynamique et dynamique

Les constantes élastiques fournissent des informations critiques en ce qui concerne la stabilité mécanique d'une structure solide contre une quelconque déformation. De plus, les propriétés physiques telles que la propagation des ondes élastiques en mode normal, la chaleur spécifique, les liaisons chimiques, la dureté et la température de Debye y sont également liées. La déformation est utilisée afin de déterminer les constantes élastiques indépendantes ( $C_{ij}$ ) de telle sorte que le volume total du système reste constant. La symétrie du cristal cubique réduit le nombre total des constantes élastiques indépendantes à 3, c'est-à-dire  $C_{11}$  (module de Young pour la compression longitudinale),  $C_{12}$  (expansion transversale) et  $C_{44}$  (module de cisaillement du cristal). L'analyse de la stabilité mécanique est généralement attribuée à Born [14]. Les critères de stabilité formulés par Born regroupent un ensemble de conditions sur les modules d'élasticité du cristal à pression nulle qui sont :  $C_{11}-C_{12} > 0$ ,  $C_{11} > 0$ ,  $C_{11}+2C_{12} > 0$  et  $C_{44} > 0$ .

Les constantes élastiques calculées  $C_{ij}$  pour les alliages RuVAs et RuNbAs en phase  $\alpha$  sont résumées dans le tableau III.2. Les valeurs trouvées satisfont aux critères de stabilité mentionnés ci-dessus, ce qui nous permet de dire que les matériaux étudiés sont stables mécaniquement. Nos valeurs obtenues à l'aide de la méthode de Thomas Charpin intégrée dans le code Wien2k [2] diffèrent légèrement de celles trouvées par Chibani et al. [11] qui ont utilisé la méthode IRelast [15].

Alliage		$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)
RuVAs	Présent travail	242.553	164.752	123.127
	Autre calcul	256.273 <sup>(a)</sup>	175.828 <sup>(a)</sup>	69.886 <sup>(a)</sup>
RuNbAs	Présent travail	250.951	158.761	96.734

<sup>a)</sup> [11]

**Tableau III.2 :** Paramètres mécaniques calculés des alliages RuVAs et RuNbAs en phase  $\alpha$ .

La stabilité thermodynamique est prédite par le calcul de l'énergie de cohésion donnée par la relation III.4 ci-dessous. La valeur négative obtenue de l'énergie de cohésion des matériaux RuVAs et RuNbAs ( $-1.420$  Ry et  $-1.488$  Ry) nous permet de confirmer que ces composés sont thermodynamiquement stables et leur synthèse expérimentale est également possible.

$$E_{cohésion} = E_{RuXAs}^{Total} - (E_{Ru} + E_{As} + E_X) \quad \text{III.4}$$

Où  $E_{RuXAs}^{Total}$  est l'énergie de l'état fondamental des composés RuXAs (données dans le tableau III.1) et  $E_{Ru} = -9063.1423$  Ry,  $E_{As} = -4521.9808$  Ry et  $E_X$  (V =  $-1898.056$  Ry et Nb =  $-7640.915$  Ry) sont l'énergie d'équilibre des atomes individuels Ru, As, V et Nb, respectivement.

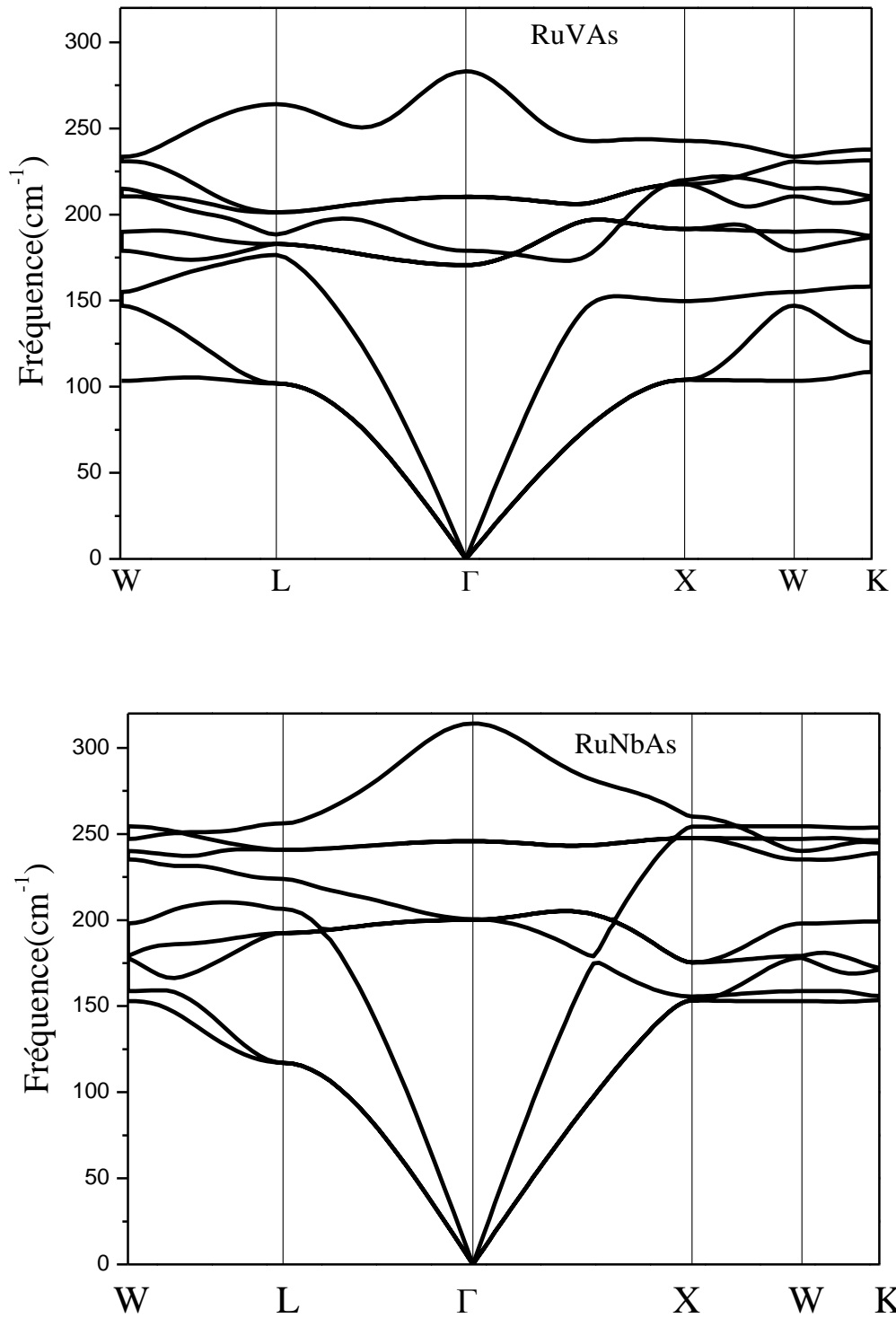
Afin de tester la fragilité ou la ductilité des matériaux RuVAs et RuNbAs, nous avons calculé le rapport de Pugh [16] défini par la valeur de  $B/G$ . Où  $B$  est le module de compressibilité qui définit la dureté du matériau et caractérise la résistance du matériau à la rupture, il est donné par la relation  $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ . Il est lié à la courbure de l'énergie en fonction du volume  $E(V)$  et peut être déduit en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [10]. Le module de cisaillement  $G$

donne la résistance aux déformations plastiques et se traduit par la dérivée de l'énergie par rapport à la déformation appliquée. Selon les approximations de Voigt-Reuss-Hill [17-19], le module de cisaillement  $G$  est exprimé par la relation :

$$G = \frac{\frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} + \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{3(C_{11}-C_{12})+4C_{44}}}{2} \quad \text{III.5}$$

Les valeurs calculées de  $B/G$  des alliages RuVAs et RuNbAs (2.45 et 2.63) sont supérieures à la valeur seuil de 1.75. Les valeurs trouvées nous laissent déduire que ces matériaux sont ductiles et peuvent être utilisés pour des applications thermoélectriques.

Pour évaluer la stabilité dynamique, nous avons effectué un calcul de dispersions des phonons en utilisant le code PWSCF [6]. Les courbes de dispersion des phonons calculées pour la phase  $\alpha$  des alliages RuVAs et RuNbAs sont tracées le long des lignes de haute symétrie et représentés sur la figure III.3. Les trois atomes donnent naissance à neuf branches de phonons, dans lesquelles il existe trois modes acoustiques (un mode acoustique longitudinal et deux modes acoustiques transversaux) et six modes optiques (deux modes optiques longitudinaux et quatre modes optiques transversaux). A pression nulle, nos calculs révèlent que tous les modes phonons pour les alliages RuVAs et RuNbAs en phase  $\alpha$  ont des fréquences positives, confirmant ainsi la stabilité dynamique de ces matériaux.



**Figure III.3** : Dispersions de phonons des alliages RuVAs et RuNbAs dans la phase  $\alpha$ .

### III.3.3. Propriétés électroniques

La cellule primitive, associée à la phase cubique  $\alpha$  pour les paramètres de maille optimisés des composés parents RuXAs, contenant trois atomes (un de chaque espèce) par maille élémentaire, est prise en compte pour effectuer le calcul de la structure de bandes électroniques. Elle est tracée le long des points de haute symétrie élevée  $W - L - \Gamma - X - W - K$  de la partie irréductible de la première zone de Brillouin (comme le montre la figure III.4). Les figures sont complétées par les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles correspondantes. Comme pour le cas de tous les semi-conducteurs, les matériaux étudiés se caractérisent par leur bande interdite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction.

Ces composés sont des semi-conducteurs à gap indirect puisque l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point L et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X. De plus le niveau de Fermi est proche de la bande de valence, ce qui permet de classer ces matériaux comme des semi-conducteurs de type  $p$ . Les valeurs du gap calculées sont faibles et égales à 0.20 et 0.36 eV pour RuVAs et RuNbAs respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs théoriques de 0.19 et 0.36 eV trouvées respectivement par Shi et al. [13] et Guo et al. [20]. L'approximation PBE-GGA utilisée [4] est bien connue pour fournir de bonnes valeurs pour les structures à l'état fondamental, mais elle sous-estime les valeurs des bandes interdites pour les semi-conducteurs et les isolants par rapport aux valeurs expérimentales.

Nous remarquons que près du niveau de Fermi, la DOS de la bande de valence est plus prononcée que celle de la bande de conduction. En d'autres termes, le nombre de trous dans la bande de valence dépasse de loin le nombre d'électrons dans la bande de conduction. Ainsi, un dopage de type  $p$  de ces matériaux peut contenir plus de porteurs que dans le cas d'un dopage de type  $n$ . Comme le montrent les spectres DOS pour l'alliage RuVAs, le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont dominés par la contribution des atomes V. Pour l'alliage RuNbAs, les états inoccupés les plus bas (CBM) sont dominés par les atomes Nb, tandis que les atomes Ru et Nb contribuent également aux états occupés les plus élevés (VBM). Dans les deux composés, les contributions des atomes As autour de VBM et de CBM sont assez faibles.



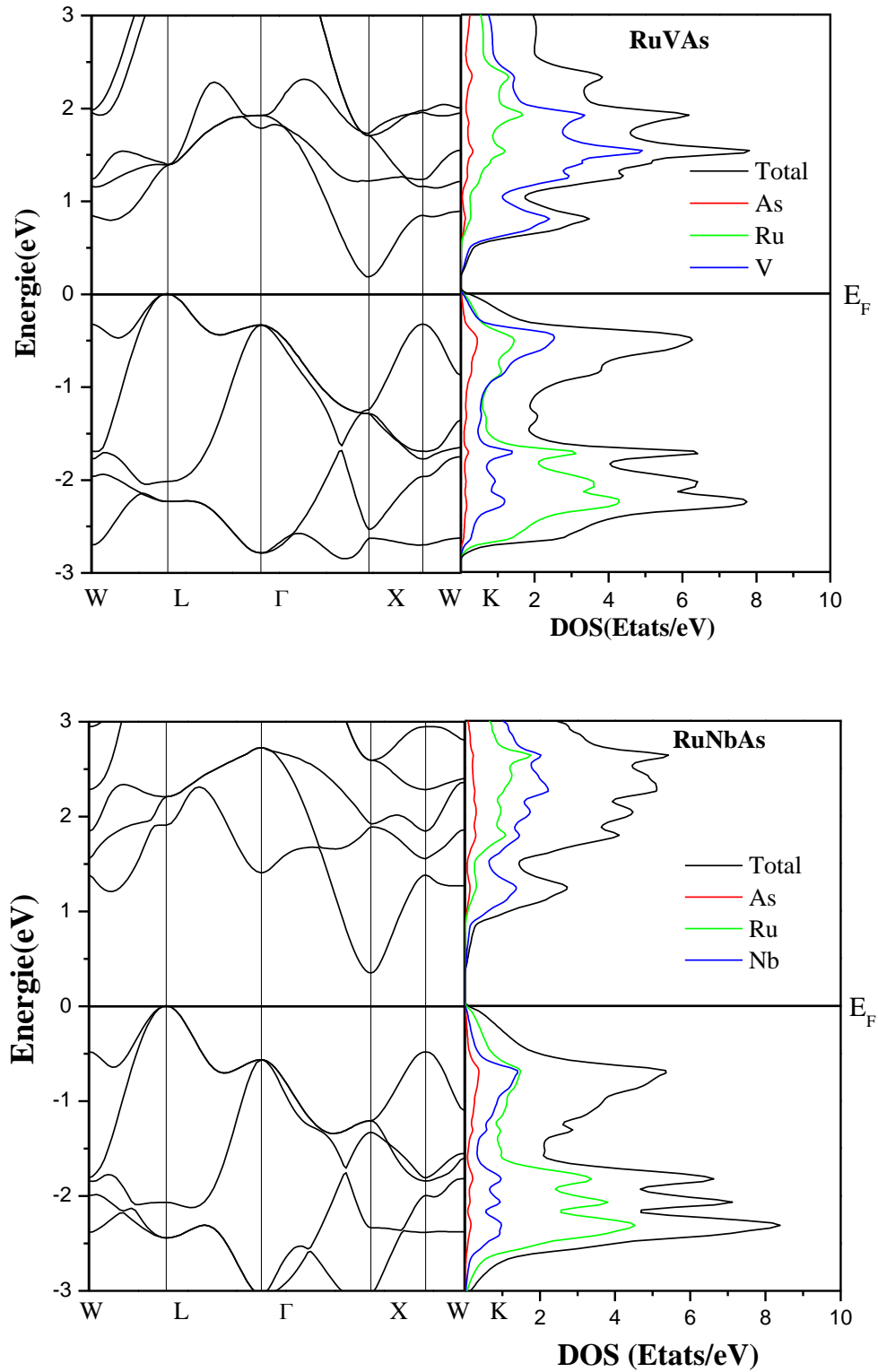


Figure III.4 : Structures des bandes électroniques et densité d'états totale des matériaux RuVAs et RuNbAs.

### III.3.4. Propriétés thermoélectriques

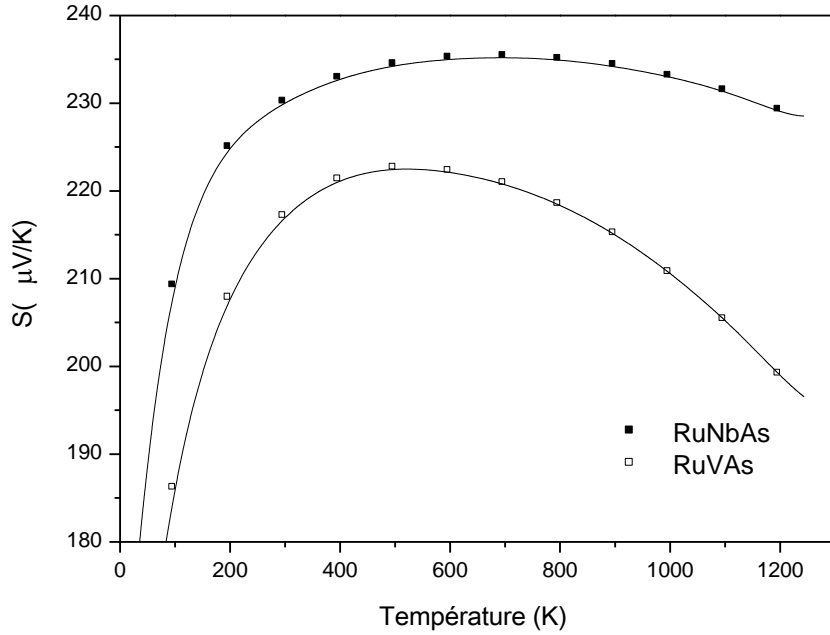
Le coefficient de Seebeck ( $S$ ), la conductivité électrique ( $\sigma$ ), la conductivité thermique électronique ( $\kappa_e$ ) et le facteur de mérite ( $ZT$ ) des alliages RuVAs et RuNbAs sont étudiés en fonction de la température allant jusqu'à 1200 K en utilisant le code BoltzTraP [6] basé sur la théorie de transport de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation constant.

L'amélioration de la valeur du facteur de mérite, donné par l'équation  $ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa_e + \kappa_L}$ , est d'une grande importance technologique. Comme la conductivité électrique et la conductivité thermique apparaissent sous forme de rapport dans l'équation de  $ZT$ , et parce qu'elles sont généralement anticorrélées, la conception d'un matériau optimal pour un  $ZT$  élevé n'est pas triviale.

#### III.3.4.1. Coefficient de Seebeck

Le coefficient de Seebeck  $S$  (appelé aussi pouvoir thermoélectrique) des alliages RuVAs et RuNbAs non dopés est représenté par la figure III.5 pour des températures variant de 100 à 1200 K. Les valeurs positives de  $S$  indiquent que la majorité des porteurs de charge sont des trous, confirmant ainsi la nature type  $p$  de ces matériaux. A température ambiante il est trouvé égal à 217 et 230  $\mu\text{V/K}$  pour les alliages RuVAs et RuNbAs respectivement. Avec l'augmentation de la température,  $S$  atteint les valeurs maximales de 222 et 235  $\mu\text{V/K}$  à 500 et 700 K pour les RuVAs et RuNbAs respectivement, puis diminue au-delà de ces températures en raison de l'excitation thermique des porteurs minoritaires.

En utilisant la formule de Goldsmid et Sharp,  $S_{\text{max}} = E_g/2eT_{\text{max}}$ , (voir chapitre 2), le coefficient de Seebeck  $S$  peut être utilisé pour estimer le gap de bandes  $E_g$  [21]. Les valeurs de la bande interdite trouvées dans ce cas sont de 0.23 et 0.33 eV pour les alliages RuVAs et RuNbAs respectivement. Ces valeurs sont très proches de 0.20 et 0.36 eV trouvées par les calculs de structure de bandes.



**Figure III.5** : Coefficient de Seebeck des alliages RuVAs et RuNbAs en fonction de la température.

### III.3.4.2. Temps de relaxation des porteurs de charge

Le code BoltzTraP exprime les valeurs de la conductivité électrique et de la conductivité thermique électronique sous la forme du rapport  $\sigma/\tau$  et  $\kappa_e/\tau$ , où  $\tau$  est le temps de relaxation qui est fonction de la température. Dans le cas de cette étude, le temps de relaxation est estimé à l'aide de la théorie du potentiel de déformation (DP) proposée par Bardeen et Shockley [22] :

$$\tau = \frac{(8\pi)^{1/2} \hbar^4 C_{ii}}{3(m^* k_B T)^{3/2} E_d^2} \quad \text{III.6}$$

Où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $E_d$  est la constante de DP,  $C_{ii}$  est la constante élastique et  $m^*$  est la masse effective de bande.

Le calcul du potentiel de déformation  $E_d$  pour les trous et les électrons est basé respectivement sur le changement d'énergie au bord,  $E_{bord}$ , du maximum de la bande de valence (VBM) et du

minimum de la bande de conduction (CBM) causé par la déformation (contrainte) uniaxiale,  $\frac{\Delta a}{a_0}$ , définie par :

$$E_d = \frac{\partial E_{bord}}{\partial \left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)} \quad \text{III.7}$$

Où  $a_0$  est le paramètre de réseau à l'équilibre et  $\Delta a = a - a_0$  représente la distorsion du réseau.

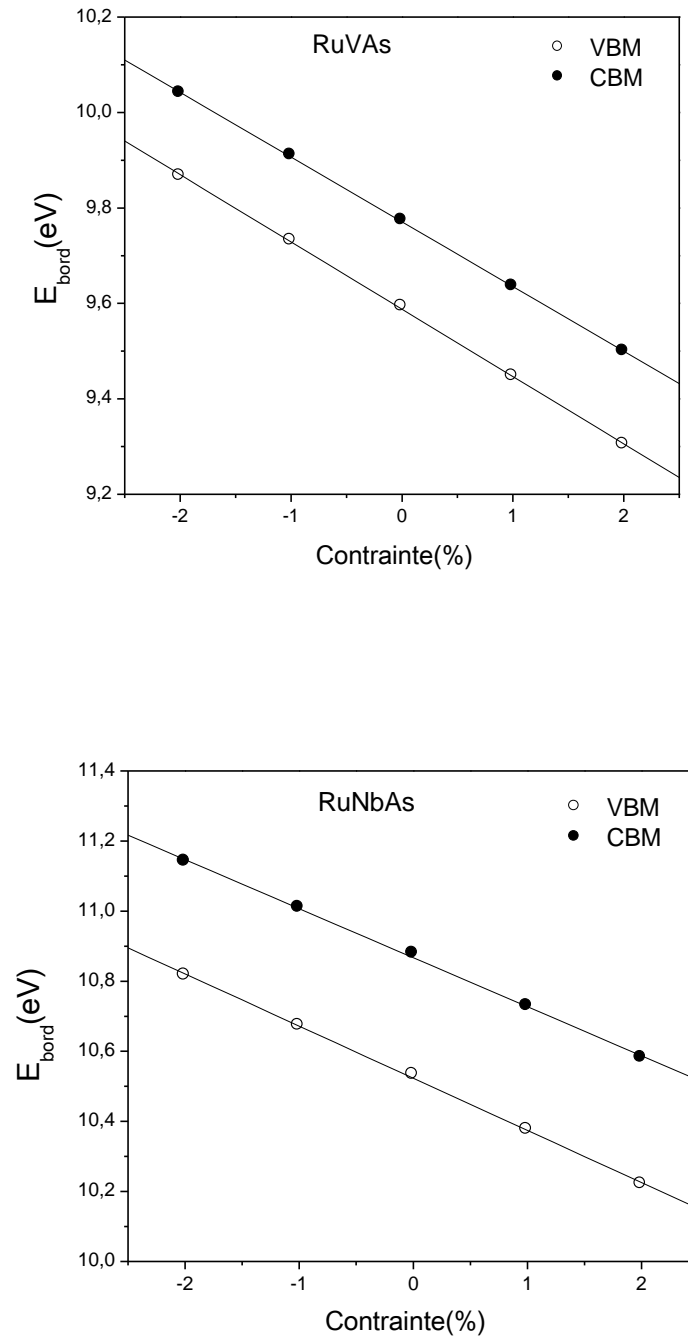
Les valeurs des énergies des bords de bandes CBM et VBM en fonction de la déformation uniaxiale allant de -2 % à 2 % sont présentés sur la figure III.6. L'énergie  $E_{bord}$  de VBM et de CBM varie linéairement avec la déformation uniaxiale appliquée. La pente de ces courbes représente  $E_d$ . Pour l'alliage RuVAs, le potentiel de déformation calculé  $E_d$  pour les électrons et les trous est égale à 13.56 eV et 14.09 eV, respectivement. Dans le cas du matériau RuNbAs ils sont de 13.98 eV et 14.88 eV pour les électrons et les trous respectivement, ces valeurs sont en bon accord avec les calculs théoriques (15.9 et 14.5 eV) de la référence [20].

Les constantes élastiques  $C_{ii}$  sont calculées en ajustant la courbe de l'énergie totale de déformation uniaxiale au polynôme quadratique comme le montre la figure III.7 :

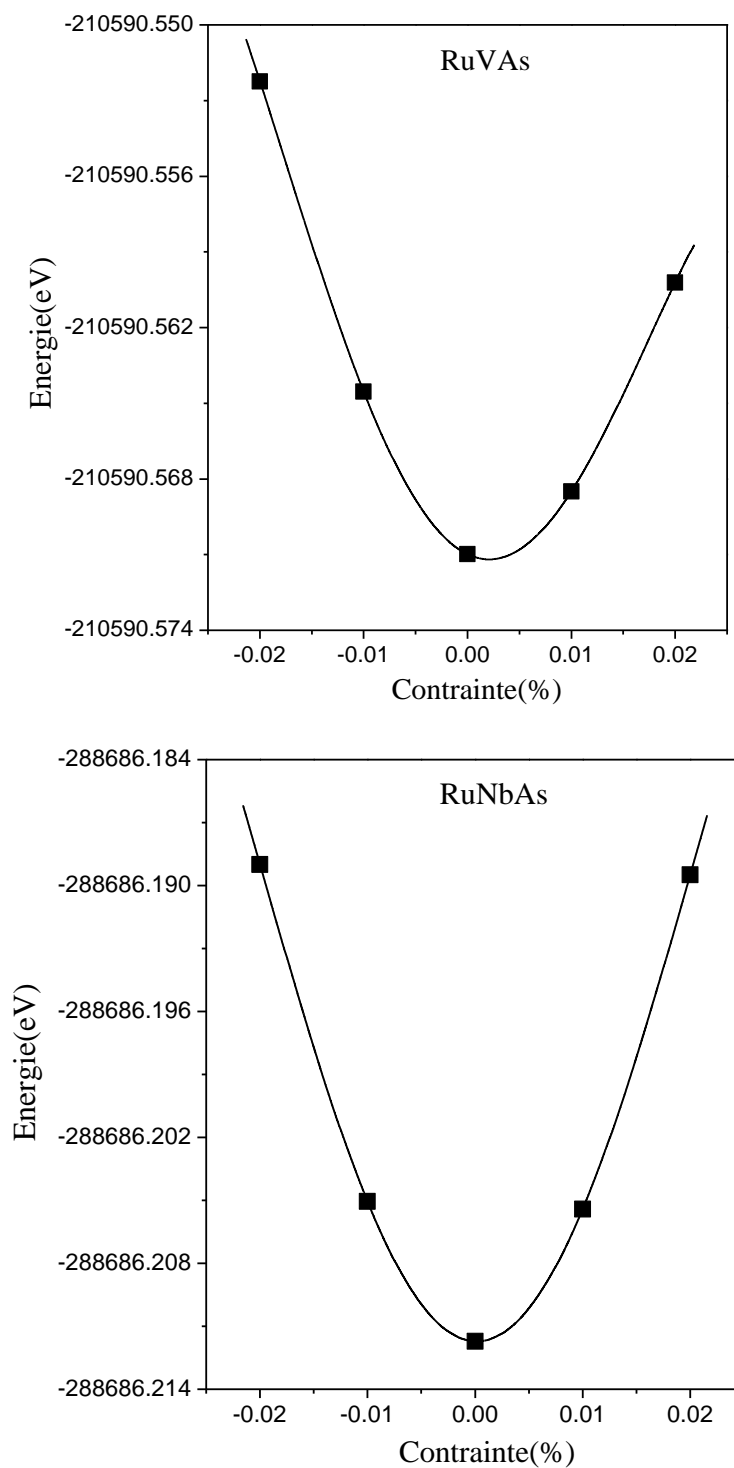
$$C_{ii} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)^2} \quad \text{III.8}$$

Où  $V_0$  est le volume d'équilibre et  $E$  est l'énergie totale du système.

La constante élastique  $C_{ii}$  calculée pour les alliages RuVAs et RuNbAs est de 1,55 et 2,07 eV/Å<sup>3</sup> respectivement.



**Figure III.6 :** Le bord d'énergie de bandes en fonction de la déformation uniaxiale  $\frac{\Delta a}{a_0}$  des alliages RuVAs et RuNbAs.



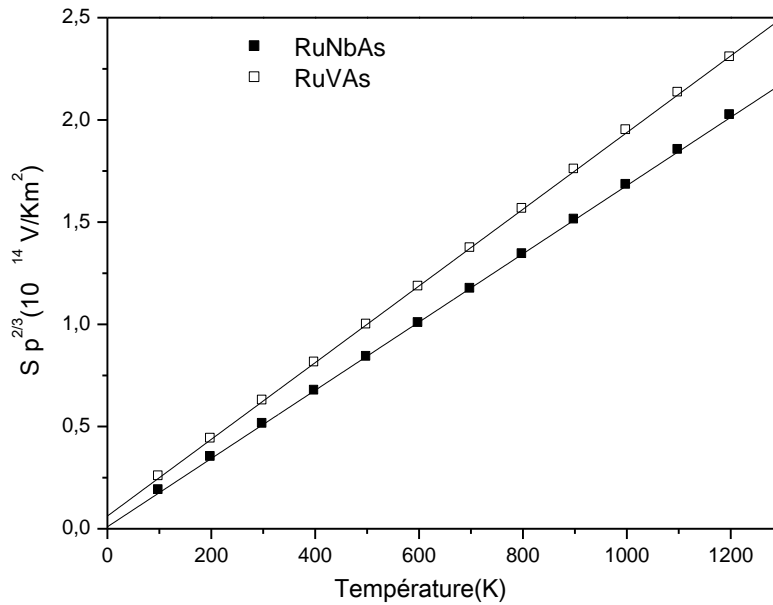
**Figure III.7:** L'énergie totale en fonction de la déformation uniaxiale  $\frac{\Delta a}{a_0}$  des alliages RuVAs et RuNbAs.

Dans le cas des métaux simples ou des semi-conducteurs dégénérés avec des bandes paraboliques, la relation entre le coefficient de Seebeck et la masse effective est exprimée par [1] :

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3eh^2} m_d^* \left( \frac{\pi}{3p} \right)^{2/3} \quad \text{III.9}$$

Où : S est le coefficient de Seebeck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $e$  est la charge du porteur,  $h$  est la constante de Planck,  $m_d^*$  est la masse effective de densité d'états DOS et  $p$  est la concentration de porteurs (trous).

La courbe  $S.p^{2/3}$  en fonction de la température, illustrée par la figure III.8, présente une bonne linéarité ( $1,87 \cdot 10^{11}$  et  $1,69 \cdot 10^{11} \text{ V/m}^2\text{K}^2$ ) pour les alliages RuVAs et RuNbAs respectivement, ce qui permet d'estimer  $m_d^*$  de ces composés.



**Figure III.8 :**  $S.p^{2/3}$  en fonction de la température des alliages RuVAs et RuNbAs.

La masse effective de densité d'états  $m_d^*$  est calculée à l'aide de la formule suivante (voir chapitre II) :

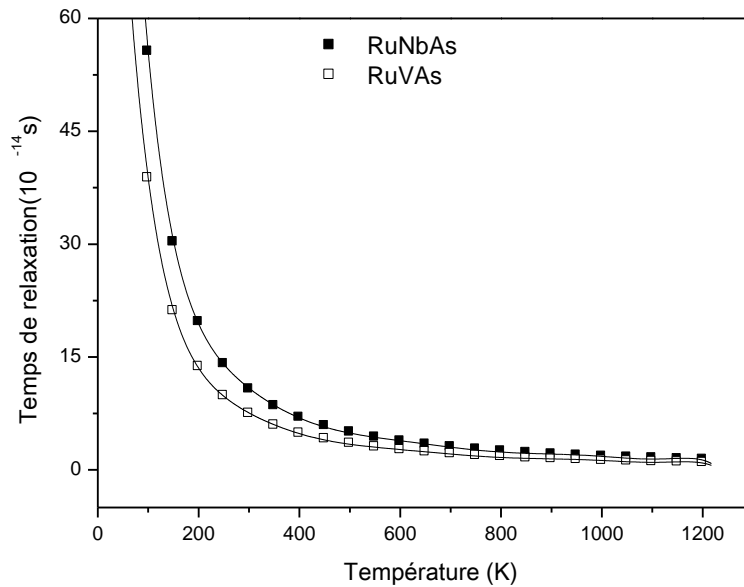
$$m_d^* = (N_V)^{2/3} m^* \quad \text{III.10}$$

Où  $N_V$  est la dégénérescence de bandes.

La figure des structures de bandes (voir figure III.4) deux composés parents présentent des tendances similaires en termes de dégénérescence des bandes. Par exemple, le maximum de la bande de valence au point  $L$  ( $N_K=4$ ) a une dégénérescence orbitale double ( $N_o=2$ ) conduisant à une dégénérescence totale de bande  $N_V^{VBM} = 8$ , tandis que le minimum de la bande de conduction a une seule vallée au point  $X$  ( $N_K=3$ ) conduisant à une dégénérescence totale de bande  $N_V^{CBM} = 3$ .

Les alliages RuVAs et RuNbAs sont de type p, les valeurs calculées de  $m_d^*$  et de  $m^*$ , tirées respectivement à partir des courbes de la figure III.8 et de l'équation III.10, ont été trouvées égales à  $2,80 m_o$  et  $0,70 m_o$  pour l'alliage RuVAs ( $m_o$  est la masse d'électron). Dans le cas de l'alliage RuNbAs, ils sont de  $2.49 m_o$  et  $0.62 m_o$  et sont en bon accord avec les valeurs obtenues ( $2,98 m_o$  et  $0,65 m_o$ ) à partir d'autres calculs [20].

En utilisant l'équation III.6 proposée par Bardeen et Shockley mentionnée ci-dessus et en remplaçant les différentes constantes par leurs valeurs calculées, nous représentons sur la figure III.9 la variation du temps de relaxation  $\tau$  en fonction de la température. Nous constatons que la valeur du temps de relaxation diminue avec l'augmentation de la température, à 300 K, il est égal à 74.5 et 106.9 fs pour RuVAs et RuNbAs respectivement.



**Figure III.9:** Temps de relaxation en fonction de la température des alliages RuVAs et RuNbAs.



### III.3.4.3. Conductivité électrique et conductivité thermique électronique

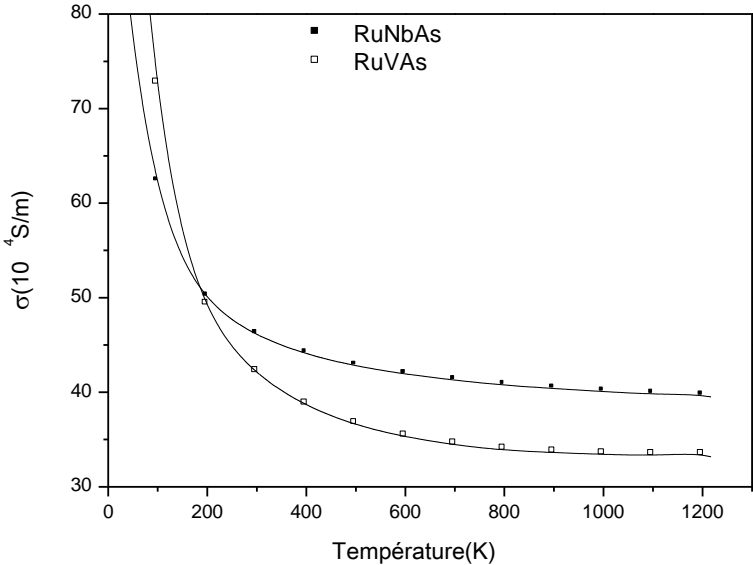
La figure III.10 illustre la dépendance de la conductivité électrique  $\sigma$  à la température pour les alliages RuVAs et RuNbAs. L'ordre de grandeur de nos valeurs calculées est comparable à celui des autres matériaux demi-Heusler, tels que NbFeSb, VCoGe et XRuSb [20, 23].

A température ambiante, la valeur calculée est de  $4.21 \cdot 10^5$  et  $4.61 \cdot 10^5$  S/m pour les alliages RuVAs et RuNbAs, respectivement. La conductivité électrique dépend du nombre de porteurs de charge et de leur mobilité.  $\sigma$  diminue avec l'augmentation de la température en raison de la diminution de la mobilité des porteurs de charge qui est liée à leur diffusion, tandis que le nombre de porteurs majoritaires augmente légèrement avec l'augmentation de la température sans affecter la diminution de la conductivité électrique. La dérivée énergétique de  $\sigma$  est liée au coefficient de Seebeck  $S$  par la formule de Cutler et Mott [24], qui est une autre forme de l'équation (III.9) :

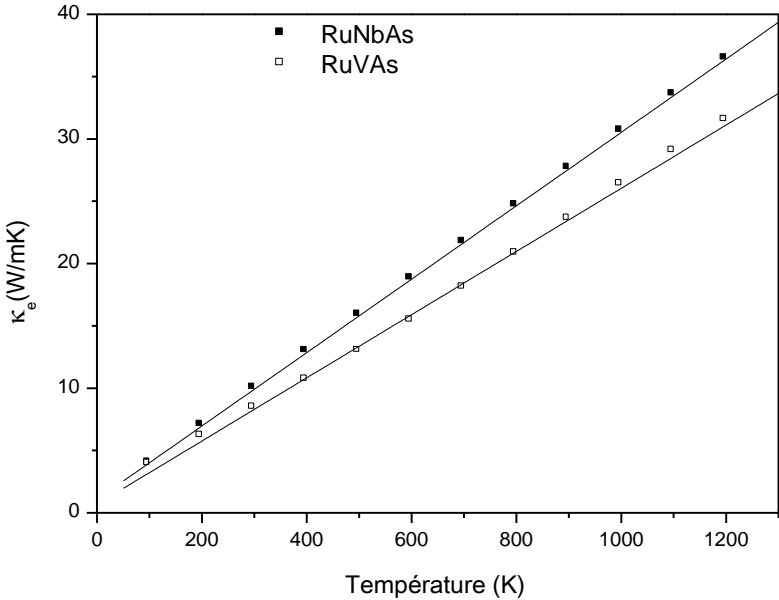
$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \left( \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right)_{E=E_F} \quad \text{III.11}$$

$\sigma$  est proportionnel à la densité d'états  $N(E)$  ( $\sigma \propto \{N(E)\}$ ). Par conséquent, une forte variation de  $\frac{d \ln \sigma}{dE} \approx \frac{d \ln N}{dE}$  près de  $E_F$  augmente la valeur de  $S$ . En d'autres termes,  $S$  peut être amélioré en augmentant la dépendance énergétique de la mobilité  $\mu(E)$  (par un mécanisme de diffusion) ou en augmentant la dépendance énergétique des porteurs de charge (en augmentant la densité d'états).

La conductivité thermique ( $k$ ) est définie comme la somme des contributions électronique ( $\kappa_e$ ) et de réseaux ( $\kappa_L$ ). On rappelle que le code BoltzTraP ne calcule que la contribution électronique. La dépendance de la conductivité thermique électronique à la température pour les matériaux étudiés est illustrée sur la figure III.11. A 300 K, la conductivité  $\kappa_e$  égal à 8,34 et 9,95 W/mK pour les alliages RuVAs et RuNbAs respectivement. Elle augmente linéairement avec la température en raison de l'augmentation du nombre de porteurs de charge.



**Figure III.10 :** Conductivité électrique en fonction de la température des alliages RuVAs et RuNbAs.



**Figure III.11:** Conductivité thermique électronique en fonction de la température des alliages RuVAs et RuNbAs.

### III.3.4.4. Conductivité thermique du réseau

Afin de prédire la conductivité thermique totale, nous calculons la conductivité thermique du réseau  $\kappa_L$  en utilisant l'équation de Slack [25] donnée par :

$$\kappa_L = A \frac{\bar{M} \theta_D \delta^3}{\gamma^2 T n^{2/3}} \quad \text{III.12}$$

Où  $\bar{M}$  est la masse atomique moyenne,  $\delta^3$  est le volume par atome,  $n$  est le nombre d'atomes dans la cellule unitaire,  $\gamma$  est le paramètre de Grüneisen et  $\theta_D$  est la température de Debye donnée par l'équation (III.13) proposée par Anderson [26] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3n}{4\pi} \frac{\rho N_A}{M} \right)^{1/3} \left( \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right] \right)^{-1/3} \quad \text{III.13}$$

$h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  est le nombre d'atomes par unité formulaire,  $N$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho$  est la densité et  $M$  est la masse atomique de la cellule unitaire.  $v_l$  et  $v_t$  sont respectivement les vitesses longitudinale et transversale du son, reliées à la densité volumique  $\rho$  et aux modules de cisaillement  $G$  et de compressibilité  $B$  (définis plus haut) par les équations suivantes [26] :

$$\rho v_t^2 = G \quad \text{III.14}$$

$$\rho v_l^2 = B + \frac{4}{3} G \quad \text{III.15}$$

La densité volumique  $\rho$  et les valeurs des vitesses  $v_l$  et  $v_t$  obtenues pour RuVAs (RuNbAs) sont égales à 7,79 g/cm<sup>3</sup>, 6145,91 et 3158,13 m/s (8,40 g/cm<sup>3</sup>, 5825,18 et 2923,21 m/s). En introduisant ces valeurs dans l'équation (III.13) nous obtenons des valeurs élevées de la température de Debye, égales à 416,83 et 374,52 K pour RuVAs et RuNbAs respectivement. Par conséquent, des valeurs élevées de la conductivité thermique du réseau  $\kappa_L$  sont attendues.

Le paramètre de Grüneisen  $\gamma$  est donné par l'expression suivante [27] :

$$\gamma = \frac{9 - 12(v_t/v_l)^2}{2 + 4(v_t/v_l)^2} \quad \text{III.16}$$

Et  $A$  est une constante donnée par Julian [28] :

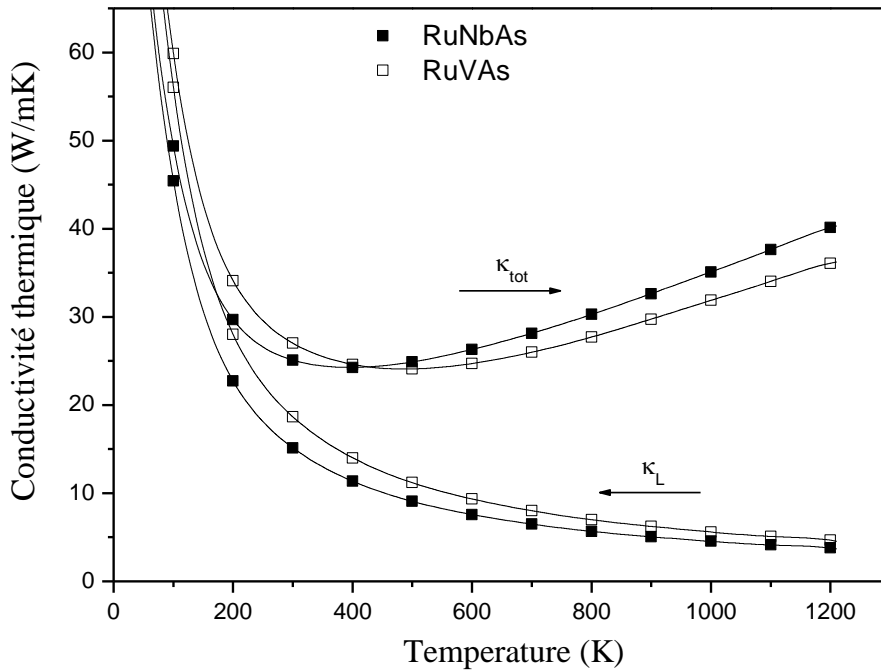
$$A = \frac{2.43 \cdot 10^{-8}}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}} \quad \text{III.17}$$

Comme le montre la figure III.12, la conductivité thermique de réseau  $\kappa_L$  à la température ambiante est de 19,0 et 15,2 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> pour RuVAs et RuNbAs respectivement et diminue

rapidement avec l'augmentation de la température. Pour l'alliage RuVAs, la valeur trouvée ( $19,0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) diffère légèrement de  $21,37$  et  $23,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  obtenue à  $300 \text{ K}$  en utilisant respectivement la méthode AGL (Pour Automatic Gibbs Library) et le paramétrage ab-initio complet du phonon anharmonique [29, 30]. Les valeurs de  $\kappa_L$  à hautes températures se rapprochent de la valeur limite de  $1,08$  et  $0,95 \text{ W/m K}$  pour RuVAs et RuNbAs respectivement en utilisant le modèle de Cahill [31] :

$$\kappa_{min} = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{6} \right)^{\frac{1}{3}} k_B V^{-\frac{2}{3}} (2v_t + v_l) \quad \text{III.18}$$

Où  $V$  est le volume moyen par atome,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $v_t$  et  $v_l$  sont respectivement les vitesses transversale et longitudinale. La conductivité thermique totale ( $\kappa_{tot}$ ) dépendante de la température diminue jusqu'à un minimum pour les alliages RuVAs et RuNbAs, puis augmente en raison de l'effet bipolaire (la présence d'électrons et de trous).

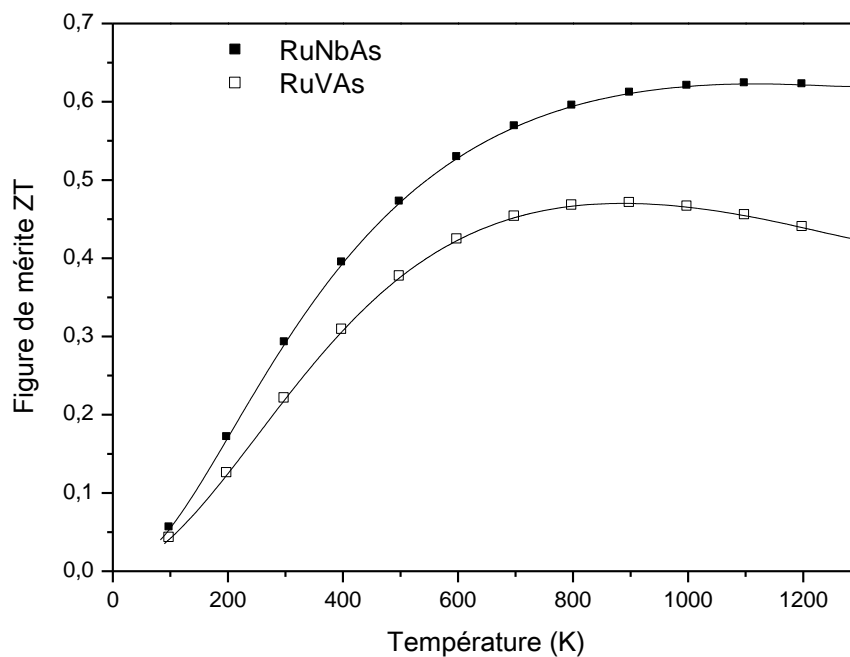


**Figure III.12:** Conductivité thermique de réseau et conductivité thermique totale ( $\kappa_L$  et  $\kappa_{tot}$ ) en fonction de la température des alliages RuVAs et RuNbAs.

### III.3.4.5. Figure de mérite ZT

Enfin, nous sommes en mesure d'évaluer la performance thermoélectrique des matériaux RuVAs et RuNbAs en calculant le facteur de mérite ZT. Comme le montre la figure III.13 les valeurs de ZT obtenues pour l'alliage RuNbAs sont plus grandes que celles de RuVAs.

Le ZT du matériau RuNbAs a une valeur maximale de 0,62 à 1000 K. A des températures élevées, les matériaux demi-Heusler présentent souvent de bonnes performances thermoélectriques [32]. Le ZT du matériau RuVAs augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 0,47 à 900 K, puis diminue progressivement. A température ambiante, la valeur de ZT reste faible, elle est de 0,22 et 0,30 pour les alliages RuVAs et RuNbAs, respectivement. Pour améliorer la valeur de ZT du matériau RuNbAs, un dopage de type  $p$  est nécessaire. Dans ce point de vue, Z. Feng et al. [32] ont montré que ZT atteint la valeur de 0,9 à 1000 K pour un dopage de  $17,75 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .



**Figure III.13 :** Figure de mérite ZT des alliages RuVAs et RuNbAs en fonction de la température.

### III.4. Matériaux demi-Heusler KBiX (X=Ba et Sr)

#### III.4.1. Optimisation structurale

Nous déterminons en premier lieu les propriétés structurales en optimisant l'énergie totale des composés demi-Heusler KBiBa et KBiSr. Cette optimisation nous permet de prédire la phase la plus stable de ces composés. Nous avons effectué des calculs incluant le couplage spin-orbite (SOC) pour les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  où Y, X ou Z occupent respectivement le site unique ( $1/4$ ,  $1/4$ ,  $1/4$ ).

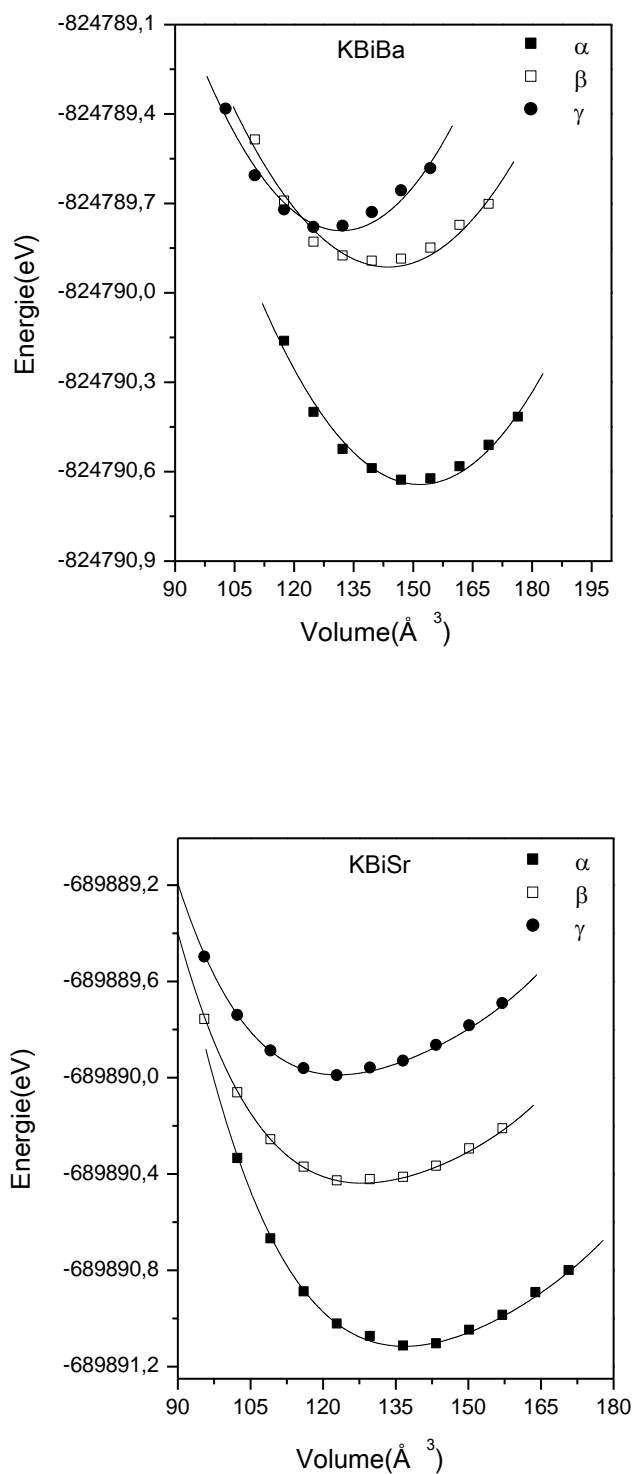
Un calcul self-consistant de l'énergie totale  $E(V)$  est effectué pour les différentes valeurs du volume de la maille élémentaire. Les courbes  $E(V)$  des trois phases pour les composés KBiBa et KBiSr sont présentées dans la figure III.14. Nous constatons que la phase  $\alpha$  est la structure de l'état fondamental des matériaux KBiBa et KBiSr où le site unique est occupé par l'atome Bi.

Les paramètres structuraux correspondants sont obtenus en ajustant les courbes d'énergie totale à l'aide de l'équation de Murnaghan [10]. Les valeurs calculées du paramètre de maille  $a_0$ , du module de compressibilité  $B$  et de sa première dérivée par rapport à la pression  $B'$  sont résumées dans le tableau III.3. Nous constatons un accord favorable avec les calculs théoriques récents de Han et al. [33].

Alliage		$a_0$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	Gap (eV)
<b>KBiBa</b>	SOC	8.40	16.06	3.83	0.30
	SOC+mBJ				0.88
	Autre calcul	8.45 <sup>a</sup>			0.75 <sup>a</sup> 0.70 <sup>b</sup>
<b>KBiSr</b>	SOC	8.18	17.12	4.03	
	SOC+mBJ				0.95
	Autre calcul				0.49 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>[33], <sup>b</sup>[20]

**Tableau III.3** : Paramètres structuraux des alliages KBiBa et KBiSr dans la phase  $\alpha$ .



**Figure III.14** : Energie totale en fonction du volume des différentes phases des alliages demi-Heusler KBiBa et KBiSr.

### III.4.2. Stabilité : mécanique, thermodynamique et dynamique

Les constantes élastiques  $C_{ij}$  calculées en utilisant la méthode IRelast [15] ainsi que leurs paramètres mécaniques dérivés  $B$ ,  $G$ ,  $\theta_D$ ,  $\rho$ ,  $v_l$ ,  $v_t$  et (en utilisant les équations III.5, III.13, III.14 et III.15) des alliages KBiBa et KBiSr en phase  $\alpha$  sont résumés dans le tableau. Les constantes élastiques de ces composés obéissent aux conditions de stabilité mécanique de Born [14] cités dans la première partie de cette étude, confirmant ainsi la stabilité mécanique de ces matériaux dans la phase  $\alpha$ . Des valeurs relativement faibles des températures de Debye sont trouvées pour les deux composés, on s'attend donc à de faibles valeurs des conductivités thermiques du réseau ( $\kappa_L$ ).

Le rapport de Pugh [16],  $B/G$ , des alliages KBiBa et KBiSr (2.05 et 1.91) dépassent la valeur seuil de 1.75, indiquant que ces composés sont de nature ductile, favorisant ainsi leur utilisation dans des applications thermoélectriques.

Alliage	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$B$ (GPa)	$G$ (GPa)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$v_l$ (m/s)	$v_t$ (m/s)	$\theta_D$ (K)
<b>KBiBa</b>	30.78	10.41	7.35	17.20	8.38	4.31	2565.11	1394.13	126.15
<b>KBiSr</b>	32.50	10.61	8.38	17.91	9.33	4.06	2732.52	1515.02	140.52

**Tableau III.4 :** Paramètres mécaniques calculés des alliages KBiBa et KBiSr dans la phase  $\alpha$ .

Afin de prédire la stabilité thermodynamique de ces composés, nous calculons leurs énergies de cohésion en utilisant l'équation III.4 de la première partie de cette étude.

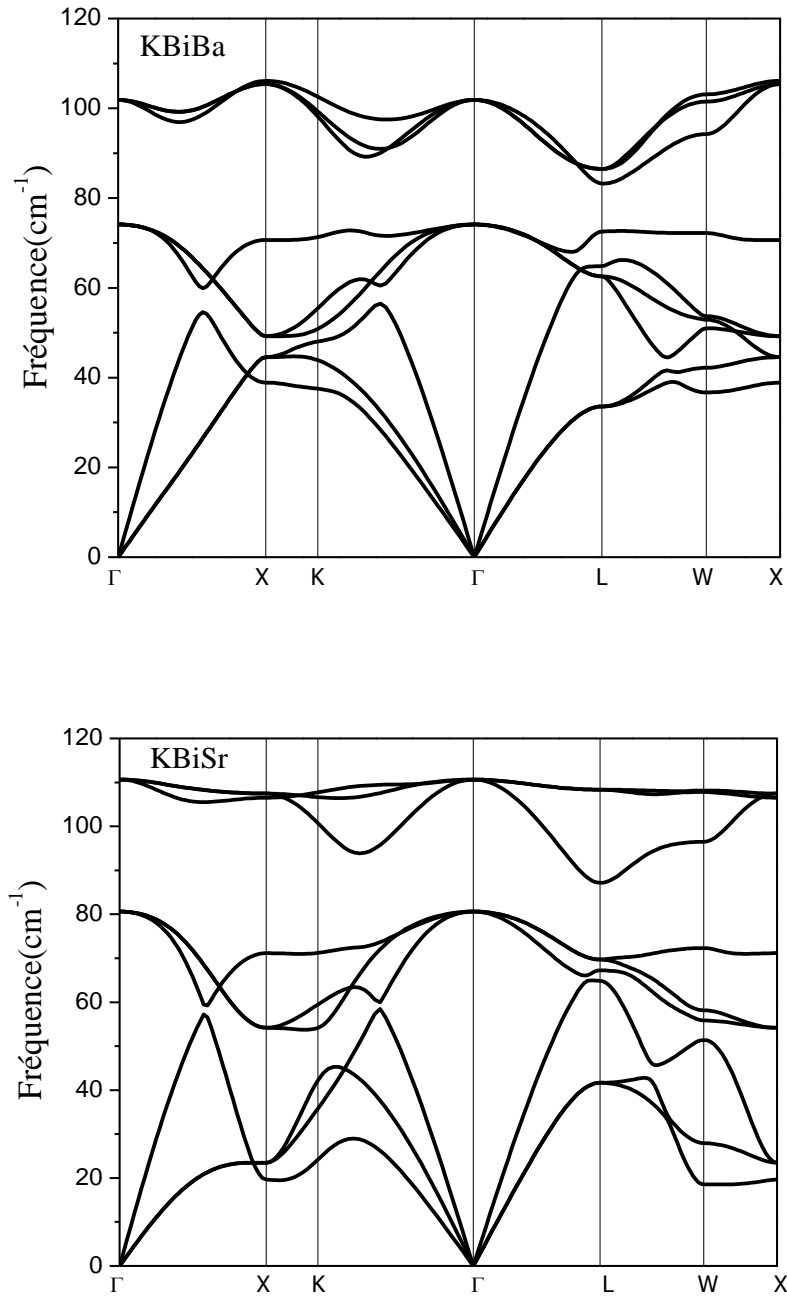
Où l'énergie de l'état fondamental,  $E_{KBiX}$ , des composés KBiBa et KBiSr et l'énergie d'équilibre à l'état solide des atomes K, Bi, Ba et Sr, ( $E_K$ ,  $E_{Bi}$ ,  $E_{Ba}$  et  $E_{Sr}$ ) ont été trouvées égales respectivement à -60646.374 Ry, -50727.291 Ry, -1204.191 Ry, -43163.071 Ry, -16278.653Ry et -6359.595 Ry.

Suite aux valeurs négatives des énergies de cohésion des matériaux KBiBa et KBiSr (-0.458 et -0.433 Ry), on peut conclure que ces composés sont thermodynamiquement stables et leur synthèse expérimentale est également possible.

La stabilité dynamique est établie par les courbes de dispersion des fréquences des phonons le long des points de haute symétrie. Les courbes de dispersion de KBiBa et KBiSr dans la phase  $\alpha$  sont représentées par la figure III.15. Les trois atomes par cellule unitaire donnent lieu à neuf



modes de vibration, dont trois sont acoustiques (région des basses fréquences) et six sont optiques (région des hautes fréquences). Toutes les branches sont dépourvues de valeurs négatives des fréquences, confirmant la stabilité dynamique des deux composés.

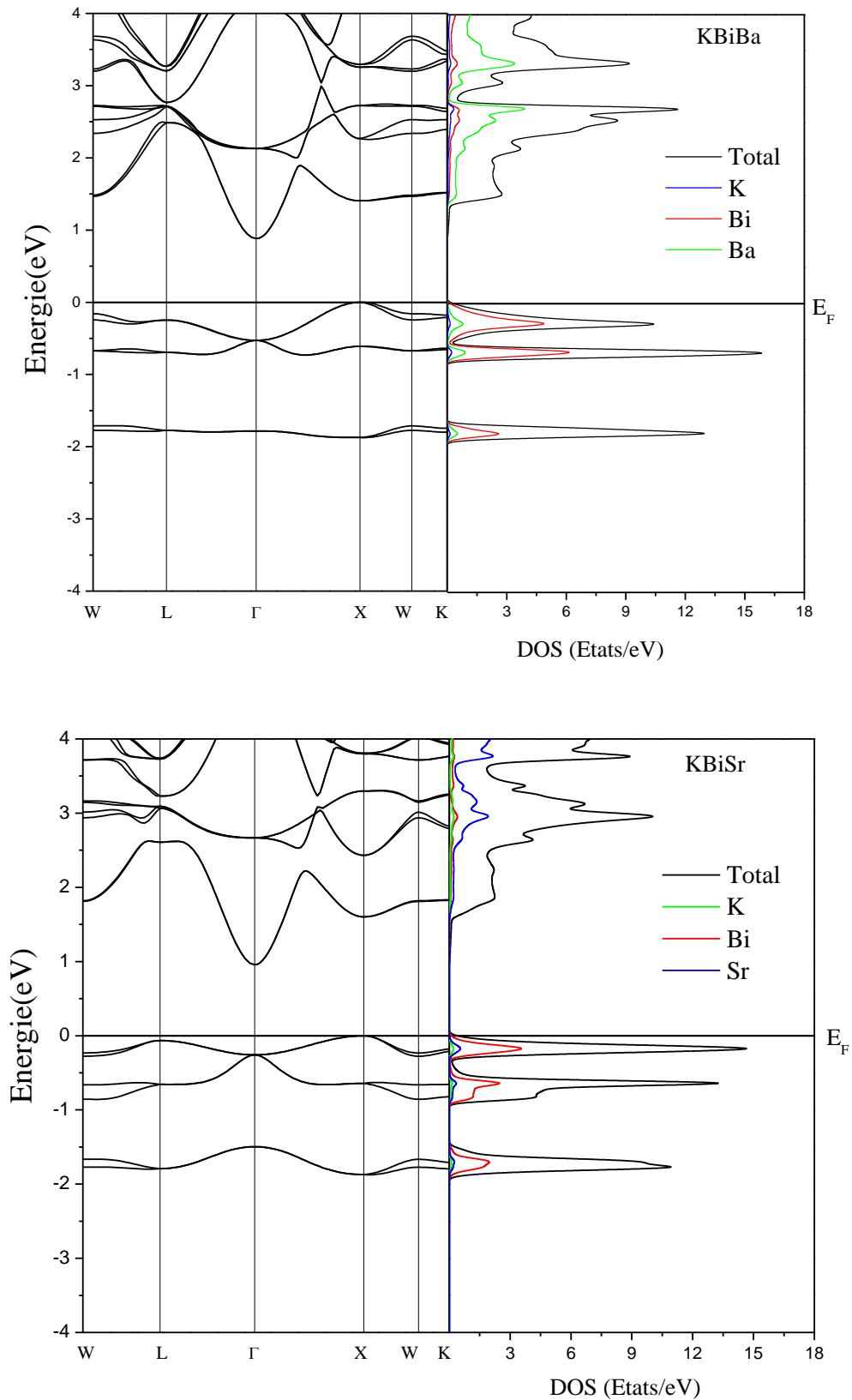


**Figure III.15** : Dispersions de phonons calculées pour la phase  $\alpha$  des alliages KBiBa et KBiSr.

### III.4.3. Propriétés électroniques

La figure III.16 représente les structures de bandes électroniques des matériaux KBiBa et KBiSr calculées par l'approximation SOC+TB-mBJ selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la phase cubique  $\alpha$  pour les paramètres de maille optimisés. Les figures sont complétées par les densités d'états (DOS) totales et partielles correspondantes. Ces composés sont des semi-conducteurs à gap indirect puisque l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point X et l'énergie minimale de la bande de conduction au point  $\Gamma$ . Ces matériaux sont des semi-conducteurs de type  $p$  puisque le niveau de Fermi est proche de la bande de valence.

La bande de valence maximale présente des bandes plates et dispersives avec un gap de 0.88 et 0.95 eV pour le KBiBa et le KBiSr, respectivement. En ce qui concerne les largeurs de bande, le plus grand gap est obtenu dans le cas du calcul SOC+TB-mBJ (voir tableau III.3). Il est nécessaire de noter que les valeurs calculées du gap sont différentes de celles trouvées par Guo et al. (0.70 et 0.49 eV) [20], où Ba et Sr occupent le site unique, contrairement à notre cas où Bi est situé dans ce site. D'autre part, en utilisant une fonctionnelle hybride et sans considérer l'approximation mBJ, Han et al. [33] ont trouvé une valeur de bande interdite égale à 0.75 pour le composé KBiBa. Comme le montrent les figures du DOS, le maximum de la bande de valence (VBM) est dominé par la contribution des atomes Bi alors que le minimum de la bande de conduction (CBM) est dominé par la contribution des atomes Ba et Sr pour les alliages KBiBa et KBiSr respectivement. Les états les plus bas (CBM) inoccupés sont dominés par les atomes Ba pour le composé KBiBa et Sr pour KBiSr, tandis que les atomes Bi contribuent aux états occupés les plus élevés (VBM). Dans les deux composés, les contributions des atomes K autour de VBM et de CBM sont faibles.



**Figure III.16 :** Structures de bandes électroniques et densité d'états totale des matériaux KBiBa et KBiSr.

### III.4.4 Propriétés thermoélectriques

Dans cette partie, en se basant sur la théorie de transport de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation constant, nous étudions l'influence du dopage ( $n$  et  $p$ ) sur les propriétés thermoélectriques des composés KBiBa et KBiSr pour différentes températures.

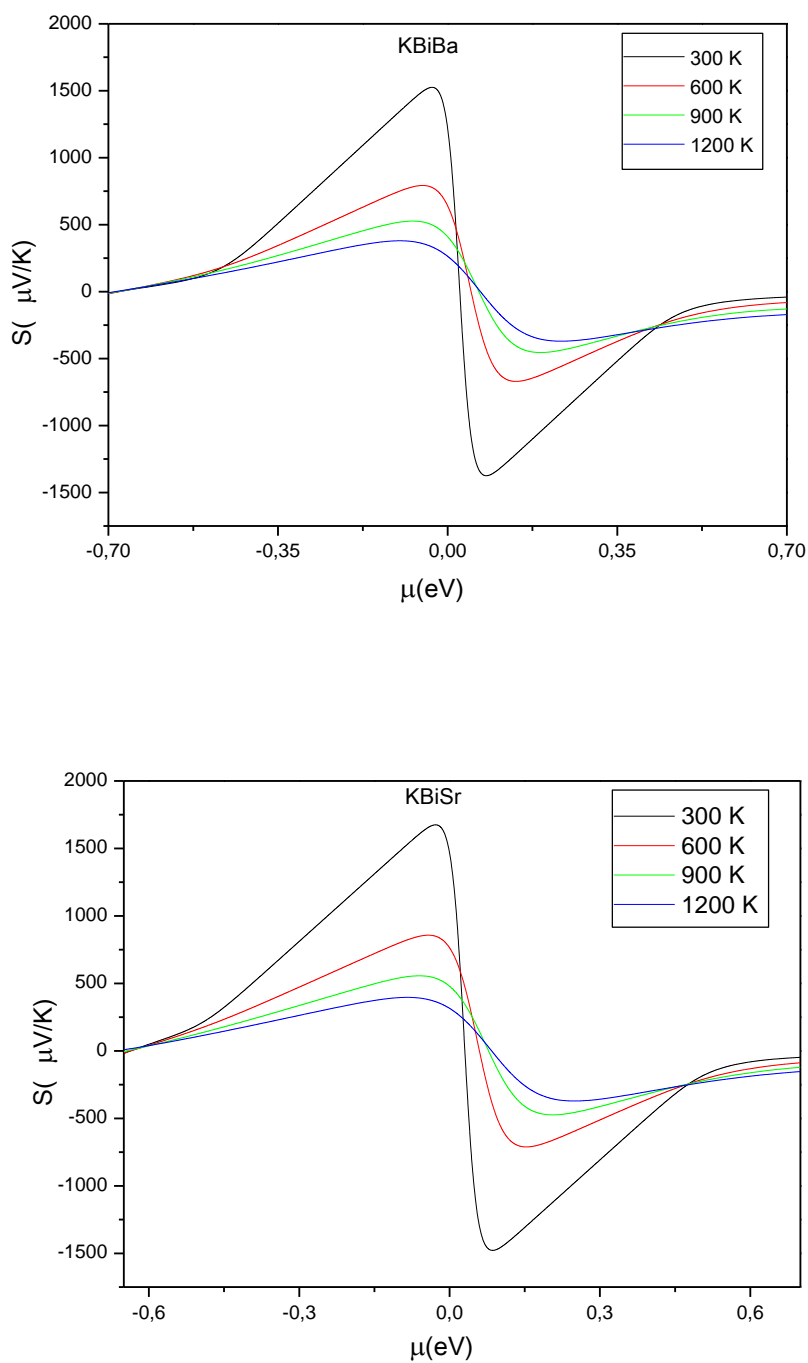
#### III.4.4.1. Coefficient de Seebeck

La figure III.17 représente la variation du coefficient de Seebeck des matériaux KBiBa et KBiSr en fonction de la position du potentiel chimique  $\mu$ . Les calculs ont été effectués pour différentes températures ( $T = 300, 600, 900$  et  $1200$  K).  $\mu=0$  est pris au milieu de la bande interdite à  $T=0$ . Le potentiel chimique  $\mu$  détermine la concentration des porteurs de charges pour les alliages. Dans le cas d'un matériau de type- $n$ , le niveau de Fermi est déplacé vers le haut qui correspond aux valeurs positives de  $\mu$ . Tandis que pour le type- $p$ , le niveau de Fermi est déplacé vers le bas, ce qui correspond aux valeurs négatives de  $\mu$ .

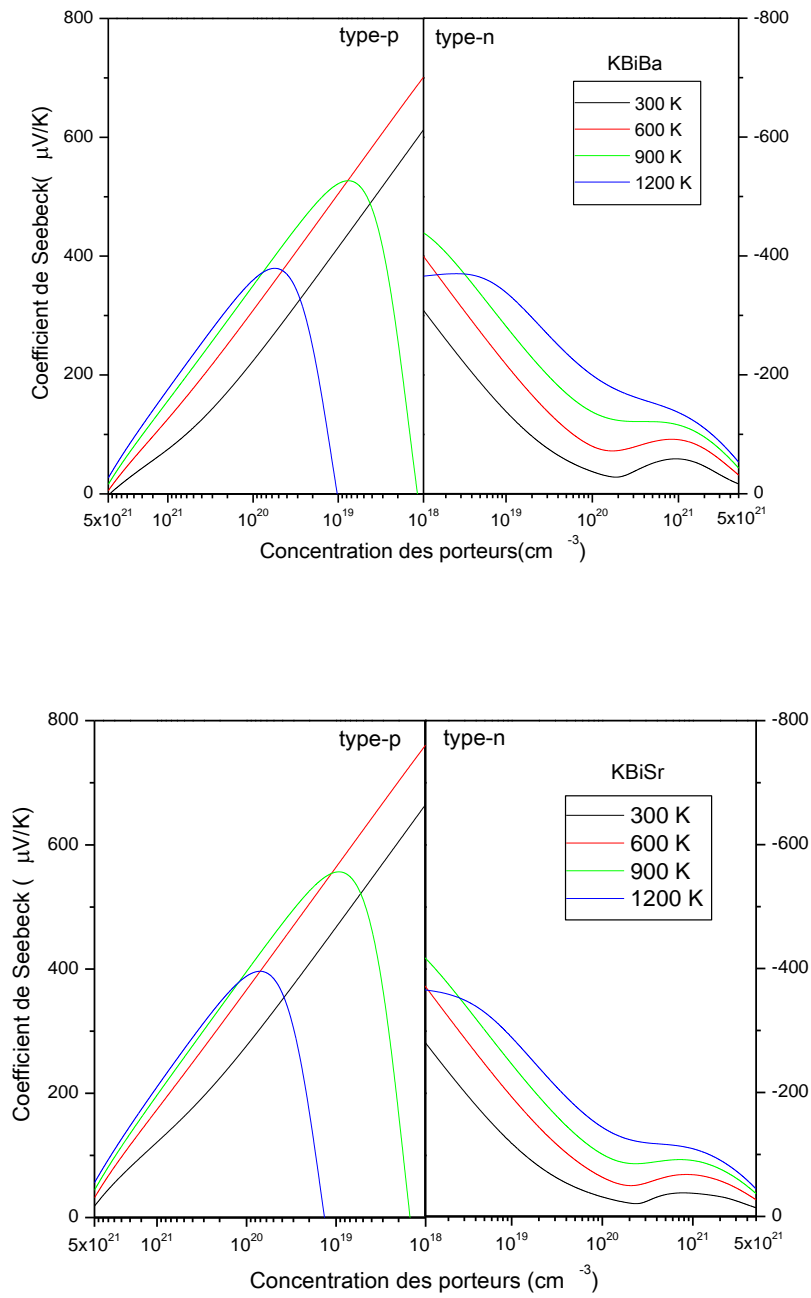
Le coefficient de Seebeck présente le comportement typique des semi-conducteurs sous dopage, il est positif pour le dopage par les trous et négatif dans le cas d'un dopage par des électrons. Pour chaque type de concentration de porteurs de charge,  $S$  augmente avec la température jusqu'à atteindre un maximum. Les valeurs de  $S$  sont plus importantes dans le cas du dopage par les trous. Il reste élevé pour les faibles déplacements du potentiel chimique par rapport à la position d'origine. Pour les différentes températures il est positif au milieu de la bande interdite confirmant la nature type- $p$  de nos matériaux.

Le coefficient de Seebeck en fonction de la concentration de porteurs de charge pour différentes température est représenté par la figure III.18. Pour les deux types de dopage ( $p$  et  $n$ ), la valeur absolue de  $S$  augmente lorsque la concentration de porteurs diminue.

Dans le cas d'un dopage de type  $p$ ,  $S$  atteint un maximum puis diminue en raison de l'effet bipolaire. Pour les deux composés KBiBa et KBiSr, les valeurs absolues maximales sont atteintes dans les régions de faible concentration en porteurs de charge. Nous remarquons que les valeurs de  $S$  pour le dopage de type  $p$  sont plus élevées que celles du dopage de type  $n$ , ceci est lié au fait que la masse effective des trous est supérieure à celle des électrons (voir plus loin dans le chapitre).



**Figure III.17 :** Variation du coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique pour différentes températures des matériaux KBiBa et KBiSr.



**Figure III.18 :** Evolution du coefficient Seebeck des matériaux KBiBa et KBiSr en fonction de la concentration des porteurs à différentes températures.

Comme mentionné précédemment le code BoltzTraP donne les valeurs des rapports  $\sigma/\tau$  et  $\kappa_e/\tau$ , où  $\tau$  est le temps de relaxation qui est fonction de la température. Le temps de relaxation est estimé à l'aide de la théorie du potentiel de déformation (DP) proposée par Bardeen et Shockley [22]. A la même température, nous assumons que le temps de relaxation est constant lorsque la concentration des porteurs change. Son estimation nécessite le calcul de la masse effective  $m^*$ , du potentiel de déformation  $E_d$  et de la constante élastique  $C_{ii}$  (Voir équation III.6).

#### III.4.4.2. Masse effective

Dans l'approximation parabolique la masse effective des porteurs de charge dans la bande de valence et de conduction est définie par la courbure de la bande dans l'espace  $k$  comme :

$$m^* = \hbar^2 / ((\partial^2 E) / (\partial K)^2) \quad \text{III.20}$$

Cela implique que la masse effective pour une courbe d'énergie plate est supérieure à celle d'une courbe d'énergie plus étroite à un point  $k$  donné. La formule de la masse effective de densité d'états,  $m_d^*$ , dont dépend le coefficient de Seebeck, est définie comme suit :

$$m_d^* = (N_V)^{\frac{2}{3}} (m_x m_y m_z)^{1/3} \quad \text{III.21}$$

Où  $N_V$  est le nombre de bandes impliquées dans le transport (dégénérescence des bandes). Pour un matériau isotrope ayant une même masse ( $m_x = m_y = m_z$ ) le long des directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ , la masse DOS devient :  $m_d^* = (N_V)^{\frac{2}{3}} m^*$ . Ainsi, un grand  $N_V$  et un  $m^*$  petit, pourraient, simultanément, donner lieu à un coefficient de Seebeck élevé et à une forte mobilité [34].

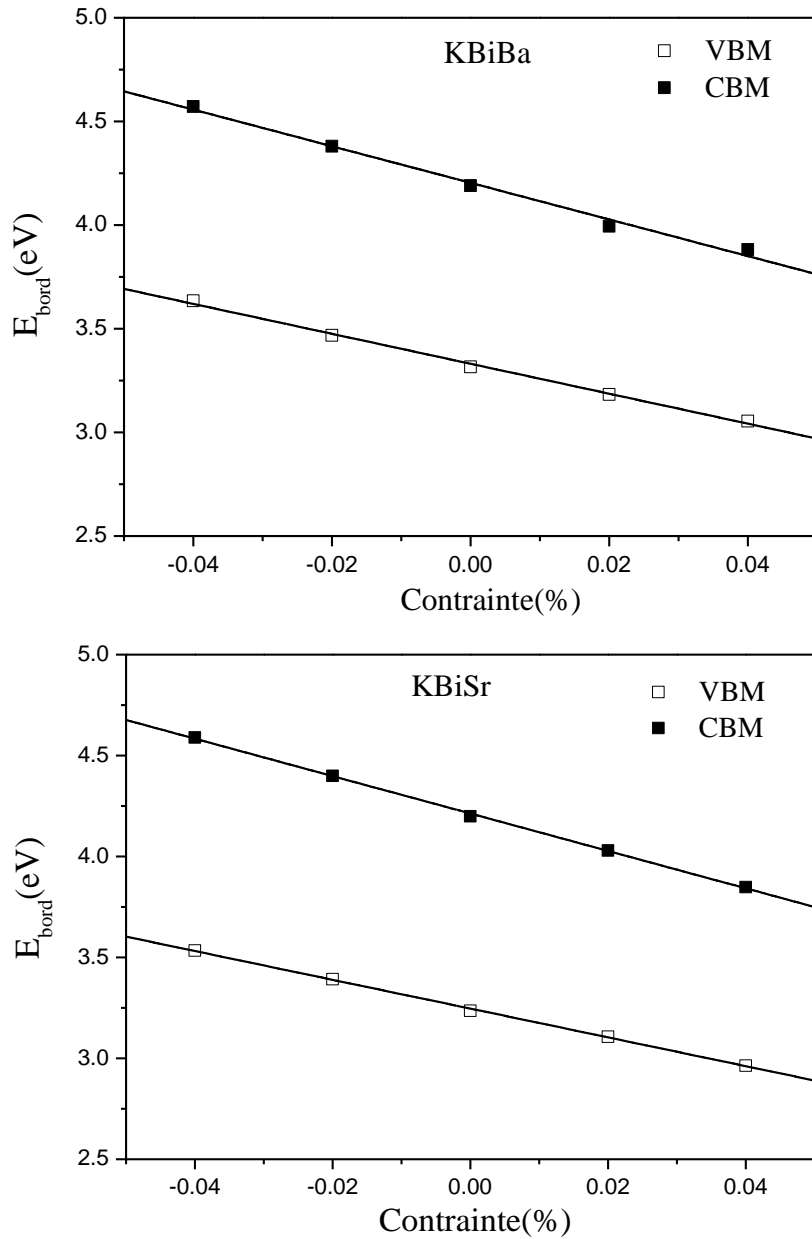
En se basant sur la figure des structures de bandes (figure III.16), les deux composés parents montrent des tendances différentes en termes de dégénérescence des bandes. Par exemple, pour le matériau KBiBa, le maximum de la bande de valence au point X ( $N_K=3$ ) présente une dégénérescence orbitale double ( $N_o=2$ ) conduisant à une dégénérescence totale de bande  $N_V^{VBM} = 6$ , tandis que le minimum de la bande de conduction a une seule vallée au point  $\Gamma$  ( $N_K=1$ ) conduisant à une dégénérescence de bande  $N_V^{CBM} = 1$ .

Dans le cas du matériau KBiSr  $N_V^{VBM} = N_V^L + N_V^X = 8 + 6 = 14$  puisque la différence d'énergie entre les bandes aux points L et X est très faible (pour plus de détail, voir le chapitre II). Par contre la dégénérescence de bande du minimum de la bande de conduction reste inchangée, c'est-à-dire  $N_V^{CBM} = 1$ . En se basant sur ces détails et sur les valeurs de  $m^*$  tirées à partir des courbures de la bandes des courbes de la figure III.16, les valeurs calculées des masses effectives de DOS,  $m_d^*$ , pour les électrons et pour les trous des composés KBiBa et KBiSr sont résumées dans le tableau III.5 ci-après.

### III.4.4.3. Potentiel de déformation $E_d$ et constante élastique $C_{ii}$

La variation des énergies de bord ( $E_{bord}$ ) du maximum de la bande de valence (VBM) et celle du minimum de la bande de conduction (CBM) en fonction de la déformation uniaxiale ( $\frac{\Delta a}{a_0}$ ) sont présentés sur la figure III.19. L'énergie de VBM et de CBM varie linéairement en fonction de la contrainte appliquée, la pente de ces courbes représente  $E_d$  (voir l'équation III.7).

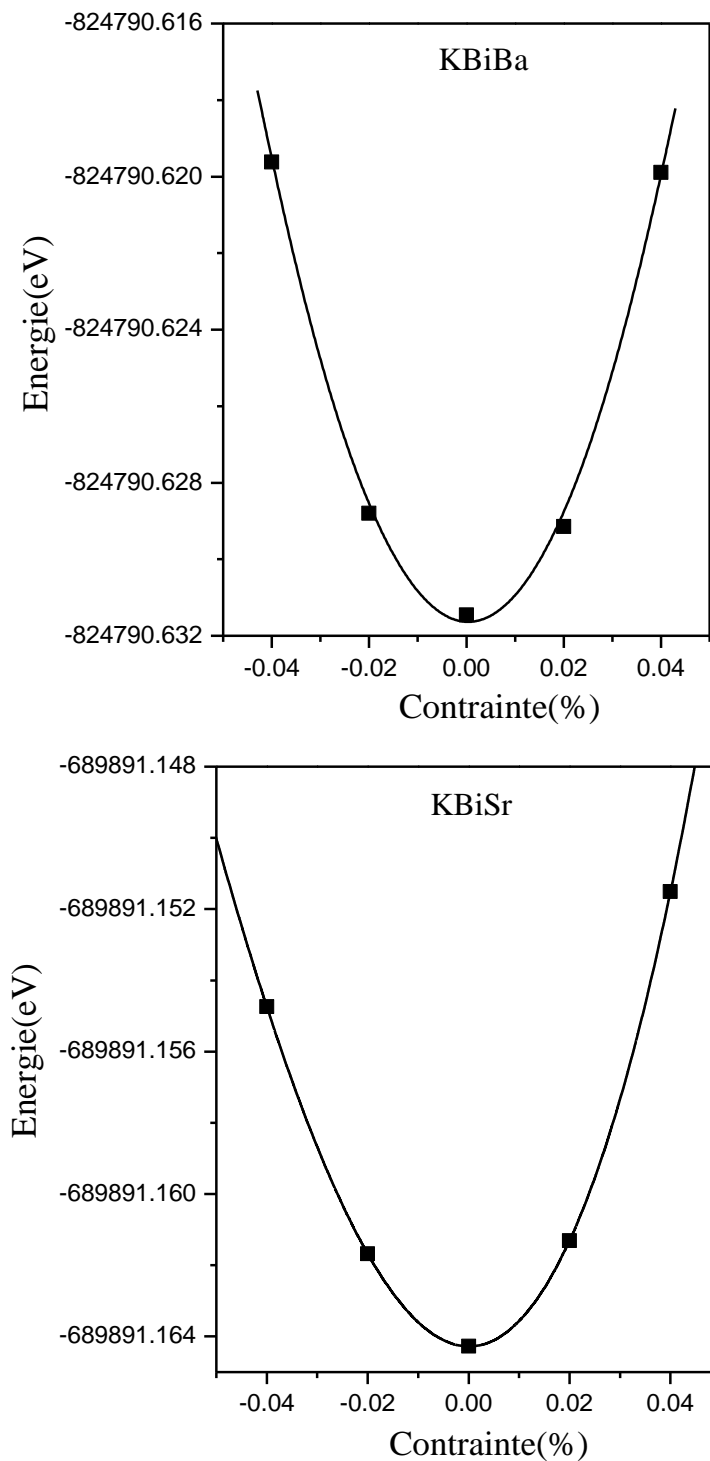
Les valeurs calculées de  $E_d$  pour les électrons et les trous des composés KBiBa et KBiSr sont résumées dans le tableau III.5 ci-après.



**Figure III.19** : Energie de bord de bandes en fonction de la déformation uniaxiale  $\frac{\Delta a}{a_0}$  des alliages KBiBa et KBiSr.



Les constantes élastiques  $C_{ii}$  sont calculées (voir équation III.8) par l'ajustement polynomial quadratique de la variation totale de l'énergie sous contrainte  $\left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)$ . Les courbes ajustées en fonction des contraintes pour les deux composés sont présentées dans la figure III.20.



**Figure III.20 :** Energie totale en fonction de la déformation uniaxiale  $\frac{\Delta a}{a_0}$  des alliages KBiBa et KBiSr.

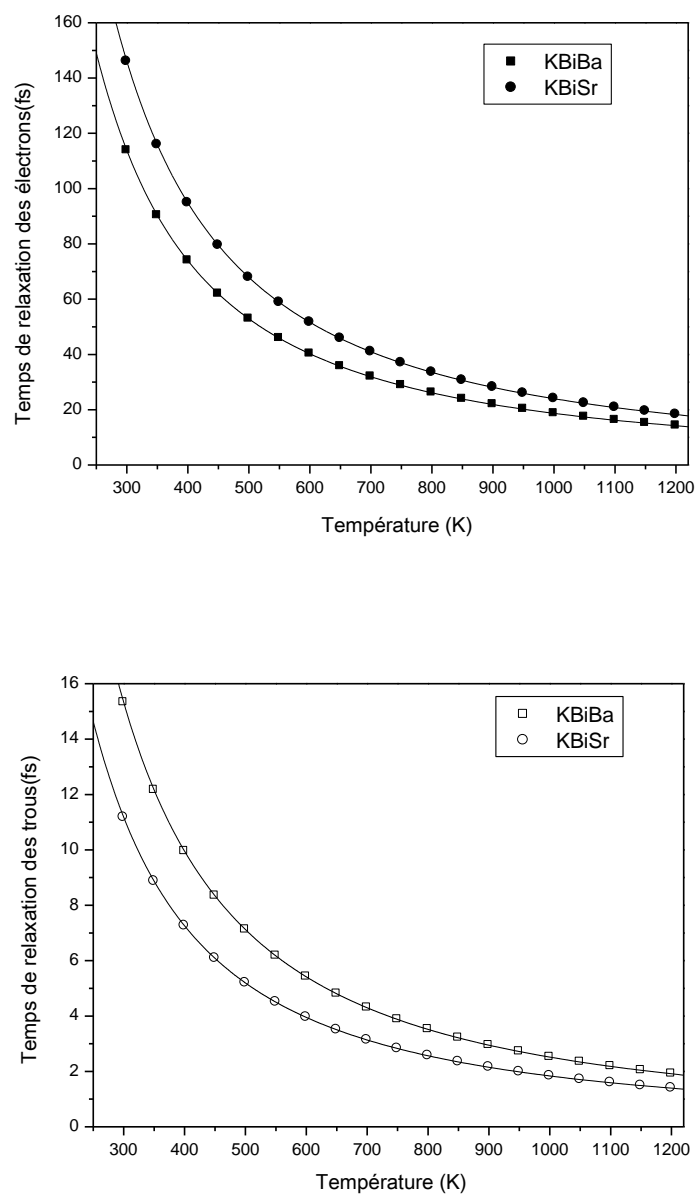
Le tableau III.5 résume les valeurs calculées de  $m_d^*$ , de  $E_d$  et de  $C_{ii}$  pour les électrons et les trous des composés KBiBa et KBiSr.

Alliage	Electrons			Holes		
	$m_d^*(m_o)$	$E_d$ (eV)	$C_{ii}$ (GPa)	$m_d^*(m_o)$	$E_d$ (eV)	$C_{ii}$ (GPa)
<b>KBiBa</b>	0.27	8.83	36.29	1,35	7.22	36.29
<b>KBiSr</b>	0.22	9.18	36.65	1,72	7.11	36.65

**Tableau III.5 :** Masse effective DOS, DP et constante élastique des composés KBiBa et KBiSr.

#### III.4.4.4. Temps de relaxation des porteurs de charge

Selon l'équation (III.5) proposée par Bardeen et Shockley et en utilisant les valeurs de  $m_d^*$ ,  $E_d$  et  $C_{ii}$ , nous traçons sur la figure III.21 le temps de relaxation des trous et des électrons en fonction de la température. A la même température, nous supposons que le temps de relaxation est constant lorsque la concentration du porteur change. Nous constatons que la valeur du temps de relaxation diminue avec l'augmentation de la température. La diminution est lente sur une large gamme de températures élevées. A 300 K, le temps de relaxation des électrons (trous) est égal à 113.8 et 146 fs (15.32 et 11.17 fs) pour KBiBa et KBiSr respectivement. Le temps de relaxation des électrons est en moyenne dix fois plus élevé que celui des trous pour les deux composés. On s'attend donc à une conductivité électrique élevée et donc à un facteur de puissance élevé dans le cas d'un dopage de type- $n$  des deux composés.

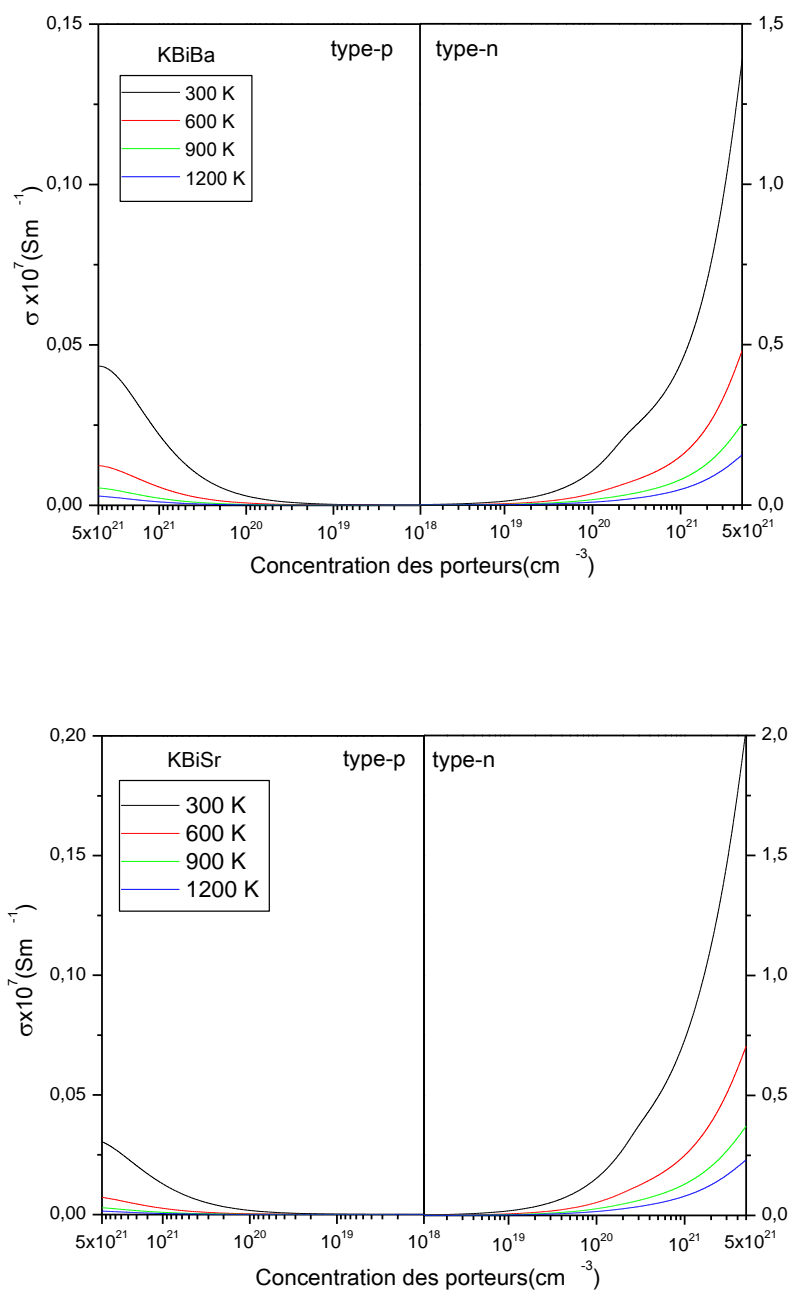


**Figure III.21** : Temps de relaxation des électrons et des trous de KBiBa et KBiSr en fonction de la température.

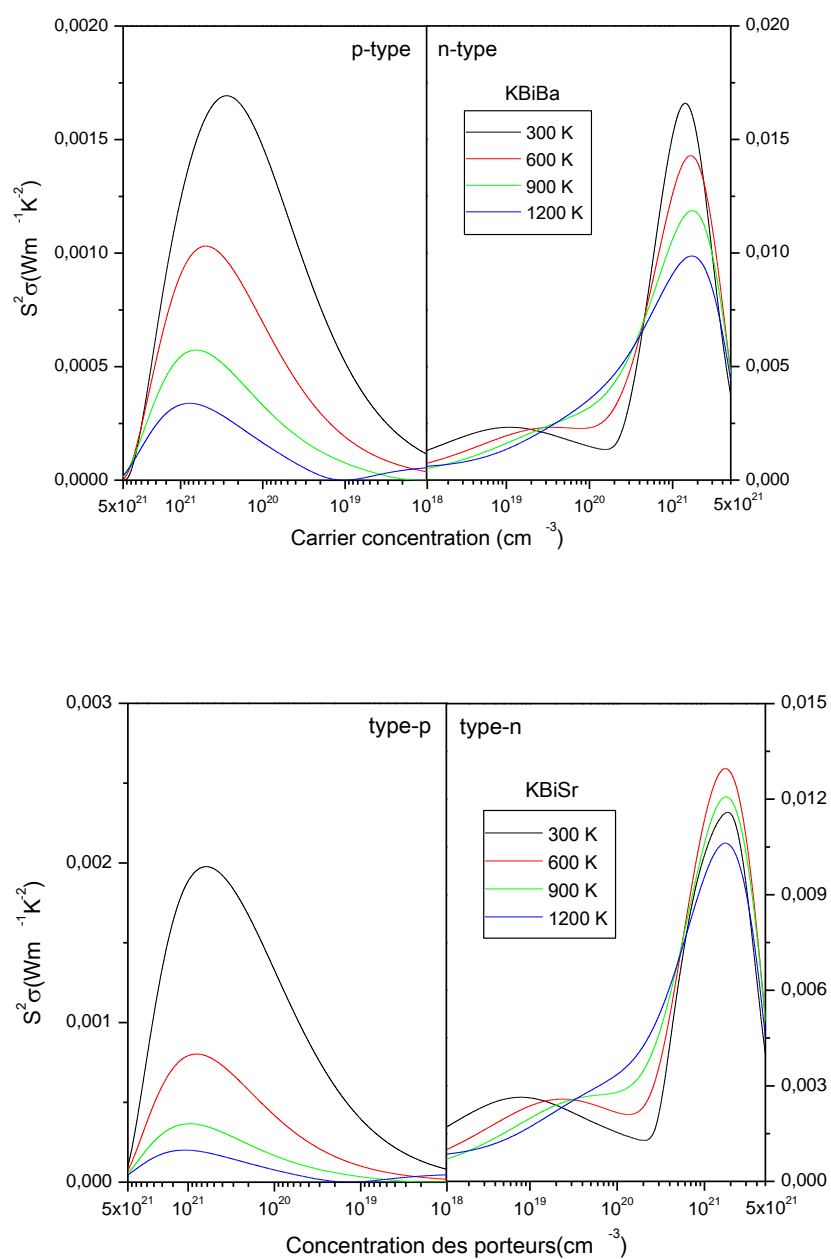
#### III.4.4.5. Conductivité électrique et facteur de puissance

Contrairement à S, la conductivité électrique  $\sigma$  calculée, comme le montre la figure III.22, augmente avec la concentration des porteurs. Pour les deux composés, les valeurs de  $\sigma$  pour un dopage de type  $n$  sont sensiblement plus élevées que celles du dopage  $p$  à la même concentration de porteurs et à la même température. Ceci est interprété par le fait que la conductivité électrique est proportionnelle au rapport du temps de relaxation des porteurs de charge et de la masse effective ( $\sigma = ne\mu = n \frac{\tau e^2}{m^*}$ ). Une combinaison d'un temps de relaxation plus important, ainsi que d'une masse effective des électrons plus faible par rapport aux trous, rend la conductivité des électrons plus élevée. Dans la région de dopage  $n$  élevé et à 300K, la conductivité électrique maximale atteint  $1.3 \cdot 10^7$  S/m pour le KBiBa, tandis que pour le KBiSr, elle atteint  $2 \cdot 10^7$  S/m.

La figure III.23 représente la variation du facteur de puissance ( $S^2\sigma$ ) en fonction de la concentration de porteurs à différentes températures. D'après les structures électroniques, ces composés présentent des bandes de valence dispersives et une forte dégénérescence des bandes. Ceci conduit, dans le cas d'un dopage de type  $n$ , à un facteur de puissance maximum de  $16 \cdot 10^{-3}$  W/m K<sup>2</sup> ( $11,6 \cdot 10^{-3}$  W/m K<sup>2</sup>) pour le KBiBa (KBiSr) à 300K. Nous notons que les pics de  $S^2\sigma$  sont situés dans l'intervalle de fortes concentrations de porteurs et sont absents pour les faibles concentrations ( $10^{18}$ - $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>) en raison des faibles valeurs de  $\sigma$  dans cette région.



**Figure III.22** : Conductivité électrique de KBiBa et KBiSr en fonction de la concentration des porteurs à différentes températures.



**Figure III.23 :** Facteur de puissance de KBiBa et KBiSr en fonction de la concentration des porteurs à différentes températures.

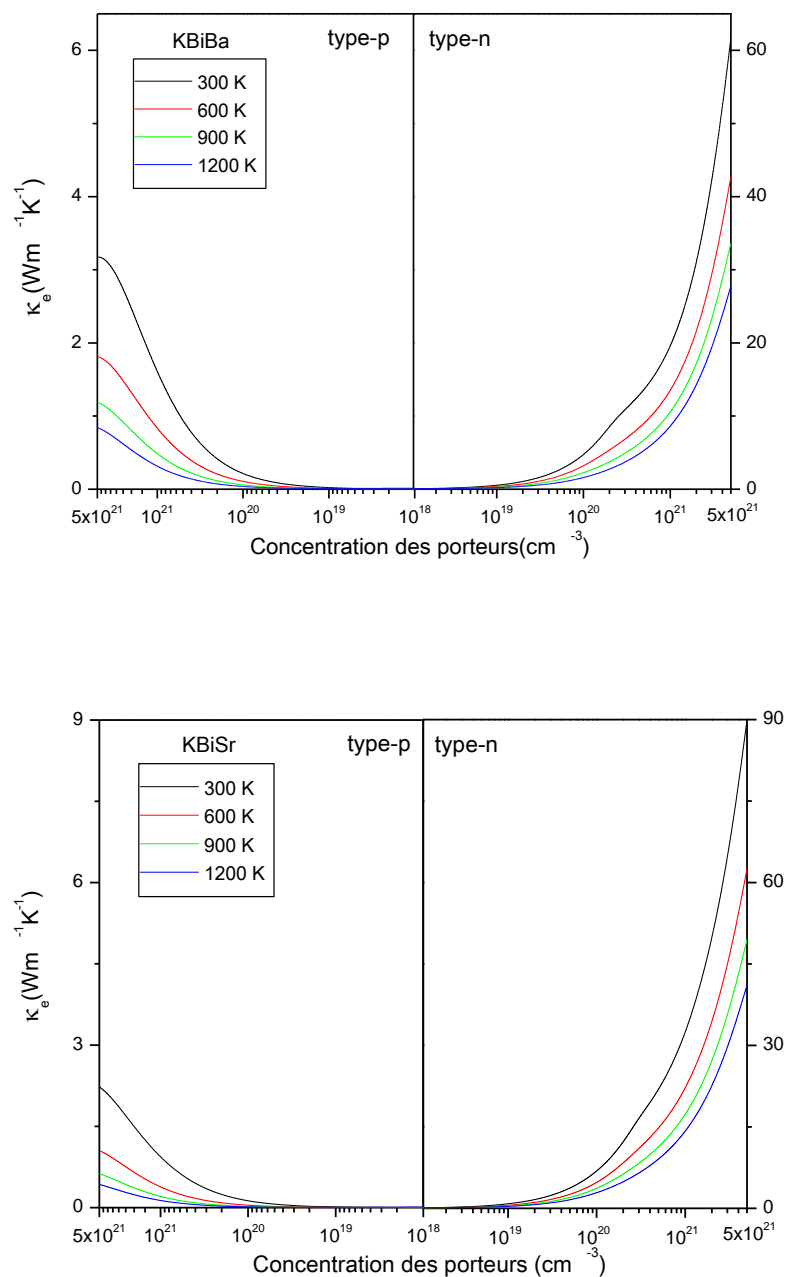
#### III.4.4.6. Conductivité thermique électronique

Afin de parvenir à une estimation correcte de la valeur du facteur de mérite, la conductivité thermique totale est nécessaire. Pour réaliser le calcul de la conductivité thermique totale ( $\kappa_e + \kappa_L$ ), il est nécessaire de calculer la partie de la contribution électronique ( $\kappa_e$ ). Le code BoltzTraP donne le rapport  $\kappa_e/\tau$ . La contribution électronique de la conductivité thermique est estimée par la loi Wiedemann-Franz  $\kappa_e = L\sigma T$ , où L est le nombre de Lorenz.

Pour les métaux ou les semi-conducteurs dégénérés, L est donné par  $(\pi k_B/e)^2/3$  et pour les semi-conducteurs non dégénérés, il est donné par  $2(k_B/e)^2$  [1].

$\kappa_e$  est illustré dans la figure III.24 en fonction de la concentration des porteurs à différentes températures. Nous remarquons que dans les deux types de dopage, la forme des courbes de conductivité thermique électronique varie de la même manière que celle de la conductivité électrique.

De plus, les deux types de conductivité thermique diminuent avec l'augmentation de la température. On remarque que les valeurs de  $\kappa_e$  les plus élevées sont obtenues dans la région à fort dopage. Pour le KBiBa, les valeurs de  $\kappa_e$  pour un dopage de type *n* sont 20 fois (40 fois pour le KBiSr) plus élevées que celles des porteurs de type *p*.

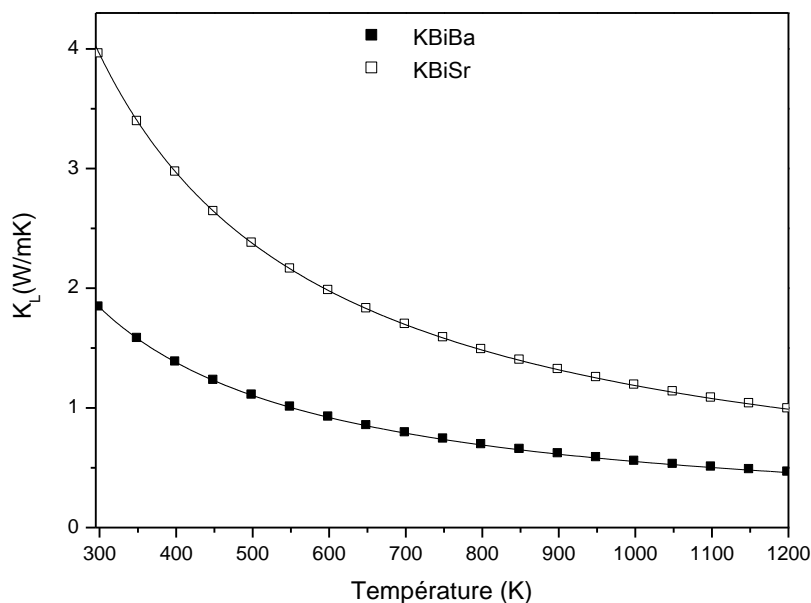


**Figure III.24 :** Conductivité thermique électronique de KBiBa et KBiSr en fonction de la concentration des porteurs à différentes températures.



### III.4.4.7. Conductivité thermique de réseau

Nous adoptons la même procédure utilisée dans la première partie de ce chapitre pour calculer la conductivité thermique du réseau ( $\kappa_L$ ). Son comportement en fonction de la température est illustré sur la figure III.25.  $\kappa_L$  diminue avec l'augmentation de la température et atteint des valeurs de 0,46 et 0,98 W/m K à 1200 K pour le KBiBa et le KBiSr, respectivement. A 300 K, les valeurs calculées sont égales à 1,84 et 3,95 W/m K pour le KBiBa et le KBiSr, respectivement. Carrete et al [30] ont trouvé respectivement 2,19 et 1,96 W/m K en utilisant une caractérisation anharmonique ab-initio, alors que Toher et al [29] les ont estimés, en utilisant la bibliothèque de Gibbs automatique, à 1,59 et 1,45 W/m K, respectivement. Un accord favorable est observé pour la valeur du KBiBa par rapport à la valeur de 1,82 trouvée par Han et al. [33]. Nos valeurs calculées sont comparables à celles des meilleurs matériaux thermoélectriques tels que  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  qui présentent une faible conductivité thermique du réseau ( $\approx 2$  W/m K) [35].



**Figure III.25 :** Conductivité thermique du réseau des composés KBiBa et KBiSr en fonction de la température.

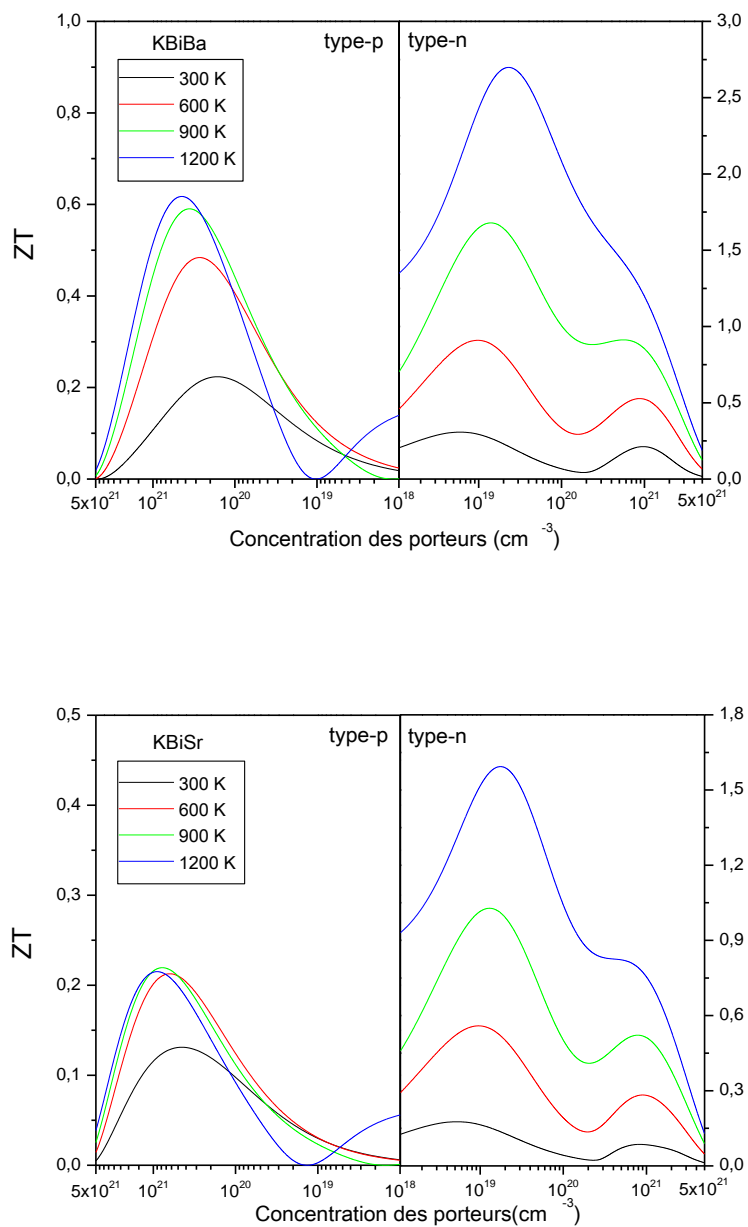
### III.4.4.8. Figure de mérite ZT

En utilisant le facteur de puissance et les résultats de la conductivité thermique totale, nous calculons le facteur de mérite ZT, nombre sans dimension, en fonction de la concentration des porteurs pour différentes températures.

La figure III.26 représente la variation de ZT en fonction de la concentration de dopage. Les valeurs pour un dopage de type  $n$  sont plus élevées que celles du dopage de type  $p$ . A 300 K, la valeur de ZT est faible et est égale à 0.31 (0.18) pour le KBiBa (KBiSr), atteignant 2.68 (1.56) à 1200 K pour une valeur de dopage de type  $n$  optimisée de  $2.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ( $1.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). A 1200 K, une valeur de ZT maximale de 0.61 (0.21) est enregistrée pour une concentration de dopage de type  $p$  de  $4.48 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et  $9.15 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour le KBiBa et le KBiSr, respectivement.

Han et al [33] ont prédit, en utilisant les calculs de premier principe, une valeur de ZT égale à 1.9 pour le composé KBiBa dopé  $n$  à 900 K. Cette valeur est supérieure à la valeur de 1.7 trouvée dans le cas de notre étude. Ceci est dû au fait que dans les travaux de Han et al., l'approximation mBJ, qui a tendance à ouvrir le gap et affecte par conséquent la valeur de ZT, a été négligée.

Les alliages étudiés, sont considérés comme des matériaux prometteurs pour des applications thermoélectriques, grâce à leur facteur de mérite important et à leur stabilité mécanique et dynamique.



**Figure III.26 :** Figure de mérite ZT des alliages KBiBa et KBiSr en fonction de la concentration des porteurs pour différentes températures.

## Références

- [1] C.Felser, G. H. Fecher, *Spintronics: From Materials to Devices*, Springer, Netherlands, 2013.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59, 399, 1990.
- [3] G. K. H. Madsen, D. J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175, 67, 2006.
- [4] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. Springer, Berlin, 184, 1988.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, 1996.
- [6] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys: Condens. Matter*, 21, 395502, 2009.
- [7] H. J Monkhorst, J. D Pack, Special points for Brillouin-zone integrations *Phys. Rev. B*, 13 5188, 1976.
- [8] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 196208, 2007.
- [9] F. Tran and P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 226401, 2009.
- [10] F. D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 244, 1944.
- [11] S. Chibani, O. Arbouche, M. Zemouli, Y. Benallou, K. Amara, N. Chami, M. Ameri, M. El Keurti, *Comput. condens. Matter.*, 16, e00312, 2018.
- [12] J. Ma, V. I. Hegde, K. Munira, Y. Xie, S. Keshavarz, D. T. Mildebrath, C. Wolverton, A. W. Ghosh, W. Butler, *Phys. Rev. B.* 95, 024411, 2017.
- [13] F. Shi, M. Si, J. Xie, K. Mi, C. Xiao, Q. Luo, *J. Appl Phys.* 122, 215701, 2017.
- [14] M. Born, K. Huang, , *dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press, 1954.
- [15] M. Jamal, S.J. Asadabadi, I. Ahmad, H.R. Aliabad, *Comput. Mater. Sci.* 95 592, 2014.
- [16] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823, 1954.
- [17] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig:Teubner-Verlag, 1928.
- [18] A. Reuss, *Angew. Math. Mech.* 9, 55, 1929.
- [19] R. Hill, *Proc Phys. Soc.* 65, 349, 1952.

- [20] S. Guo, T. Jia, Y. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 123, 18824, 2019.
- [21] H. J. Goldsmid, J. W. Sharp, *J. Electron. Mater.* 28, 869, 1999.
- [22] J. Bardeen, W. Shockley, *Phys. Rev.* 80, 72, 1950.
- [23] K. Kaur, R. Kumar, *J. Phys. Chem. Solids* 110, 108, 2017.
- [24] M. Cutler, N. F. Mott, *Phys. Rev.* 181, 1336, 1969.
- [25] G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids* 34, 321, 1973.
- [26] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 909, 1963.
- [27] D. S. Sanditov, A. A. Mashanov, M. D. Darmaev, *Tech. Phys.* 2009, 54, 1398.
- [28] C. L. Julian, *Phys. Rev.* 137, A128, 1965.
- [29] C. Toher, J. J. Plata, O. Levy, M. Jong, M. Asta, *Phys. Rev. B* 90, 174107, 2014.
- [30] J. Carrete, W. Li, N. Mingo, S. Wang, S. Curtarolo, *Phys. Rev. X* 4, 011019, 2014.
- [31] D.G. Cahill, S.K. Watson, R.O. Pohl, *Phys Rev. B* 46, 6131, 1992.
- [32] Z. Feng, Y. Fu, A. Putatunda, Y. Zhang, D. J. Singh, *Phys Rev. B* 100, 085202, 2019.
- [33] S. H. Han, Z. Z. Zhou, C. Y. Sheng, J. H. Liu, L. Wang, H. M. Yuan and H. J. Liu, High thermoelectric performance of half-Heusler compound BiBaK with intrinsically low lattice thermal conductivity, *J. Phys.: Condens. Matter* 32 425704, 2020.
- [34] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen and G. J. Snyder, Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics, *Nature* 473 66-69, 2011.
- [35] E. S. Toberer, A. Zevkink, and G. J. Snyder, Phonon engineering through crystal chemistry, *J. Mater. Chem.* 21 15843, 2011.

## Conclusion générale

Nous avons entrepris un calcul de premier principe en utilisant la méthode tous- électrons à base d'ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) combinée à la théorie semi-classique de Boltzmann dans le but d'étudier les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et de transport des alliages Heusler RuXAs et KBiZ (X=V, Nb et Z=Ba, Sr). La première série est composée de 18 électrons de valence tandis que la seconde est faite de 8 électrons.

Afin de comprendre les effets de la température et du dopage sur les propriétés thermoélectriques de ces matériaux, la recherche de la phase énergétiquement stable de ces composés est primordiale. L'arrangement atomique le plus favorable du point de vue énergétique des matériaux étudiés est la phase  $\alpha$  dans laquelle les atomes Ru et Bi occupent le site unique de la structure demi-Heusler des composés RuXAs et KBiZ, respectivement. La stabilité mécanique, thermodynamique et dynamique de la phase  $\alpha$  trouvée a été confirmée par le calcul des constantes élastiques, de l'énergie de cohésion et des fréquences de dispersion des phonons.

Les structures de bandes, en utilisant des calculs GGA+SOC combinés à l'approximation TB-mBJ, révèlent que les alliages KBiZ sont des semi-conducteurs de type p avec des gaps indirectes dans la direction X- $\Gamma$  de valeur égales à 0.88 et 0.95 eV. Les matériaux RuXAs sont de type p avec des gaps indirect plus étroits dans la direction L-X de valeurs égales à 0.20 et 0.36 eV. Les résultats trouvés sont en bon accord avec ceux de la littérature.

Le coefficient de Seebeck  $S$ , la conductivité électrique  $\sigma$ , la conductivité thermique électronique  $\kappa_e$  et la conductivité thermique du réseau  $\kappa_L$  ont été calculés afin de prédire la valeur du facteur de mérite  $ZT$  de ces matériaux. Les propriétés physiques intéressantes des matériaux étudiés résident dans leurs coefficients de Seebeck et leurs conductivités électriques élevés ainsi que leurs faibles valeurs de  $\kappa_L$ , conduisant aux valeurs maximales de  $ZT$  de 0.47 à 900 K et 0.62 à 1000K pour les alliages RuVAs et RuNbAs respectivement. Ces valeurs sont acceptables pour des matériaux non dopés.

La conductivité thermique du réseau  $\kappa_L$  à différentes températures a été calculée à l'aide du model de Slack. A haute température, les alliages KBiBa et KBiSr présente une conductivité thermique du réseau extrêmement faible ( $\kappa_L < 1$  W/m K), conduisant à des valeurs élevées du facteur de mérite  $ZT$ , 2.68 et 1.56 à 1200 K, pour des concentrations de dopage en électrons de  $2.2 \cdot 10^{19}$  et

$1.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Sur la base des résultats trouvés, les alliages demi-Heusler KBiBa et KBiSr peuvent être considérés comme d'excellents matériaux thermoélectriques.