



**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la**  
**Recherche Scientifique**  
**Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem**  
**Faculté des Sciences et de la Technologie**  
**Département de Génie Electrique**

N°D'ORDRE : M ...../2019

**THESE**

**Présentée pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Spécialité : Génie électrique**

**OPTION: Génie électrique**

**Présentée Par :**

**BENMALEM YASMINA**

**Etude du Premier Principe des Propriétés Élastiques,  
Thermiques et Optoélectroniques des Antiperovskites**

Soutenu le : / / 2019

Devant le jury composé de :

<b>Pr B.YAGOUBI</b>	<b>PRESIDENT</b>	<b>Université de Mostaganem</b>
<b>Pr B.BOUHAFFS</b>	<b>EXAMINATEUR</b>	<b>Université de Sidi-Bel Abbès</b>
<b>Pr B.ABBAR</b>	<b>EXAMINATEUR</b>	<b>Université de Sidi-Bel Abbès</b>
<b>Dr R.HOCINE</b>	<b>EXAMINATRICE</b>	<b>USTO D'Oran</b>
<b>Dr A.ABBAD</b>	<b>DIRECTRICE DE THESE</b>	<b>Université de Mostaganem</b>
<b>Pr H.A.BENTOUNES</b>	<b>CO-DIRECTEUR DE THESE</b>	<b>Université de Mostaganem</b>

**ANNEE UNIVERSITAIRE : 2018/2019**

## Remerciements

Ce Travail à été réalisé au sein du laboratoire Technologies et Propriétés des Solides, (LT<sup>PS</sup>) Département de Génie Electrique, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis .J'ai beaucoup profité de l'expérience et de la disponibilité de tous ceux avec qui j'ai eu l'occasion de discuter.

En premier lieu je remercie **Dieu**, le tout puissant auquel je témoigne ma gratitude car il m'a donné le courage et la patience pour mener à bien ce travail jusqu'à la fin.

J'exprime mes profonds remerciements à mon encadreur, **M<sup>me</sup> Amal ABBAD** maitre de conférence classe « A » à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour m'avoir encadré durant ces quatre dernières années, je la remercie aussi pour ces précieux conseils sans oublier bien sûr son suivi et son soutien avec tant d'énergie tout au long de ces années jusqu'à la dernière minute. Elle m'a permis de travailler dans les meilleures conditions tout en me laissant une grande autonomie pour développer mon sujet.

J'adresse mes remerciements aussi les plus profonds et les plus sincères à mon co-encadreur **M<sup>r</sup>. Hadj. Adja. Bentounes** Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour avoir dirigé ce travail et pour la patience et la confiance qu'il m'a témoigné au cours de l'élaboration de ce travail.

Je tiens également à remercier **M<sup>r</sup>. B.YAGOUBI**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Mes sincères remerciements sont adressés aux Professeurs, **B.ABBAR**, **B. BOUHAFS**, et **M<sup>me</sup> R. Hocine** Maître de conférences à l'université d'Oran l'USTO pour avoir bien voulu faire partie du jury, et examiner ce travail, Je les remercie vivement pour l'honneur qu'ils me font.

Je remercie chaleureusement **M<sup>r</sup> W.Benstaali** Maitre de conférence classe « A » de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem avec qui j'ai travaillé pendant ces quatre années et j'ai réalisé tous mes travaux scientifiques, je le remercie notamment d'avoir été disponible et prêt à avoir des discussions scientifiques à toute heure et prêt à m'aider à tout moment.

J'exprime mes vifs remerciements à **M<sup>r</sup> T. Seddik** et **M<sup>r</sup> T. Lantri** d'avoir accepté de m'aider à bien maîtriser le code Wien2k, Je les remercie pour toutes leurs bonnes remarques et pour toutes les améliorations qu'ils m'ont apportées à cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents, qui m'ont certainement donné le goût de la connaissance, et à mes frères et mes sœurs (**Salim et Meziane –Louiza et Fella**).

Je n'oublierai pas de remercier tous les membres de notre laboratoire LT<sup>PS</sup> pour leur soutien sans faille et pour l'esprit d'équipe qui les anime. C'est une chance d'avoir pu évoluer dans un groupe aussi multidisciplinaire et soudé.

Je réserve une pensée toute particulière à notre chère laborantine **KHEIRA HAMMOU** qui est l'ange gardien de tous les membres du laboratoire LT<sup>PS</sup> et qui a toujours été à mes côtés pour m'encourager et me soutenir .Merci d'avoir toujours été à mon écoute.

Pour terminer, Ma dernière pensée va à ma nièce **DINA** et mon neveu **HAMID**, à qui je dédie cette thèse de doctorat.



# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*A mes parents, mes frères et sœurs*

*A mon très cher neveu*

*Abdel Hamid*

*Et à ma belle nièce*

*Dina*

# TABLE DES MATIÈRES

Résumé	
Remerciements	
Dédicace	
Table des Matières	
Liste des Tableaux	
Liste des Figures	
<b>Introduction générale.....</b>	<b>01</b>

## Chapitres I « Aperçu sur le Cadre Théorique »

I.1 Introduction.....	07
I.2 Résolution de l'équation de Schrödinger (approche Classique).....	08
I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer .....	08
I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <b>DFT</b> ) .....	08
I.3.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn .....	09
I.3.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	10
I.3.3 Les équations de Kohn-Sham.....	11
I.4 Traitement du terme de l'échange et de corrélation.....	13
I.4.1 Approximation de la densité locale ( <b>LDA</b> ).....	14
I.4.2 Approximation du gradient généralisé ( <b>GGA</b> ) .....	14
I-4-3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ .....	15
I.5 Méthode de résolution des équations de Kohn-Sham à une seule particule .....	16
I.6 Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées.....	19
I.6.1 Méthode des ondes planes augmentées ( <b>APW</b> ).....	19
I.6.2. Principe de la méthode <b>LAPW</b> .....	21
I.6.3 Concept de la méthode <b>FP-LAPW</b> .....	23
I.7 Le code Wien2k.....	23
I.8 Conclusion.....	27
Références Bibliographiques .....	28

## Chapitre II « Propriétés Structurales, Élastiques, Electroniques Et Thermiques Des Antipérovskites $XNi_3$ »

II.1 Introduction.....	30
II.2 Propriétés structurales .....	30
II.3 Les propriétés élastiques.....	35
II.4 Propriétés Electroniques.....	39
II.5 Propriétés thermoélectriques.....	45
II.5.1 Coefficient de Seebeck.....	47

II.5.2 La conductivité électrique:.....	50
II.5.3 La conductivité thermique.....	53
II.5.4 Facteur de Mérite .....	57
II.6 Conclusion.....	60
Références bibliographiques	62

**Chapitre III « Propriétés Structurales , Elastiques, Thermiques Et Optoélectroniques Et Des Antipérovskites AsNba3 Et SbNba3 »**

III.1 Introduction.....	64
III .2Propriétés structurales .....	64
III.3 Les propriétés élastiques.....	66
III.4Propriétés Electroniques.....	68
III.5 Propriétés thermoélectriques.....	72
III.5.1 Coefficient de Seebeck .....	72
III.5.2La conductivité électrique:.....	73
III.5.3 La conductivité thermique.....	74
III.5.4 Facteur de Mérite .....	75
III.6 Propriétés optiques.....	76
III.6.1 Fonction diélectrique.....	76
III.6.2 Indice de réfraction.....	78
III.6.3 La réflectivité.....	80
III.6.4Le coefficient d'absorption.....	81
III.7Conclusion.....	82
Références Bibliographiques	84
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>84</b>

# *LISTE DES TABLEAUX*

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>II.1</b>	Les valeurs des RMT utilisés pour MgNNi <sub>3</sub> , AlNNi <sub>3</sub> , CuNNi <sub>3</sub> , ZnNNi <sub>3</sub> , GaNNi <sub>3</sub> , AgNNi <sub>3</sub> , CdNNi <sub>3</sub> , InNNi <sub>3</sub> , SnNNi <sub>3</sub> , SbNNi <sub>3</sub> , PtNNi <sub>3</sub> et PbNNi <sub>3</sub>	<b>31</b>
<b>II.2</b>	Paramètres de maille $a$ d'équilibre (à 0 GPa et 0 K), module de compressibilité $B$ et sa première dérivée par rapport à la pression $B'$ , Volume d'équilibre pour la série XNNi <sub>3</sub> ( $X = \text{Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt et Pd}$ ).	<b>32</b>
<b>II.3</b>	Constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{44}$ , $C_{12}$ et le module de compressibilité $B$ obtenus par l'équation Birch-Murnaghan et par les Constantes élastiques pour la série XNNi <sub>3</sub>	<b>36</b>
<b>II.4</b>	Facteur d'anisotropie $A$ , module de Young $E(\text{GPa})$ , module de cisaillement $G(\text{GPa})$ , coefficient de poisson $\sigma$ et le rapport $G / B$ pour la série XNNi <sub>3</sub> ( $X = \text{Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt et Pb}$ ) calculés en utilisant la GGA à 0 GPa	<b>37</b>
<b>II.5</b>	Coefficient de Seebeck $S$ ( $\mu\text{V} / \text{K}$ ), conductivité thermique $k/\tau$ ( $10^{15}\text{W}/\text{K.m.s}$ ), Conductivité électrique $\sigma/\tau$ ( $10^{20} / \Omega.m.s$ ), Facteur de mérite $ZT$ et Constante de Lorentz $L$ ( $10^8\text{W}.\Omega.K^2$ ) à température ambiante (300K)	<b>46</b>
<b>III.1</b>	Paramètre de maille $a$ , Volume d'équilibre $V_0$ , module de compressibilité $B$ et sa première dérivée par rapport à la pression $B'$ pour AsNBa <sub>3</sub> , SbNBa <sub>3</sub> en utilisant la GGA	<b>66</b>
<b>III.2</b>	Constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{44}$ , $C_{12}$ , module de compressibilité $B$ obtenu par l'équation Birch-Murnaghan et par les Constantes élastiques, facteur d'anisotropie $A$ , module de Young $E(\text{GPa})$ , module de cisaillement $G(\text{GPa})$ , rapport de poisson $\bar{\sigma}$ et le rapport $G/B$ pour les composés ANBa <sub>3</sub> ( $A = \text{As-Sb}$ ) calculés en utilisant la GGA à 0 GPa.	<b>67</b>
<b>III.3</b>	La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour AsNBa <sub>3</sub> et SbNBa <sub>3</sub>	<b>79</b>

# ***LISTE DES FIGURES***

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Premier théorème de Kohn et Hohenberg	<b>9</b>
<b>I.2</b>	Représentation schématique des méthodes de calcul utilisant la DFT	<b>17</b>
<b>I.3</b>	Cycle self consistant des calculs	<b>18</b>
<b>I.4</b>	Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»	<b>20</b>
<b>I.5</b>	Organigramme du code Wien2K	<b>26</b>
<b>II.1.1</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés ; AgNNi <sub>3</sub> , CuNNi <sub>3</sub> , AlNi <sub>3</sub> , GaNNi <sub>3</sub> , PbNNi <sub>3</sub> et PtNNi <sub>3</sub>	<b>33</b>
<b>II.1.2</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés : SbNNi <sub>3</sub> , SnNNi <sub>3</sub> , AlNi <sub>3</sub> , CdNNi <sub>3</sub> , InNNi <sub>3</sub> , ZnNNi <sub>3</sub> et MgNNi <sub>3</sub>	<b>34</b>
<b>II.2.1</b>	Structures de bandes électroniques du MgNNi <sub>3</sub> , AlNNi <sub>3</sub> , CuNNi <sub>3</sub> , ZnNNi <sub>3</sub> , GaNNi <sub>3</sub> et AgNNi <sub>3</sub> calculées en employant la GGA	<b>40</b>
<b>II.2.2</b>	Structures de bandes électroniques du CdNNi <sub>3</sub> , InNNi <sub>3</sub> , SnNNi <sub>3</sub> , SbNNi <sub>3</sub> , PtNNi <sub>3</sub> et PbNNi <sub>3</sub> calculées en employant la GGA	<b>41</b>
<b>II.3.1</b>	Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour MgNNi <sub>3</sub> , AlNNi <sub>3</sub> , CuNNi <sub>3</sub> et ZnNNi <sub>3</sub> calculées en employant la GGA	<b>42</b>
<b>II.3.2</b>	Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour GaNNi <sub>3</sub> , AgNNi <sub>3</sub> , CdNNi <sub>3</sub> et InNNi <sub>3</sub> calculées en employant la GGA	<b>43</b>
<b>II.3.3</b>	Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour SnNNi <sub>3</sub> , SbNNi <sub>3</sub> , PtNNi <sub>3</sub> et PbNNi <sub>3</sub> calculées en employant la GGA	<b>44</b>
<b>II.4.1</b>	Coefficient de Seebeck du MgNNi <sub>3</sub> , AlNNi <sub>3</sub> , CuNNi <sub>3</sub> , ZnNNi <sub>3</sub> , GaNNi <sub>3</sub> et AgNNi <sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K	<b>48</b>
<b>II.4.2</b>	Coefficient de Seebeck du CdNNi <sub>3</sub> , InNNi <sub>3</sub> , SnNNi <sub>3</sub> , SbNNi <sub>3</sub> , PtNNi <sub>3</sub> et PbNNi <sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K	<b>49</b>
<b>II.5.1</b>	La conductivité électrique de MgNNi <sub>3</sub> , AlNNi <sub>3</sub> , CuNNi <sub>3</sub> , ZnNNi <sub>3</sub> , GaNNi <sub>3</sub> et AgNNi <sub>3</sub> , en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K	<b>51</b>
<b>II.5.2</b>	La conductivité électrique d'InNNi <sub>3</sub> , CdNNi <sub>3</sub> , SnNNi <sub>3</sub> , SbNNi <sub>3</sub> , PtNNi <sub>3</sub> , et PbNNi <sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K	<b>52</b>
<b>II.6.1</b>	La conductivité thermique de MgNNi <sub>3</sub> , AlNNi <sub>3</sub> , CuNNi <sub>3</sub> , ZnNNi <sub>3</sub> , GaNNi <sub>3</sub> et AgNNi <sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K	<b>55</b>
<b>II.6.2</b>	La conductivité thermique d'InNNi <sub>3</sub> , CdNNi <sub>3</sub> , SnNNi <sub>3</sub> , SbNNi <sub>3</sub> , PtNNi <sub>3</sub> , et PbNNi <sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K	<b>56</b>
<b>II.7.1</b>	Le facteur de mérite du MgNNi <sub>3</sub> , AlNNi <sub>3</sub> , CuNNi <sub>3</sub> , ZnNNi <sub>3</sub> , GaNNi <sub>3</sub> et AgNNi <sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K	<b>58</b>
<b>II.7.2</b>	Le facteur de mérite du InNNi <sub>3</sub> , CdNNi <sub>3</sub> , SnNNi <sub>3</sub> , SbNNi <sub>3</sub> , PtNNi <sub>3</sub> et PbNNi <sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K	<b>59</b>
<b>III.1</b>	Structure du AsNBa <sub>3</sub> et SbNBa <sub>3</sub> comme un prototype de la structure antiperovskite cubique simple	<b>65</b>
<b>III.2</b>	Energie en fonction du volume pour AsNBa <sub>3</sub> SbNBa <sub>3</sub> , obtenue dans le cadre de l'approximation GGA	<b>66</b>

<b>III.3.1</b>	Structure de bandes électroniques d'AsNBa3 et SbNBa3 calculées en employant la GGA	<b>69</b>
<b>III.3.2</b>	Structure de bandes électroniques d'AsNBa3 et SbNBa3 calculées en employant la MBJ	<b>69</b>
<b>III.3.3</b>	Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour AsNBa3 et SbNBa3 calculées en employant la GGA	<b>71</b>
<b>III.3.4</b>	Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour AsNBa3 et SbNBa3 calculées en employant la MBJ	<b>71</b>
<b>III.4</b>	Coefficient de Seebeck d'AsNBa3 et SbNBa3 en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K	<b>73</b>
<b>III.5</b>	La conductivité électrique d'AsNBa3 et SbNBa3 en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K	<b>74</b>
<b>III.6</b>	La conductivité thermique d'AsNBa3 et SbNBa3 en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K	<b>75</b>
<b>III.7</b>	Le facteur de mérite d'AsNBa3 et SbNBa3 en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K	<b>76</b>
<b>III.8</b>	Variation de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés AsNBa3 et SbNBa3	<b>78</b>
<b>III.9</b>	Indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ pour AsNBa3 et SbNBa3	<b>80</b>
<b>III.10</b>	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour AsNBa3 et SbNBa3	<b>81</b>
<b>III.11</b>	Variation de l'absorption en fonction de l'énergie pour AsNBa3 et SbNBa3	<b>82</b>

# Introduction

## Générale

# Introduction générale

---

## **Introduction Générale :**

Les matériaux ternaires de structure pérovskite représentent une famille de composés remarquables, ils sont présents dans de nombreuses applications technologiques dans le domaine des capteurs et de l'électronique. Cette structure fut découverte par Gustav Rose en 1938 dans les Montagnes d'Oural en Russie, il la nomma pérovskite en hommage au minéraliste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski. Le nom de pérovskite a été donné par la suite à toute structure cristallographique oxydes de formule générale  $ABX_3$ , A est un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X symbolise soit l'oxygène, le fluor ou plus généralement un halogène. On peut également trouver l'anion X sous forme d'hydrure  $H^-$ .

La structure pérovskite, par la multitude des combinaisons chimiques, permet d'avoir de nombreuses propriétés physico-chimiques, allant de l'isolant à grand gap en passant par le ferroélectrique et les semi-conducteurs jusqu'au supraconducteur. Ces différentes propriétés, rendent les matériaux pérovskites très utiles dans différentes applications technologiques comme : l'électro-optique, les guides d'ondes, les fréquences laser, les cellules de mémoire de haute capacité, les cristaux laser, les capteurs d'oxygène à haute température, les condensateurs de haute tension, les matériaux piézoélectriques dans les déclencheurs piézoélectriques etc... [2, 3]. Ce qui a poussé des chercheurs (physiciens et chimistes) à s'investir dans l'étude des structures équivalentes aux pérovskites sous la forme  $M_3AX$ , comme les potentialités d'une symétrie cubique : cette formule générale est nommée structure antipérovskite où les cations A sont situés aux sommets du cube, les cations X au milieu du cube et les atomes M au centre des faces. La structure antipérovskite est ainsi constituée d'un réseau d'octaèdres  $XM_6$  reliés entre eux par les sommets et entourés par les cations A. cette structure est appelée aussi pérovskites-inverses où M et A sont habituellement des atomes métalliques et X un anion ou un élément représentatif (Carbone, Azote, Bore, Oxygène,...).

Les composés antipérovskites, comme leurs consœurs pérovskites, présentent également une variété de propriétés physico-chimiques. À titre d'exemple, on citera :

- Les composés isolants, identifiés par leurs grands gaps, le cas des antipérovskites à base d'oxygène  $A_3BO$ , avec A un alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) et B un élément de la colonne IV (Si, Ge, Sn, Pb),

## Introduction générale

---

- Les composés de type semi-conducteur, les antipérovskites à base d'azote A<sub>3</sub>BN, avec A toujours un alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, Ba) et B élément de la colonne V (P, AS, Sb, Bi).

- Les métaux de type A<sub>3</sub>BN avec A une terre rare ou alcalino-terreux et B un élément de la colonne III et IV,

- Enfin et surtout les supraconducteurs, à l'exemple du MgCNi<sub>3</sub>.

En plus de cet aspect physico-chimique, les antipérovskites possèdent également des propriétés mécaniques et magnétiques très intéressantes. Ces qualités apparaissent dans les structures à base de carbone et d'azote, tel que les composés MC(Mn, Fe)<sub>3</sub> avec  $M = \text{Al, Ga, In, Ge}$ , les métaux-*d* et quelques nitrures(exemple: GaNMn<sub>3</sub> et SnNFe<sub>3</sub>). Ce sont des aimants qui représentent un comportement ferromagnétique, antiferromagnétique, ou encore un arrangement magnétique plus complexe par changement de phase magnétique sous l'effet de la température [4, 5].

En général, la stabilité et la forte dureté de la structure antipérovskite procurent, du point de vue technologique, un intérêt d'une grande importance. Ce qui leur confère une utilisation séduisante dans les milieux à haute température, comme emploi dans des outils de coupage et dans les applications de revêtement dur.

Après la découverte des propriétés supraconductrices, les composés antipérovskite MgCNi<sub>3</sub> [6], les antipérovskites sont devenus, ces dernières années, un axe de recherche attirant et à progression considérable. Les antipérovskites intermétalliques, étroitement liées à MgCNi<sub>3</sub>, ont fait l'objet d'intenses investigations, que cela soit au niveau de la recherche de nouveaux supraconducteurs, ou pour une meilleure compréhension de l'interaction entre la supraconductivité et le magnétisme. En effet, la supraconductivité est un nouveau critère qui différencie une matière d'une autre [7]. Ce critère se distingue par une combinaison entre propriétés électriques et magnétiques sous l'effet de la température. La principale caractéristique de la supraconductivité est basée sur une résistivité zéro au passage d'un courant électrique, ce qui entraîne une circulation du courant sans perte par effet Joule. On n'oubliera pas de citer la seconde propriété fondamentale pour la supraconductivité qu'est l'effet du diamagnétisme parfait de l'effet Meissner [8].

En un mot, la supraconductivité est un nouvel état quantique qui permet une transmission de puissance sans perte, avec des avantages évidents : ex. train à

## Introduction générale

---

lévitation par supraconductivité avec des avantages de vitesse, d'économie d'énergie et de faible bruit. La supraconductivité offre aussi des possibilités de diagnostic médical plus précis grâce à la magnétoencéphalographie et à l'IRM. Elle a également été développée pour moderniser le domaine des énergies renouvelables et les systèmes de stockages d'énergie électrique. Particulièrement par l'utilisation des volants d'inertie maintenue en lévitation magnétique [9] pour le stockage de l'énergie cinétique. L'intégration de cette technologie des paliers supraconducteurs a permis de confirmer un rendement énergétique de 97%, soit une perte de seulement 3% entre les cycles de charge et de décharge, et de prolonger la rotation sur plusieurs heures.

L'inductance supraconductrice est aussi envisagée pour le stockage de l'énergie électrique, cette fois ci sous forme magnétique, sans conversion d'énergie. À l'exemple de la SMES (*Superconductor Magnetic Energy Storage*), l'inductance supraconductrice permet de stocker de l'énergie électrique sous la forme d'un champ magnétique créé par la circulation d'un courant électrique dans un anneau supraconducteur.

La nécessité de mesurer, de modéliser et de comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique devient une préoccupation majeure. Le développement exponentiel de l'informatique et de l'outil devenu universel du logarithme, permettent désormais de maîtriser des techniques de simulation. Celle-ci est en effet aujourd'hui une réalité familière, elle a atteint la puissance de calcul suffisante pour être capable de simuler un système à l'échelle nanométrique. La présentation d'un modèle numérique accompagne et clôt souvent l'étude expérimentale, particulièrement lorsque l'expérimentation reste inaccessible. Elle rend donc possible et facilite le développement de nouvelles technologies dans la conception et la prédiction du comportement de matériaux inédits dans diverses applications. La modélisation doit apparaître comme soutien à la pratique pour réduire les investigations. Elle permet, quoique l'approche expérimentale demeure indissociable de l'étude théorique, de prendre le pas et d'expliquer des phénomènes liés aux propriétés physico-chimiques des matériaux. C'est ce que nous envisageons de traiter dans ce travail afin de caractériser avec une grande précision, différentes propriétés physico-chimiques de matériaux différents, en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique.

# Introduction générale

---

La modélisation quantique de surface progresse et intègre désormais plusieurs effets, avec des précisions croissantes, sur une large gamme de propriétés physico-chimiques de la matière, sans besoin de données expérimentales. L'autre atout majeur de la numérisation est son caractère prédictif. Les simulations quantiques de premiers principes « *ab-initio* » ont vu le jour, en employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (*Density Functional Theory*) développée par Hohenberg-Kohn [10] et Kohn-Sham[11]. La détermination du premier principe à base de la DFT s'avère essentiel pour « défricher » de nouvelles voies d'exploration du comportement physico-chimique de la matière, dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. L'utilisation de la notion d'approximation reste l'élément principal des calculs des structures électroniques. La plupart des progrès récents dans ce domaine sont dus à la réussite des deux approximations, ceux de la densité locale dite LDA (*Local-Density Approximation*) et du gradient généralisé GGA (*Generalized Gradient Approximation*) de la DFT dans sa description des systèmes à plusieurs électrons. Une des techniques les plus efficaces pour effectuer des calculs de structure électronique et de l'énergie totale au sein de la DFT est basée sur la description pseudo-potentielle de l'interaction électron-ion et l'utilisation du jeu de bases d'ondes planes pour l'expansion des orbitales mono-électroniques. C'est cette méthode, DFT + pseudo-potentielle + ondes planes, que nous avons utilisé pour réaliser la présente étude.

Il s'agit là d'un axe de recherche extrêmement actif et riche pour d'innombrables progrès, tant scientifique que technologique, dans le domaine de notre connaissance des propriétés structurales, élastiques, optoélectroniques, et thermoélectriques des antipérovskites, de type métalliques et semi-conducteurs. Il reste alors à l'expérimentateur de monter des dispositifs expérimentaux pertinents pour valider ces calculs, et d'en ressortir les diverses applications possibles. Ainsi, ce travail d'échange entre expérimentateurs et modélisateurs permettra à la communauté scientifique de progresser, l'objectif de cette thèse est d'y contribuer et de mettre en évidence tout le potentiel, que renferment les matériaux antiperovskites, par la prévision de leurs différentes propriétés physico-chimiques.

Notre travail consiste à examiner une série de matériaux supraconducteurs à base de Nickel sous la forme  $XNi_3$  (avec  $X = Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt$  et  $Pb$ ) en utilisant, comme stipulé auparavant, les simulations quantiques des

## Introduction générale

---

premiers principes « *ab-initio* ». Ces modèles combinent des calculs de différents types qui couvrent différentes échelles, tant atomique que macroscopique, par implémentation de la matière dans le code Wien2k. Ce programme repose sur un traitement trous électrons du matériau et constitue un logiciel complet pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des solides. Il se sert d'une application réussie pour la résolution numérique des fonctions d'onde de Kohn et Sham dans tout l'espace et de façon très précise. Le but est de classer cette large gamme de matériaux supraconducteurs et prédire leurs différentes applications dans les dispositifs électroniques. Ceci pourra ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine du développement de l'énergie de demain.

Cette thèse s'intéressera également au rôle de plus en plus important des semi-conducteurs, que ce soit dans le domaine optique (ex. la réalisation des diodes lasers, les capteurs...) ou dans le domaine de la thermoélectricité. On étudiera tout particulièrement deux composés :  $\text{AsNBa}_3$  et  $\text{SbNBa}_3$ . Le code BolztraP, décrit en annexe 1, sera l'outil de calcul principal dans l'étude des différents paramètres thermoélectrique.

Le travail exposé ici s'emploiera à mettre en évidence les propriétés physiques originales de ces hétérostructures pour en définir précisément les applications réalisables. Il s'articulera de la manière suivante :

- Après l'aperçu évoqué sur les matériaux antiperovskites et sur les opportunités qu'ils offrent et aux possibilités de nouvelles techniques de fabrication de matériaux de plus en plus performants. Nous aborderons au premier chapitre des discussions sur les paramètres fondamentaux de la mécanique quantique et les diverses méthodes de résolution approchée : Born et Oppenheimer, approximation des électrons libres Hartree-Fock, ainsi que l'approche Kohn-Sham de l'équation de Schrödinger électronique. Nous discuterons sur les différentes méthodes qu'on aura à utiliser au cours de ce travail, notamment les méthodes basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation et la méthode FP-LAPW. On clôturera ce chapitre par la présentation du code de calcul Wien2k, spécialement par sa particularité à la résolution numérique des fonctions d'onde de Kohn et Sham. Le logiciel Wien2k permet d'effectuer des calculs complets de structures électroniques, magnétiques et optiques des solides.

## Introduction générale

---

- Le deuxième chapitre englobera l'ensemble des résultats trouvés les matériaux antipérovskites de type métallique. Les propriétés élastiques, structurales, électroniques et thermoélectriques d'une bonne série de matériaux à base de Nickel sous la forme  $XNi_3$  (X étant du Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt et Pb) seront exposées et interprétées de façon rigoureuse.
- Les matériaux antipérovskites semi-conducteurs seront étudiés au troisième chapitre, nous exposerons un certain nombre de techniques permettant d'analyser les différentes propriétés, spécialement les propriétés optiques du réseau de matériaux semi-conducteurs cités, en accentuant tout particulièrement sur leurs différences avec les composés métalliques.
- Enfin, nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude. Un classement des matériaux suivant leurs applications sera établi et des perspectives à ce travail seront proposées.

### Références Bibliographiques :

- [1] T. Belaroussi, «Etude des propriétés optoélectroniques et thermiques des antipérovskites  $MNi_3$  (M=As, Sb) » Mémoire de doctorat, USTO (2011).
- [2] S. Lin, Z. Xiu, J. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu, G. Feng, J. Alloy. Compd. 457 (2008) L12
- [3] V.M. Longo, L.S. Cavalcante, A.T. de Figueiredo, L.P. Santos, E. Longo, J.A. Varela, J.R. Sambrano, C.A. Paskocimas, F.S. De Vicente, A.C. Hernandez, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 091906.
- [4] K. Motizuki, H. Nagai, T. Tanimoto, J. Phys. 49 (1998) 8.
- [5] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Phys. Solid State 49 (2007) 1704.
- [6] N. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava, Nature 411 (2001) 54
- [7] L.M. Falicov, IEEE Journal of Quantum Electronics. 25. No II. (1989).
- [8] S. Regnaud, «Réalisation et instrumentation d'une station fort courant pour le test de câbles supraconducteurs», Mémoire Diplôme d'Ingénieur. C.A.N.M. Paris (2000).
- [9] M. Minami, S. Nagaya, H. Kawashima, T. IEE Japan, 120 (2000) 10.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, (1964) 864.
- [11] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.

**Chapitre I**  
**« Aperçu sur le cadre  
théorique »**

## I.1 Introduction :

Afin de connaître les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux, plusieurs méthodes de calculs ont été élaborées. Elles sont classées en trois catégories :

- 1) Les méthodes empiriques qui exigent des données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- 2) Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour la détermination des structures de bandes.
- 3) Les méthodes ab-initio (de premier principe) qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Dans ce chapitre, nous exposerons les formalismes qui constituent la base du calcul ab-initio tels que le théorème de Hohenberg-Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger et les équations de Kohn-Sham, sans oublier également des différentes approximations physiques (approximation de Born et Oppenheimer), expression approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation) et numériques (échantillonnage de la zone de Brillouin, énergie de coupure) qui sont nécessaires pour pouvoir étudier l'état fondamental d'un matériau solide.

Un système défini par des électrons qui sont très fortement corrélés est dit système à plusieurs particules, la résolution de l'équation de Schrödinger pour ce cas-là n'est accessible qu'après certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine approche physique. Les méthodes qui ont le plus de succès sont les méthodes dites de premier principe :

- 1) Les méthodes de Hartree-Fock (HF) ou post-Hartree-Fock, communes aux chimistes.
- 2) La méthode de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT (Density Functionnal theory), qui est plus utilisée par les physiciens.

Ces méthodes ont pour objectif de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer la fonction d'onde ( $\psi$ ) et l'énergie d'un système quantique décrit par l'équation de Schrödinger  $H\psi = E\psi$ , où  $H$  est l'opérateur Hamiltonien qui rend compte des interactions qui existent entre les noyaux de la molécule, entre ses électrons et entre noyaux et électrons, et  $E$  : L'énergie propre du système associée à l'Hamiltonien (énergie cinétique et potentielle).

## I.2 Résolution de l'équation de Schrödinger (approche Classique):

L'équation de Schrödinger d'un système donné, comporte trois termes fondamentaux propres au système: L'opérateur Hamiltonien  $H$ , l'énergie  $E$ , et la fonction d'onde ( $\psi$ ).

# Chapitre I : Aperçu sur le Cadre Théorique

L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Les formules sont exprimées en unités atomiques (u.a.).

Soit :

$$H = T_{el} + T_{noy} + T_{el-noy} + V_{el-el} + V_{noy-noy} \quad (I.1)$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{Z_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{r_{ij}} \quad (I.2)$$

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est composée de termes  $T_{el}$  pour les électrons et  $T_{noy}$  pour les noyaux. La contribution à l'énergie potentielle est attractive entre électrons et noyaux ( $V_{el-noy}$ ), cette interaction est stabilisante, alors que les autres contributions ( $V_{noy-noy}$ ) et ( $V_{el-el}$ ) sont déstabilisantes.

## I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé. On peut donc considérer que les noyaux sont figés. Leur énergie cinétique est de ce fait nulle ( $T_{noy} = 0$ ) et l'énergie de répulsion coulombienne entre noyaux devient une constante ( $V_{noy-noy}$ ). Avec ces considérations, le problème devient celui d'un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur  $V_{ext} \propto V_{noy-noy}$ ). L'Hamiltonien aura par conséquent des contributions de type nanoélectroniques ( $T_{el}$  et  $V_{noy-el}$ ) et biélectronique ( $V_{el-el}$ )

$$H = T_{el} + T_{noy-el} + V_{el-el} \quad (I.3)$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{Z_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (I.4)$$

## I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La physique de la matière condensée a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre important des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations des calculs ne cessent de se développer depuis la première approximation faite par Dirac (1929) dans le but de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. En effet, le développement de la théorie de

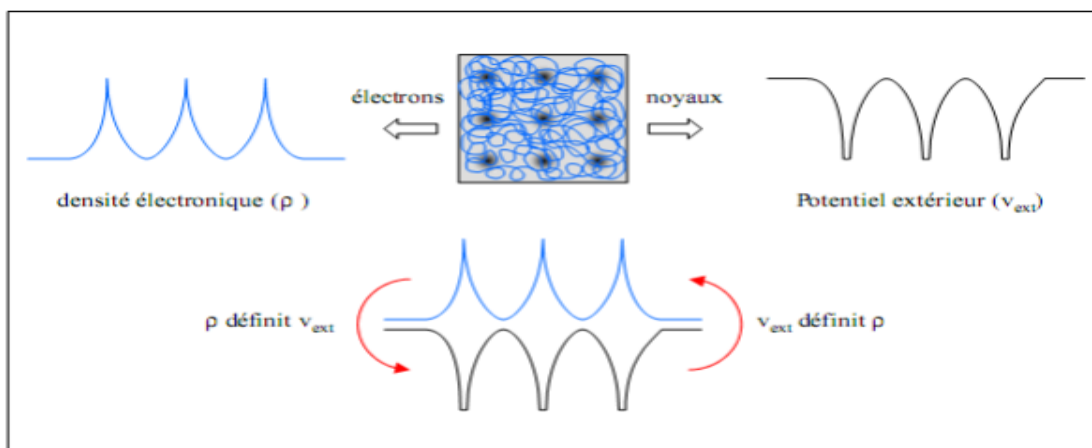
# Chapitre I : Aperçu sur le Cadre Théorique

la densité fonctionnelle [1, 2] (DFT) couplée avec l'approximation de la densité locale (LDA), a été mise en évidence pour résoudre ce type de problèmes et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unité.

Pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système  $\rho$ . Un des avantages des méthodes DFT, est que la résolution de l'équation ne fait intervenir que l'observable  $\rho$  qui est définie dans l'espace réel  $R^3$ , au lieu de l'espace de configuration à  $3N$  variables, dans lequel est définie la fonction d'onde. Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à  $N$  corps s'effondre littéralement lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. La densité électronique est une grandeur essentielle dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il est donc nécessaire de la définir avant d'aborder les fondements de la DFT.

## I.3.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Pour un système électronique décrit par un Hamiltonien électronique  $H_{el}$ , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont obtenues par la minimisation de la fonctionnelle  $E\psi$ . Pour un système à  $N$  électrons, le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  fixe complètement  $H_{el}$ . La connaissance du potentiel externe et le nombre d'électrons déterminent de façon unique l'Hamiltonien, ce qui permettra par la suite d'accéder à l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental [2- 4]. D'un point de vue électronique, on peut voir un système atomique de deux façons: à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique.



**Figure I.1:** Premier théorème de Kohn et Hohenberg.

La densité électronique et le potentiel extérieur sont étroitement liés, car ces deux quantités semblent, comme le montre la figure I.1, être l'une l'image de l'autre. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, sert de motivation théorique à l'idée qu'à une

# Chapitre I : Aperçu sur le Cadre Théorique

---

densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  est déterminé à une constante près, par la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Cette dernière fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  détermine également de façon unique, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés physiques du système. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn utilise comme variables la densité électronique, le nombre d'électrons  $N$  et les distances inter atomiques  $\vec{R}_\alpha$ .

$$\rho \Rightarrow \{N, Z, \vec{R}_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \psi_{\text{fondamentale}} \Rightarrow E_{\text{fondamentale}} \quad (\text{I.5})$$

L'énergie totale est donc fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ ,  $E = E[\rho(\vec{r})]$  que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système  $(N, V_{\text{ext}})$  de celles qui ne le sont pas :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{\text{el}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{el-el}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{noy-el}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.6})$$

$$= F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (\text{I.7})$$

$$\text{Avec : } F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = T_{\text{el}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{el-el}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.8})$$

La fonctionnelle  $F_{\text{HK}}$ , dite de Hohenberg-Kohn est indépendante du système, elle regroupe l'énergie cinétique des électrons  $T_{\text{el}}$  et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons. Leurs expressions explicites ne sont pas établies, mais le terme  $V_{\text{el-el}}$  peut être déduit de l'énergie de Hartree :

$$V_{\text{el-el}} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r}-\vec{r}'\|} d^3 \vec{r} \cdot d^3 \vec{r}' \quad (\text{I.9})$$

## I.3.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le second théorème de Hohenberg et Kohn est établi pour assurer que la densité électronique considérée est bien celle de l'état fondamental. L'énoncé de ce théorème peut être formulé de la façon suivante : L'énergie  $E[\rho_{\text{test}}]$ , associée à toute densité d'essai satisfaisant les conditions limites nécessaires  $\rho_{\text{test}} \geq 0$  et  $\int \rho_{\text{test}}(\vec{r}) d^3 r = N$  et associée à un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$ , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental  $E[\rho_{\text{fond}}]$ . Ce théorème est le principe variationnel exprimé pour une énergie qui est une fonctionnelle de la densité électronique  $E[\rho]$  et non une fonctionnelle de la fonction d'onde  $E[\psi]$  [5].

A la lecture des deux théorèmes, nous pouvons dire que toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{\text{ext}}$ , peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique correspondante est celle de l'état fondamental.

## I.3.3 Les équations de Kohn-Sham :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie totale d'un système de  $N$  électrons interagissant est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système, on a donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique,  $F_{HK}$ , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes ( $T_{el}$  et  $V_{el-el}$ ) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement leur expression analytique pour le système de  $N$  électrons interagissant est inconnue. Kohn et Sham ont envisagé ce problème d'une autre façon [6], de la même manière que l'expression exacte l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), l'énergie cinétique doit avoir une expression aussi précise que possible. Pour cela, ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité  $\rho(\vec{r})$  que le système en interaction.

La correspondance entre un système d'électrons en interaction et un système où les électrons sont sans interaction en réalité, a plusieurs conséquences [1] :

1) Passage d'une description basée sur une fonction d'onde à  $N$  électrons à  $N$  fonctions d'ondes  $\varphi_i$ .

2) Détermination de la densité d'état à travers la sommation des  $|\varphi_i|^2$  au lieu de considérer l'intégrale de  $|\psi|^2$ .

3) Décomposition de l'énergie cinétique  $T_{el}$  et de l'énergie potentielle  $V_{el-el}$  en deux parties ; classique et non classique. L'énergie cinétique classique  $T_{el}^{ind}$  est celle d'un système d'électrons dépendants, et l'énergie potentielle classique  $V_{el-el}^{cla}$  n'est autre que l'énergie de Hartree. Les autres énergies non classiques ont été regroupées dans une fonctionnelle appelée énergie d'échange et de corrélation,  $E_{xc}$ . La fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation contient tout ce qui n'est pas connu d'une manière exacte :

$$H = (T_{el} - T_{el}^{ind}) + V_{el-el} + T_{el}^{ind} = T_{el}^{ind} + V_{el-el}^{ind} \quad (I.10)$$

Ce terme d'échange et corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn  $F_{HK}$ . Nous passons d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles  $T_{el}[\rho]$  et

# Chapitre I : Aperçu sur le Cadre Théorique

$V_{el-el}[\rho]$  à une expression où les fonctionnelles  $T_{el}^{ind}[\rho]$  et  $V_{el-el}^{cla}[\rho]$  sont connues et où le terme  $E_{xc}$  représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire, l'énergie d'échange et corrélation.

A travers cette approche Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit,  $E_{xc}$ . Donc, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système. L'énergie totale du système passe alors d'une somme de contributions indépendantes ( $F_{HK}$ ) et dépendantes du potentiel externe ( $V_{ext}$ ), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ( $T_{el-el}^{ind}$ ) avec un terme dépendant d'un potentiel effectif. Ce potentiel effectif ( $V_{eff}$ ) contient le potentiel externe ( $V_{ext}$ ), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange et corrélation ( $V_{xc}$ ), est définie comme :

$$V_{ex} = \frac{\partial V_{ex}}{\partial \rho} \quad (I.11)$$

Le choix de Kohn et Sham qui se réfère à un système fictif de  $N$  électrons sans interaction, implique la résolution de  $N$  équations de Schrödinger "mono électroniques". Cela amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham [7]. La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons, la seconde équation utilise le potentiel ( $V_{eff}$ ) estimé dans les  $N$  équations de Schrödinger afin d'obtenir les  $\phi_i$ .

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{\rho}^{eff}(\vec{r}) = V^{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_s[\rho(\vec{r})] \quad (I.12)$$

$$V_{eff} \rightarrow \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{eff}(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (I.13)$$

La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des  $N$  fonctions d'onde  $\phi_i$  obtenues.

$$\phi_i(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (I.14)$$

Du fait de leur interdépendance, ces trois équations doivent être résolues de manière auto cohérente.

## I.4 Traitement du terme de l'échange et de corrélation :

A ce niveau, il est indispensable d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, afin d'offrir une description aussi précise que possible du système. La partie inconnue dans la fonctionnelle densité  $E[\rho]$  a été réduite à la fonctionnelle

## Chapitre I : Aperçu sur le Cadre Théorique

---

universelle de Hartree-Fock  $F_{HK}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

L'énergie d'échange et corrélation regroupe dans ce cas-là les termes cinétiques et électrostatiques, non-classiques ( $T_{elecdep}$  et  $V_{eleccla}$ ). Non-classique, signifie la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace: principe d'exclusion de Pauli (les électrons de même spin se repoussent). D'autre part, deux électrons de spins opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter-électroniques d'ordre purement quantique, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans  $E_{xc}$ . La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne due au respect du principe de Pauli, tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque ces électrons d'état de spin différents sont séparés [8]. Le choix de Kohn et Sham est donc plus judicieux, car l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale. Dans le cas présent il ne figure que l'échange dont l'effet est dominant dans  $E_{xc}$  ( $E_C \approx 10\% E_{xc}$ ) [9].

### I.4.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $r$  [10, 11]. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(r)$ , il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange et corrélation totale  $E_{xc}$  s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange et corrélation par particules  $\varepsilon_{xc}$  telle que :

$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d(r) \quad (I.15)$$

Les valeurs  $\varepsilon_{xc}$  ont été paramétrées à partir de calculs Monte-Carlo pour un gaz d'électrons homogène en interaction. L'application d'une telle approximation à un système non-uniforme se traduit par la considération que localement la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Une telle approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement [12].

## Chapitre I : Aperçu sur le Cadre Théorique

---

Le terme d'échange et de corrélation est mis sous la forme de deux contributions :

$$E_{xc}[\rho(r\mathbf{r})] = E_c[\rho(r\mathbf{r})] + E_x[\rho(r\mathbf{r})] \quad (\text{I.16})$$

Les deux contributions sont déterminées à l'aide de deux modèles. Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

### **I.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :**

L'approximation de la densité locale (LDA) est définie par le fait de considérer le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, cette description locale donne des résultats avec une précision satisfaisante. Cependant, certaines quantités physiques telles que l'énergie de cohésion sont fortement surévaluées, tandis que d'autres, comme le paramètre de maille et la longueur de liaison sont sous-estimés. Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations ; comme l'approximation du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration à la LDA et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange et corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais d'une manière plus générale comme une fonction de la densité et de sa variation locale. Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman et al.[13]. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'approximation du gradient généralisé (GGA), vient pour renforcer le caractère local de la vision de la densité. Le terme d'échange et de corrélation n'est pas seulement une fonction locale de la densité électronique, mais dépend aussi de son gradient [14, 15]. La (GGA) donne l'énergie d'échange et de corrélation sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla} \rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{I.17})$$

### I.4.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ :

Tran et Blaha [16] ont publié une nouvelle version du potentiel d'échange proposée par Becke et Johnson [17]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potential » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) où ces derniers l'ont implémenté récemment dans le code Wien2k [18] puis testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [19] qui a été conçu pour la reproduction du potentiel effectif optimisé (PEO). Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA fournit toujours des énergies de gap sous-estimées [20]. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [16] ont introduit une simple modification du potentiel BJ originale, chose qui a donné un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses telles que les fonctionnelles hybrides [20, 21] et la méthode GW [22- 24]. Cette méthode permet donc de calculer les gaps d'énergie des solides avec une précision meilleure.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [16] a la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = c(r)V_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I.18})$$

ou  $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2$  est la densité des électrons,

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \phi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \phi_{i,\sigma}(r)$  est la densité de l'énergie cinétique,

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left( 1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{I.19})$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(r)$  est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [25] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme  $x_{\sigma}$  dans l'équation (I.19) a été déterminé à partir de  $\rho_{\sigma}(r) \nabla \rho_{\sigma}(r) \nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$  et  $t_{\sigma}(r)$ ; tandis que le terme  $b_{\sigma}(r)$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left[ \frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.20})$$

L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.

## Chapitre I : Aperçu sur le Cadre Théorique

---

Dans l'équation (I.16),  $c$  a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{V_\rho(r)}{\rho(r)}$  [16] :

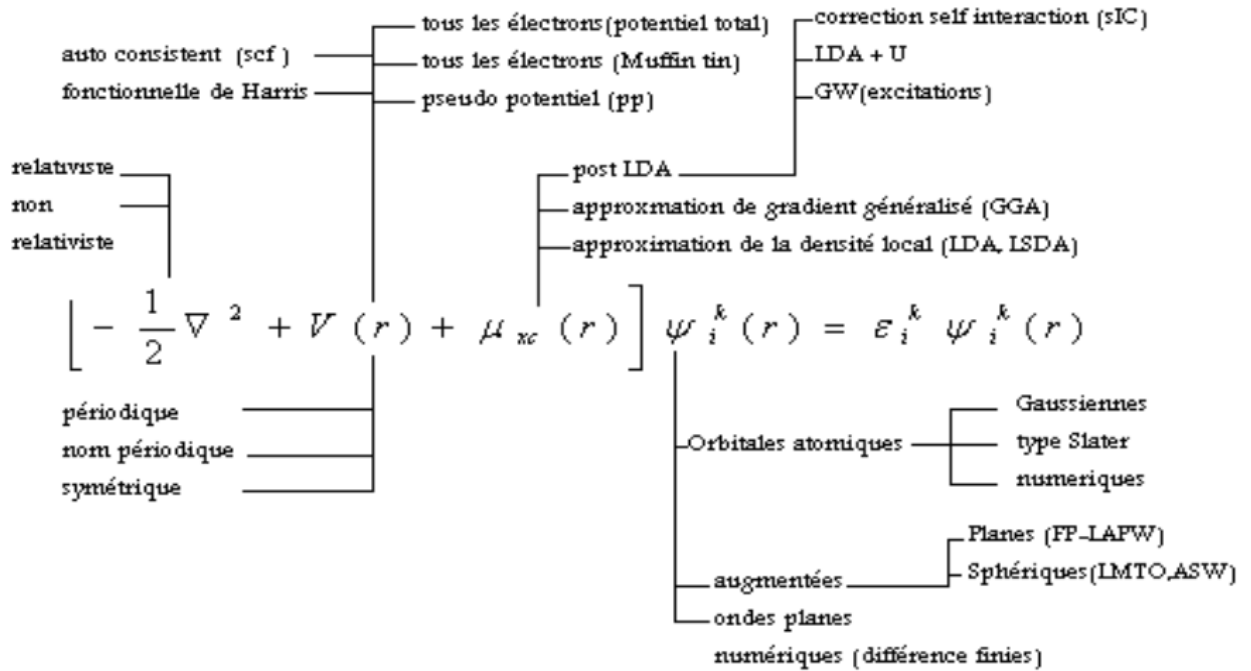
$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|V_\rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.21)$$

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

### I.5 Méthode de résolution des équations de Kohn-Sham à une seule particule :

Selon les représentations utilisées pour la densité électronique, le potentiel et les orbitales KS, différentes méthodes basées sur la DFT peuvent être classées. Plusieurs différents choix sont faits, afin de minimiser les temps et les coûts des calculs. Parmi ces méthodes, on peut citer ; la méthode des pseudos potentiels (PP) [26,27] et la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) [28]. D'autres méthodes plus faciles et rapides existent, telles que ; la méthode des ondes sphériques augmentées (ASW) [29] et la méthode des orbitales linéaires muffin-tin (LMTO) [30] qui sont surtout employées pour les systèmes compacts et à très grande symétrie. La figure I.2 montre les différents choix d'implémentations des méthodes citées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité à partir de l'équation de Schrödinger.

# Chapitre I : Aperçu sur le Cadre Théorique



**Figure I.2** : Représentation schématique des méthodes de calcul utilisant la DFT.

Le choix d'implémentation dépend du traitement fait pour les termes de l'énergie cinétique, l'énergie d'échange et de corrélation, le potentiel et bien évidemment de la base. Les règles de sélection des implémentations doivent donc tenir compte de la spécificité des quatre grandeurs :

- 1) L'énergie cinétique peut être non relativiste dans le cas des atomes légers, mais pour des atomes lourds, un traitement relativiste est nécessaire pour de bon résultat.
- 2) L'énergie d'échange et de corrélation, dont le choix est relativement indépendant.
- 3) La base dépend de la nature des électrons (de cœur ou de valence), de la périodicité ou la non périodicité du système. Elle peut être formée d'orbitales localisées, atomiques, ou d'ondes planes.
- 4) Le potentiel est étroitement lié au choix de la base.

La résolution des équations de Kohn et Sham repose sur la construction des orbitales liées qu'on la forme

$$\phi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (I.22)$$

Les  $\phi_\alpha(r)$  sont les fonctions de la base et les  $C_{i\alpha}$  les coefficients du développement en série de  $\phi_i(r)$ . Ces coefficients sont les seules variables du problème, puisque la densité ne dépend que des orbitales de Kohn et Sham. En utilisant le principe variationnel, les solutions

## Chapitre I : Aperçu sur le Cadre Théorique

des équations de KS permettent de déterminer les  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent bien évidemment l'énergie totale. La fonctionnelle  $T_S[\rho]$  peut être éliminée en réécrivant l'énergie totale en fonction des valeurs propres de l'énergie d'une seule particule :

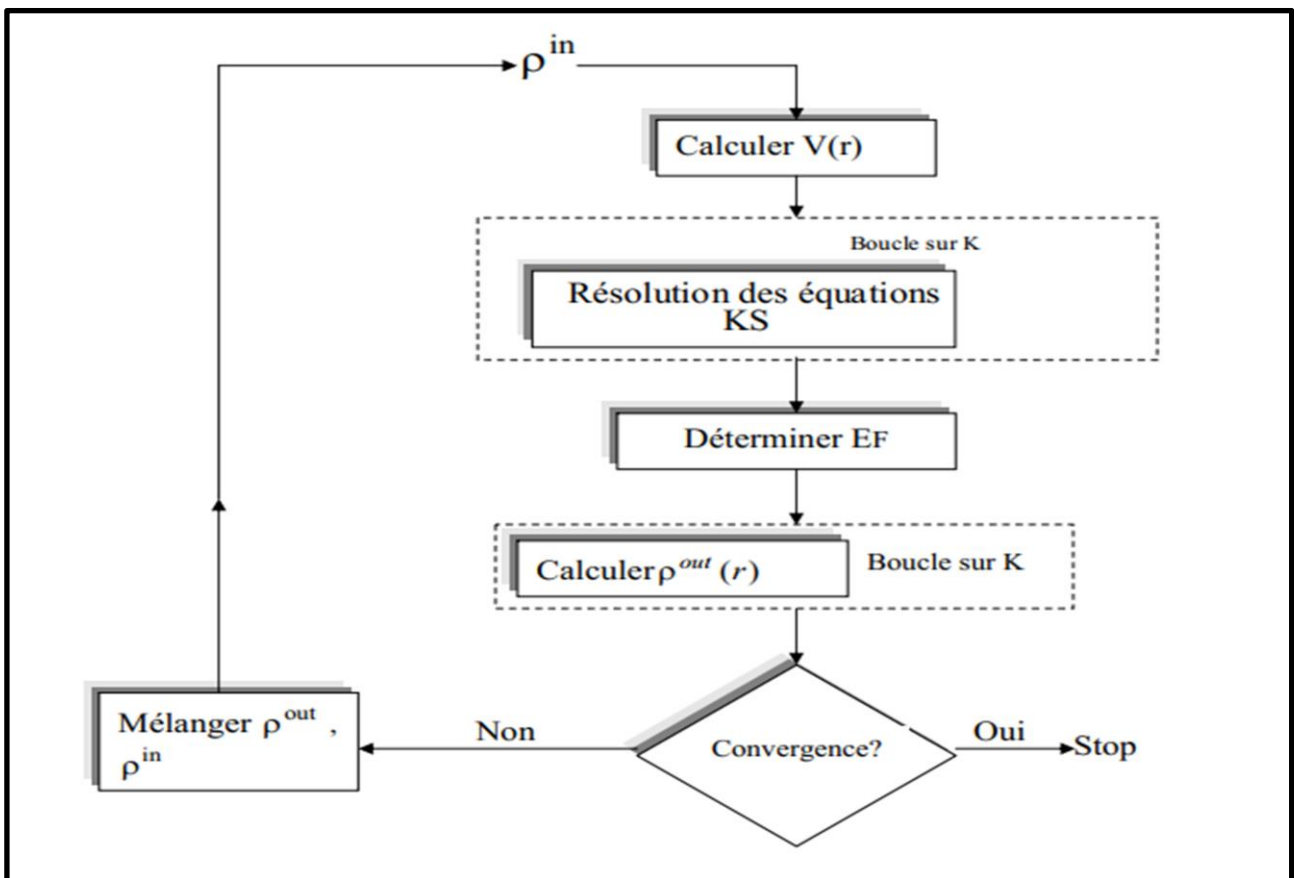
$$E(\rho) = E_{ii}(\rho) + \sum \epsilon_i + E_{XC}(\rho) + \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r})(V_{XC}(\vec{r}) + V_H(\vec{r})) \quad (I.23)$$

Où  $\epsilon_i$  sont les valeurs propres du problème :

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (I.24)$$

Les calculs de la fonctionnelle de la densité nécessitent l'optimisation des coefficients  $C_{i\alpha}$  et la détermination de la densité de charge. La procédure utilisée fonctionne séparément et hiérarchiquement. La connaissance des  $C_{i\alpha}$  permet la résolution de l'équation (I.24) pour une densité électronique donnée. Ensuite, il faut résoudre le problème aux valeurs propres liant l'hamiltonien  $H$  et  $S$  les matrices de chevauchement, en chaque point irréductible de la zone de Brillouin.

$$(H - \epsilon_i S C_i) = 0 \quad (I.25)$$



**Figure I.3 :** Cycle self consistant des calculs.

### I.6 Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées:

La DFT est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Mais, le choix adéquat d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Kohn et Sham est une étape très importante qu'on doit faire. Il existe plusieurs, parmi elles on trouve :

✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [31,32], dans lesquelles les orbitales atomiques sont exprimées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales.

✓ La méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) mise en œuvre par Herring [33] qui est fondée sur la séparation du potentiel du cœur ionique et du potentiel cristallin au-delà du cœur ionique. Cette méthode est basée sur le principe d'orthogonalisation tiré du théorème d'annulation de Phillips (1958) [34].

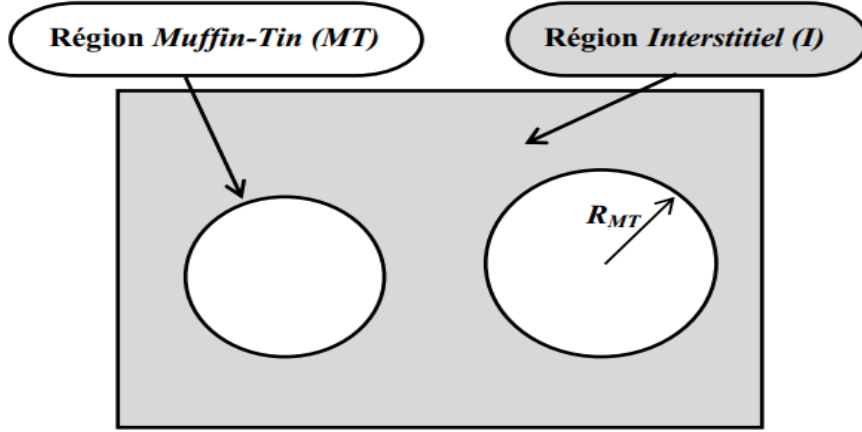
✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [35] qui reposent sur un principe où le potentiel est représenté dans une forme appelée « muffin-tin », et possédant une symétrie sphérique. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [36] sont : ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)[37].

#### I.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW):

En 1937 Slater a développé la nouvelle méthode APW (pour Augmented Plane Wave)[36] pour décrire le potentiel cristallin. Slater a exposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin. Suivant cette approximation, la cellule unitaire sera divisée en deux types de régions (Figure I.4) :

✓ La région Muffin-Tin (MT), prise près du noyau atomique, définie par des sphères «Muffin-Tin» (MT) de rayon  $R_a$ . Le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solutions de l'équation de Schrödinger».

✓ La région interstitielle (I) située entre les atomes, où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.



**Figure I.4:** Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».

$$V(r) \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.26)$$

Où

$R_\alpha$  est le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la maille unitaire,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$  et  $G$  est le vecteur de l'espace réciproque.  $K$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),  $r$  est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère et  $U_l(r)$  est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui est donnée par :

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (I.27)$$

$E_l$  est un paramètre et  $V(r)$  est le composant sphérique du potentiel dans la sphère, avec  $E_l$  l'énergie de linéarisation et  $V(r)$  le potentiel Muffin-Tin.

Les fonctions radiales définies par cette équation (I.27) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même Hamiltonien qui disparaît sur la frontière de la sphère [38,39]. Le chevauchement de ces derniers est construit à partir de ;

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (I.28)$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales correspondantes aux énergies  $E_1$  et  $E_2$ , respectivement.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions [40, 41] en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant,

cependant, les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E$  est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère muffin-tin MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R\alpha)} \sum C_G J_l(|K + G|R\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (I.30)$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère.  $R\alpha$  : est le rayon de la sphère MT.

Les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_l$ . Ces deux termes sont appelés les coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.30). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [42] et par Andersen [36].

### **I.6.2. Principe de la méthode LAPW :**

En 1975, Anderson [37] a proposé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [43]. Cette méthode était destinée pour résoudre les équations de Kohn et Sham afin de trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Dans la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies exactement comme dans la méthode APW (équation. I.32) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire à la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (I.31)$$

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

$$V(r) \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I-32)$$

Où

$B_{lm}$  sont les coefficients de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie, comme les coefficients  $A_{lm}$  pour la fonction radiale  $U_l$ . Dans la méthode LAPW, les fonctions sont des ondes planes seulement dans la région interstitielle comme dans la méthode APW, cependant à l'intérieur des sphères, les fonctions sont des ondes planes linéairement augmentées qui possèdent plus de liberté variationnelle. La fonction radiale peut être développée en fonction de sa dérivée au voisinage de  $E_l$  par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (I-33)$$

Où :  $0((E - E_l)^2)$  est l'erreur quadratique énergétique.

L'erreur introduite dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie de bande, est de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et  $(E - E_l)^4$ , respectivement. Mais, malgré cet ordre d'erreur, les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur de  $E_l$ , de traiter toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie. Dans le cas où ceci est impossible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l = 0$  à la surface de la sphère, sa dérivée sera  $\dot{U}_l \neq 0$ . Par conséquent, le problème de la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Dans le but de généraliser la méthode LAPW, Takeda et Kubler [44] ont proposé l'utilisation des  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées. Chaque fonction radiale possède son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent diminuer. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour garantir la

convergence demande un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FPLAPW standard.

### I.6.3 Concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [37] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Donc, cette méthode garantit la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{I.34})$$

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

$$V(r) \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I.35})$$

### I.7 Le code Wien2K :

Historiquement, le code de simulation WIEN a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz [45] de l'institut de chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2K.

Le code Wien2K est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FPLAPW. Il a été appliqué avec réussite pour le gradient du champ électrique [46,47], les minéraux, les surfaces des métaux de transition [48], les oxydes non ferromagnétiques [36] et même les molécules [37]. Le package Wien2K est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous le système d'exploitation UNIX. Il comporte plusieurs programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELSCRIPT. La procédure de calcul passe par :

a) Initialisation:

Dans l'initialisation, la première étape c'est de créer un fichier d'entrée case.struct. Ce fichier contient tous les détails de la structure tels que : le type de réseau, le groupe d'espace, les paramètres de maille et les positions des atomes à l'intérieur de la cellule. Après avoir généré le fichier case.struct on peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne

## Chapitre I : Aperçu sur le Cadre Théorique

---

init\_lapw, qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

### **Les programmes nécessaires sont :**

**NN** : un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance  $f$ , d'habitude pris égal à 2) et qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin.

**SGROUP** : ce programme détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non équivalents et produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié. Le fichier de sortie est appelé case.struct-sgroup.

**SYMMETRY** : est un programme qui génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrit dans le fichier case.struct\_st, il détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, et génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**LSTART** : un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisées par DSTART et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de la structure de bande (c'est-à-dire on choisit le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur des états de valence.

**KGEM** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre de points K dans toute la première Z.B.

**DSTART** : génère une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self consistent') par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

b) Calcul auto-cohérent:

Quand les étapes d'initialisation sont terminées, Le cycle SCF est lancé et répété jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée (Figure I.5). Ce cycle passe par les étapes suivantes :

**LAPW0** : calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb  $V_c$  et du potentiel d'échange et corrélation  $V_{xc}$  à partir de la densité.

**ORB** : calcule le potentiel dépendant des orbitales pour la DFT+U.

**LAPW1** : trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres par une méthode de diagonalisation.

**LAPW2** : calcule l'énergie de Fermi et les densités de valence.

**LAPWDM** : calcule la matrice de densité nécessaire pour le potentiel des orbitales générées par ORB.

**LCORE** : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.

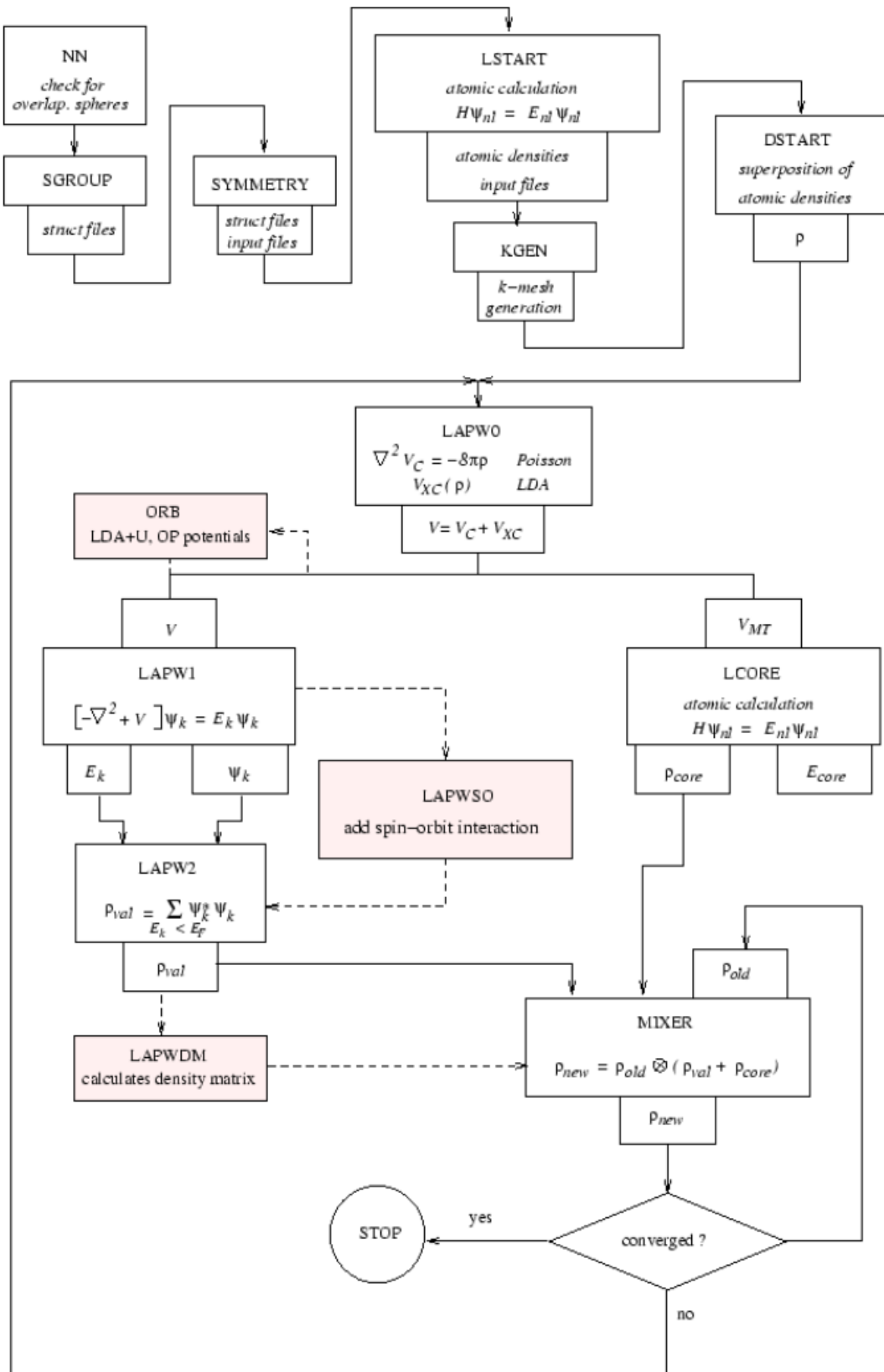
## Chapitre I : Aperçu sur le Cadre Théorique

---

**MIXER** : Mélange les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, la densité d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont présentés dans l'organigramme suivant (Figure I.5)

c) Détermination des propriétés :

Après la convergence du cycle SCF, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles on trouve : la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge et les propriétés optiques.



**Figure I.5:** Organigramme du code Wien2K [49]

## I.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les principales méthodes et les approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à une étude ab-initio basée sur la théorie de la DFT. Nous avons donné un aperçu sur des approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et celle de Becke et Johnson modifiée « TB-mbj », qui permet d'éliminer la sous-estimation des énergies de gap.

Nous avons aussi donné un aperçu sur le principe de fonctionnement du code utilisé dans notre thèse qui est le Wien2k développé par P. Blaha et K. Schwartz de l'Université Technique de Vienne.

### Références Bibliographiques :

- [1] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [2] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [3] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50, 697 (1983).
- [4] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7, 1295 (1974).
- [5] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [6] V. Heine and M. J. G. Lee, Phys. Rev. Lett 27, 811 (1970).
- [7] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [8] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1983).
- [9] R. Zeller, P. Lang, B. Drittler, and P. H. W. H. Butler, P. H. Dederichs, A. Gonis, and R. Weaver, MRSSymposia Proceedings No. 253, 357 (1992).
- [10] A. D. Becke, Phys. Rev. A, 38, 3098 (1988).
- [11] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B, 46, 6671 (1992)
- [12] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A, 140, 1133 (1965)
- [13] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 40, 3652 (1989).
- [14] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 32, 8412 (1985).
- [15] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [16] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226 (2009).
- [17] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221 (2006).
- [18] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, J. Phys. Condens. Matter 19, 196 (2007).
- [19] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstrin, M.R. Castell, G.A.D. Briggs and A.P. Sutton, Phys. Rev. B 56, 4900 (1997)
- [20] S. Mamoun. Thèse Doctorat, Lorraine University, Metz-France. (2013).
- [21] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria and R. L. Martin, J. Chem. Phys. 123, 174 (2005).
- [22] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber and J. G. Angyan, J. Chem. Phys. 125, 249 (2006).
- [23] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. Vol. 99, 246403, (2007).
- [24] W. C. Aulbur, M. Städele and A. Görling, Phys. Rev. B 62, 7121 (2000).
- [25] S. V. Faleev, M. V. Schilfgaarde and T. Kotani, Phys. Rev. Lett. 93, 126 (2004).
- [26] J. C. Phillips et L. Kleinman, Phys. Rev., vol. 116, 287 (1959)
- [27] E. Antoncik, J. Physics and Chemistry of Solids, vol. 10, 31 (1959).

## Chapitre I : Aperçu sur le Cadre Théorique

---

- [28]- N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991)
- [29] V. Eyert, Int. J. Quant. Chem. 77. 1007 (200)
- [30] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12. 3060 (1975 )
- [31] A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989).
- [32] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. B 83, 195134 (2011).
- [33] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [34] J.C. Slater, Volume 2. 8 (1965).
- [35] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [36] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. Lett. 116, 287 (1959).
- [37] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [38] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [39] V. Heine and M. J. G. Lee.Phys. Rev. Lett 27, 811 (1970).
- [40] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [41] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [42] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).7
- [43] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [44] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F5, 661 (1979).
- [45] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, 3(2018).
- [46] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [47] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [48] K. Shwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [49] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).

**Chapitre II « Propriétés  
structurales, élastiques,  
électroniques et thermiques  
des antipérovskites  $XNi_3$  »**

# Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites $XNNi_3$

---

## II.1 Introduction :

En suivant la structure de thèse détaillée dans l'introduction et par le biais de la méthode de calcul développée dans le premier chapitre, les antipérovskites de type métallique à base de Nickel sous la forme  $XNNi_3$  ( $X = Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt$  et  $Pb$ ), sont les matériaux examinés dans ce chapitre. Le matériau  $ZnNNi_3$  représente le premier supraconducteur sans carbone riche en Ni. Il a été synthétisé à 3K par Masatomo Uehara [1]. La procédure expérimentale d'élaborer les échantillons pour préparer l'ensemble des nitrures riches en Ni de type antiperovskite  $MNNi_3$  (où M sont Zn, Cd, et In) sous la forme d'une poudre bien pesée et à une température bien déterminée, est décrite dans la référence [2]. En outre, et dans les années passées, on a prédit largement sur les propriétés physiques et mécaniques des nitrures cubiques riches en Ni sous la forme  $XNNi_3$ , en utilisant la méthode FPLAPW et l'approximation de gradient (GGA) pour le potentiel d'échange et corrélation. Cependant, les propriétés thermoélectriques de cette série de matériaux, demeurent toujours inexistantes et ne sont reportées par aucun travail expérimental ou théorique jusqu'à présent.

Dans ce chapitre, nous étudierons toutes les propriétés physiques pour ces métaux à base de nickel y compris les propriétés structurales, élastiques et électroniques. Nos résultats seront comparés avec l'expérimental et la théorie qui existent déjà. Par la suite, nous présenterons les propriétés thermoélectriques des composés ternaires cubiques  $XNNi_3$  tels que ; le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique ( $\sigma$ ), la conductivité thermique (K) et le facteur de mérite (ZT) sous l'effet du potentiel chimique ( $\mu$ ) à des températures fixes. Ces propriétés ont été calculées grâce au code BolztraP implémenté dans le code de simulation Wien2K.

## II .2 Propriétés structurales :

Nous allons commencer par décrire la structure cristalline utilisée dans cette étude. Tous les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [3, 4]. Cette méthode est reconnue par ses approches précises et efficaces pour résoudre les équations de Kohn et Sham dans le cadre de la DFT. L'approximation du gradient généralisé(GGA) proposée par Wu-Cohen (WC-GGA) [5] a été utilisée pour le potentiel d'échange et de corrélation. L'énergie de séparation entre les états de cœur et de valence est maintenue à - 7.0 Ry. Le paramètre de convergence  $R_{MT} \times K_{max}$  est fixé à 7. Un millier de points k sont utilisés pour le calcul des propriétés. Les  $R_{MT}$  utilisés pour ces matériaux sont présentés dans le tableau II.1. Les composés ont une structure cubique

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>

crystalline avec un groupe d'espace Pm-3m (n ° 221). Dans la maille élémentaire, les premiers atomes ( $X = \text{Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt}$  et  $\text{Pb}$ ) se trouvent dans les coins (0, 0, 0), le deuxième atome (N) est situé au centre du cube (0,5, 0,5, 0,5) et les trois atomes (Ni) sont situés aux positions ; (0,5, 0, 0), (0, 0,5, 0) et (0, 0, 0,5).

Composé	MgNNi <sub>3</sub>	AlNNi <sub>3</sub>	CuNNi <sub>3</sub>	ZnNNi <sub>3</sub>	GaNNi <sub>3</sub>	AgNNi <sub>3</sub>	CdNNi <sub>3</sub>	InNNi <sub>3</sub>	SnNNi <sub>3</sub>	SbNNi <sub>3</sub>	PtNNi <sub>3</sub>	PbNNi <sub>3</sub>
Elément	Mg	Al	Cu	Zn	Ga	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Pt	Pb
	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
RMT	1.8	1.8	2.0	2.0	2.0	2.5	2.2	2.2	2.2	2.2	2.5	2.5
	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	2.0	2.0	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8

**Tableau II.1** : les valeurs des RMT utilisés pour MgNNi<sub>3</sub>, AlNNi<sub>3</sub>, CuNNi<sub>3</sub>, ZnNNi<sub>3</sub>, GaNNi<sub>3</sub>, AgNNi<sub>3</sub>, CdNNi<sub>3</sub>, InNNi<sub>3</sub>, SnNNi<sub>3</sub>, SbNNi<sub>3</sub>, PtNNi<sub>3</sub> et PbNNi<sub>3</sub>.

Le paramètre de maille  $a$  à l'équilibre pour tous les composés XNNi<sub>3</sub> ( $X = \text{Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt}$  et  $\text{Pb}$ ) a été obtenu à partir des calculs de l'énergie totale. En effet, nous avons évalué l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume, dans le but de déterminer les propriétés structurales (paramètre de maille  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ ) au voisinage de l'équilibre. Les différentes optimisations des géométries de cette série de matériaux ont été ensuite ajustées par l'équation d'état du troisième ordre de Birch-Murnaghan [6] implémentée dans le code Wien2K et utilisant l'approximation GGA.

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{II.1})$$

Les résultats trouvés sont reportés sur le tableau II.2, nous avons aussi présenté les valeurs expérimentales disponibles. Comme le montre le tableau, les valeurs des paramètres de maille obtenus par la GGA sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales dans l'ensemble général. Ces résultats viennent confirmer l'efficacité de la GGA. Les paramètres du réseau des composés XNNi<sub>3</sub> avec ( $X = \text{Zn, Cd}$  et  $\text{In}$ ) sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles, d'autre part il est bien connu qu'en général la GGA surestime les paramètres structuraux ce qui est bien noté dans le reste des ternaires antipérovskites proposées dans ce chapitre, néanmoins, les résultats restent en accord raisonnable avec les données théoriques disponibles à l'exception de SnNNi<sub>3</sub>, SbNNi<sub>3</sub> et PdNNi<sub>3</sub> où la différence est claire par rapport aux autres composés. Encore une fois il est bien nécessaire de prendre en compte le bien connu de la surestimation des paramètres structuraux dans les calculs GGA. En outre, nous

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>

pouvons constater que tous les matériaux présentent un module de compressibilité bien élevé ce qui confirme leurs dureté.

Composé	a (Å)	B (GPa)	B'	Volume (Å <sup>3</sup> )
MgNNi <sub>3</sub>	3.8268 (3.82 <sup>b</sup> )	177,99	3,974	56,041183
AlNNi <sub>3</sub>	3.785(3.779 <sup>b</sup> )	202,62	4,965	54,224761
CuNNi <sub>3</sub>	3.741(3.789 <sup>b</sup> )	215,51	2,632	52,35555
ZnNNi <sub>3</sub> <sup>*</sup>	3.768(3.756 <sup>b</sup> ;3.77 <sup>a</sup> )	241,89	4,771	53,49740
GaNNi <sub>3</sub>	3.788(3.782 <sup>c</sup> )	202,94	2,788	54,35379
AgNNi <sub>3</sub>	3.831(3.778 <sup>c</sup> )	190,99	5,311	56,22590
CdNNi <sub>3</sub> <sup>*</sup>	3.759(3.852 <sup>a</sup> , 3.87 <sup>b</sup> )	194,71	4,500	53,11497
InNNi <sub>3</sub> <sup>*</sup>	3.825(3.862 <sup>a</sup> ,3.845 <sup>c</sup> ,3.882 <sup>d</sup> )	176,77	4,900	55,96214
SnNNi <sub>3</sub>	3.910(3.768 <sup>c</sup> )	180.00	2,019	59,77647
SbNNi <sub>3</sub>	3.941(3.766 <sup>e</sup> )	161,66	3,468	61.2059
PtNNi <sub>3</sub>	3.802(3.782 <sup>c</sup> )	236.00	4,087	54,9586
PbNNi <sub>3</sub>	3.955	166,81	4,160	61.8642

**Tableau II.2 :** Paramètres de maille  $a$  d'équilibre (à 0 GPa et 0 K) , module de compressibilité B et sa première dérivée par rapport à la pression B', Volume d'équilibre pour la série XNNi<sub>3</sub> (X = Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt et Pd).

\* Matériaux Synthétisés [7, 8, 9].

<sup>a</sup> valeurs expérimentales [9].

<sup>b</sup> calcul par le code VASP avec l'approximation GGA [10].

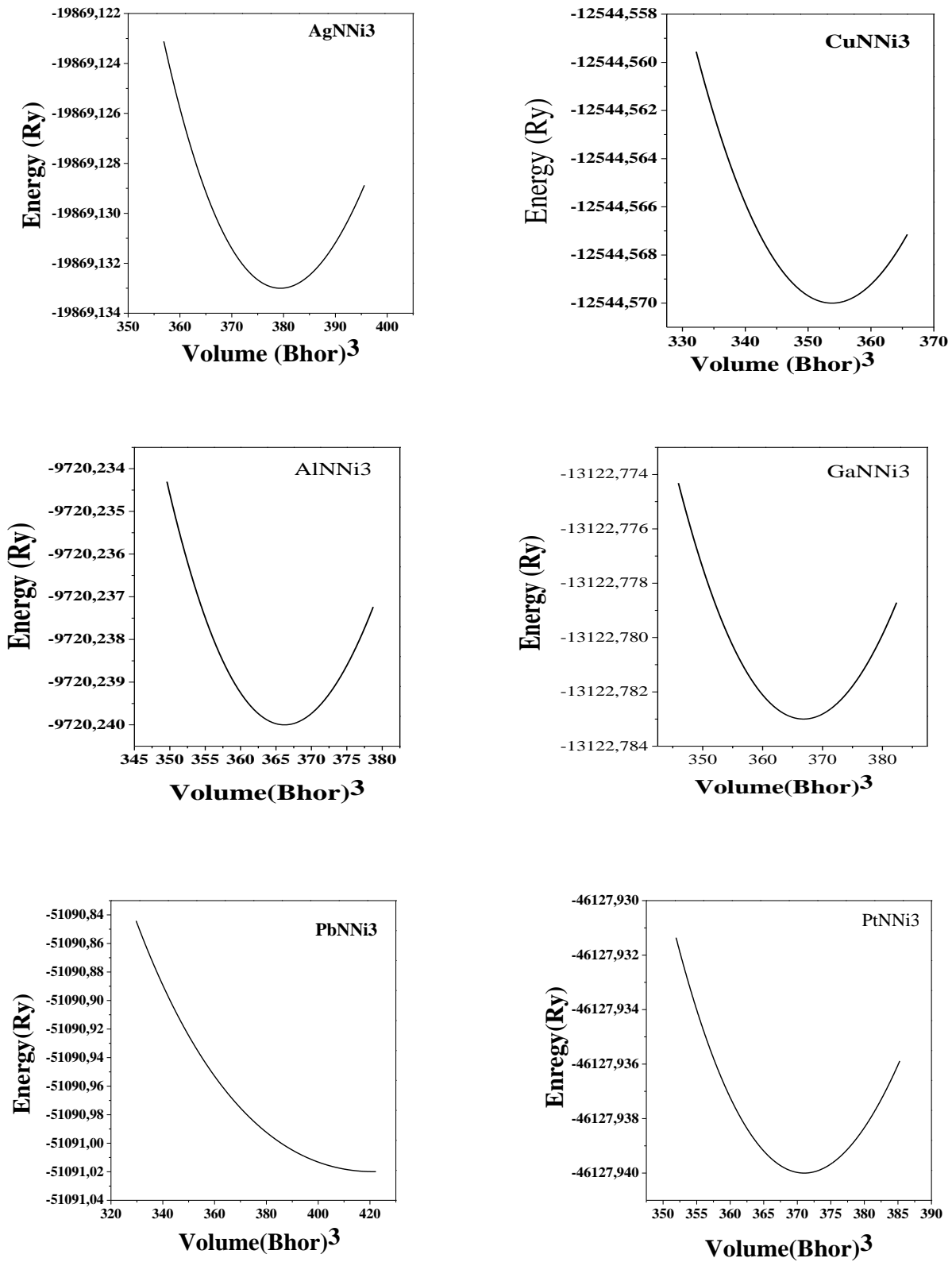
<sup>c</sup> résultat théorique [9].

<sup>d</sup> calcul par le code Quantum ESPRESSO [11].

<sup>e</sup> estimation numérique accordé par le model empirique [12].

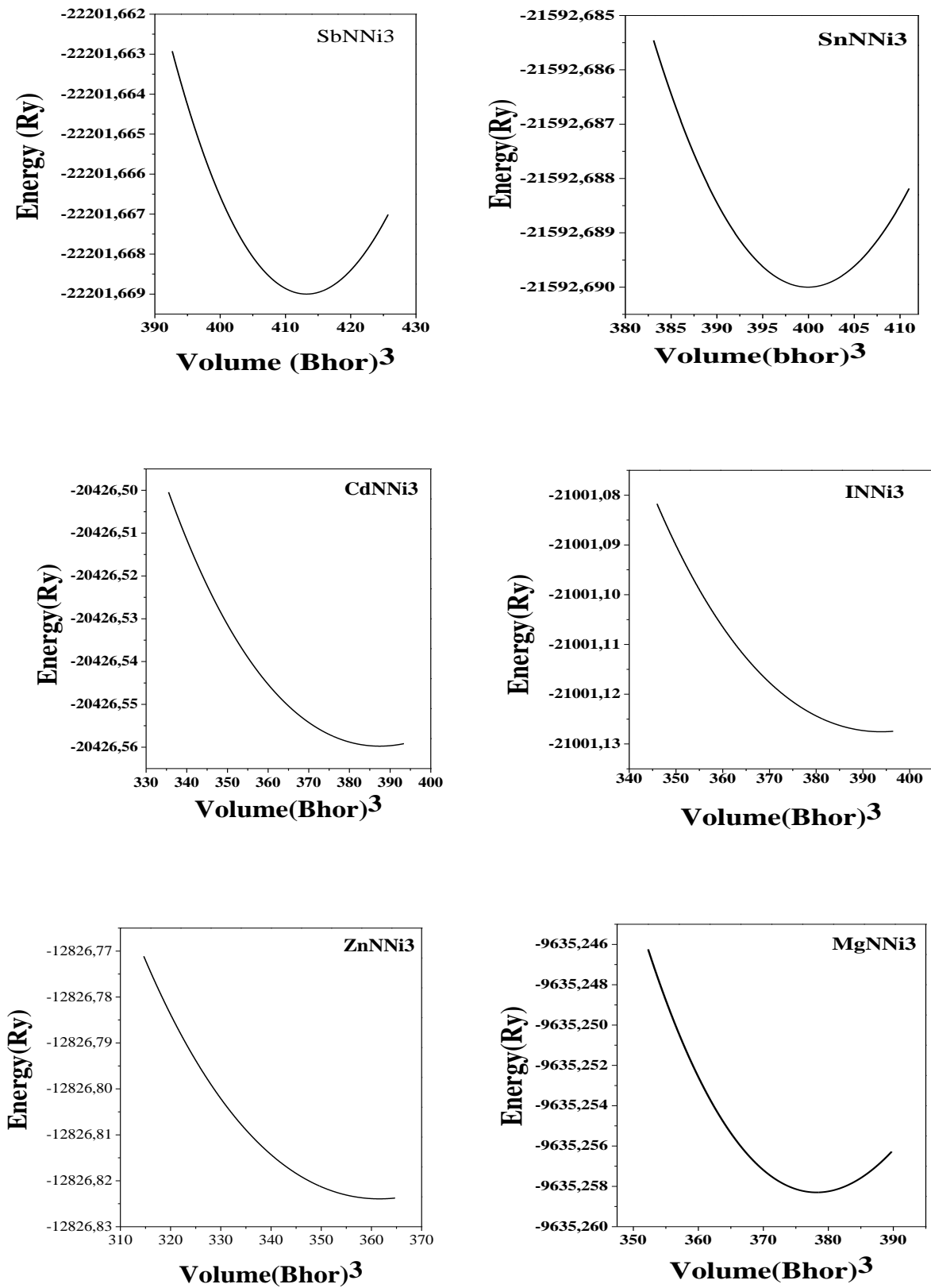
D'une manière générale, toutes les courbes des composés XNNi<sub>3</sub> (X= Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt et Pb) qui représentent l'évolution de l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume, montrent une stabilité de la structure cristalline cubique (voir figure II.1.1 et II.1.2). Leurs constantes de réseau sont dans l'intervalle assez étroit ; de 3,745 Å pour CuNNi<sub>3</sub> à 3,910 Å pour SnNNi<sub>3</sub>, et on peut dire aussi que le paramètre de maille  $a$  est bien corrélé avec les rayons atomiques des éléments X.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>



**Figure II.I.1** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés ; AgNNi<sub>3</sub>, CuNNi<sub>3</sub>, AlNNi<sub>3</sub>, GaNNi<sub>3</sub>, PbNNi<sub>3</sub> et PtNNi<sub>3</sub>.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>



**Figure II.I.2 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés : SbNNi<sub>3</sub>, SnNNi<sub>3</sub>, AlNi<sub>3</sub>, CdNNi<sub>3</sub>, InNi<sub>3</sub>, ZnNNi<sub>3</sub> et MgNNi<sub>3</sub>.

# Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>

## II.3 Les propriétés élastiques :

Les constantes élastiques sont très importantes et élémentaires pour décrire les propriétés mécaniques des matériaux. Elles ont des informations significatives qui peuvent être obtenues à partir des calculs d'énergie totale de l'état fondamental [13,14]. Les constantes élastiques sont liées à un certain nombre de propriétés fondamentales tel que l'équation d'état, le potentiel interatomique, la chaleur spécifique, les spectres de phonons, la température de Debye et le point de fusion. Elles fournissent également des informations sur le comportement mécanique, dynamique et la nature des forces opérant dans les solides. L'étude de l'élasticité définit les propriétés du matériau qui subit des contraintes, se déforme, puis se redresse et retrouve sa forme d'origine après l'arrêt des contraintes.

Pour étudier la stabilité des composés antipérovskites XNNi<sub>3</sub> ( $X = \text{Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt et Pd}$ ), nous avons calculé les constantes élastiques au paramètre de réseau d'équilibre dans l'approche GGA. Nous avons aussi utilisé la méthode développée par Charpin, puis intégrée dans le code WIEN2K [15,16] pour le calcul numérique du premier principe en calculant les composantes du tenseur de contraintes pour les petites jusqu'aux moyennes taches. Dans le cas d'un système cubique, il existe trois constantes élastiques indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  pour caractériser totalement les propriétés mécaniques, le critère de stabilité mécanique pour un cristal cubique étant que ces trois constantes élastiques indépendantes doivent satisfaire les relations suivantes données par Born et Huang [17] ;

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0 \text{ et } (C_{11} + C_{12}) > 0.$$

Le module de compressibilité  $B$  est calculé en utilisant la formule suivante :

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

Ensuite, nous allons calculer les paramètres mécaniques les plus importants pour les antipérovskites cubiques, tels que le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\sigma$  et le coefficient d'anisotropie  $A$  en utilisant les formules suivantes :

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

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{II.4})$$

$$\sigma = \frac{3B - E}{6B} \quad (\text{II.5})$$

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{II.6})$$

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>

Ces derniers paramètres représentent les principaux modules élastiques pour caractériser les matériaux à des différentes applications. Les valeurs calculées des constantes élastiques liées à cette série XNNi<sub>3</sub> sont données dans le tableau II.3. Jusqu'à présent, aucune donnée expérimentale pour cette série n'est disponible pour être comparée avec nos résultats. Nous nous contentons de la comparaison avec les travaux théoriques entamés par V.V. Bannikov [18] où nous avons constaté que nos résultats sont en bon accord avec les siens. Nous remarquons aussi que les coefficients  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  calculés sont positifs ce qui vérifie le critère de stabilité. En se référant au tableau II.2, les valeurs de  $B$  obtenues à partir des constantes d'ajustement EOS (*Equation of state*) et des constantes élastiques ( $B = (C_{11} + 2C_{12}) / 3$ ) se rapprochent d'une manière générale et cela est valable pour tous les composés, ce qui vient confirmer la précision de nos calculs.

Composé	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	
MgNNi <sub>3</sub>	294.4-319.9 <sup>a</sup>	96.9-108.6 <sup>a</sup>	74.4-96.9 <sup>a</sup>	162.73*	177.99**
AlNNi <sub>3</sub>	410.4- 431.4 <sup>a</sup>	60.6-96.1 <sup>a</sup>	38-48 <sup>a</sup>	177.2*	202.62**
CuNNi <sub>3</sub>	350.5-396.9 <sup>a</sup>	101.9-121.9 <sup>a</sup>	25-7.8 <sup>a</sup>	184.76*	215.51**
ZnNNi <sub>3</sub>	350.8-381.6 <sup>a</sup>	120.1-116.5 <sup>a</sup>	29.2-17.9 <sup>a</sup>	197.00*	241.89**
GaNNi <sub>3</sub>	299.1-336.8 <sup>a</sup>	140.1-134.3 <sup>a</sup>	51-34.9 <sup>a</sup>	193.10*	202.94**
AgNNi <sub>3</sub>	320.4-321.1 <sup>a</sup>	125.3-130 <sup>a</sup>	48.3-48.9 <sup>a</sup>	190.33*	190.99**
CdNNi <sub>3</sub>	340.7-324.4 <sup>a</sup>	140.4-119.2 <sup>a</sup>	46.6-38.1 <sup>a</sup>	207.16*	194.71**
InNNi <sub>3</sub>	274.6-304.5 <sup>a</sup>	130.4-132.5 <sup>a</sup>	47.7-111.4 <sup>a</sup>	178.46*	176.77**
SnNNi <sub>3</sub>	200.5-239.9 <sup>a</sup>	100.7-153.5 <sup>a</sup>	33-2.2 <sup>a</sup>	133.96*	180.00**
SbNNi <sub>3</sub>	210.3-226.7 <sup>a</sup>	133.3-154.3 <sup>a</sup>	66	158.96*	161.667**
PtNNi <sub>3</sub>	330.8-316.9 <sup>a</sup>	150.7-197.7 <sup>a</sup>	44.5-50.5 <sup>a</sup>	210.73*	236.00**
PbNNi <sub>3</sub>	280.5-313.3 <sup>a</sup>	150.3-161.5 <sup>a</sup>	60.1-81.1 <sup>a</sup>	193.70*	166.81**

**Tableau II.3** : Constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$  et le module de compressibilité  $B$  obtenus par l'équation Birch-Murnaghan et par les Constantes élastiques pour la série XNNi<sub>3</sub>.

\*\*Résultat obtenu par l'équation d'état de Birch–Murnaghan's.

\* Résultat obtenu par la relation  $B = (C_{11} + 2C_{12}) / 3$ .

<sup>a</sup>Résultat théorique [18].

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>

Composé	<i>A</i>	<i>G</i>	<i>E</i>	$\sigma$	<i>G/B</i>
MgNNi <sub>3</sub>	0,75-0.91 <sup>a</sup>	83,34	216.49	0,29-0.26 <sup>a</sup>	0,45-0.56 <sup>a</sup>
AlNNi <sub>3</sub>	0,21-0.28 <sup>a</sup>	74,04	198.00	0,33-0.32 <sup>a</sup>	0,36-0.39 <sup>a</sup>
CuNNi <sub>3</sub>	0,20	50,73	141.11	0,39-0.36 <sup>a</sup>	0,23-0.30 <sup>a</sup>
ZnNNi <sub>3</sub>	0,13-0.13 <sup>a</sup>	52.64	147.26	0,39-0.39 <sup>a</sup>	0,21-0.22 <sup>a</sup>
GaNNi <sub>3</sub>	0,64	61.11	166.6	0,36-0.37 <sup>a</sup>	0,31-0.26 <sup>a</sup>
AgNNi <sub>3</sub>	0,49-0.51 <sup>a</sup>	64,26	173.34	0,34-0.35 <sup>a</sup>	0,33-0.33 <sup>a</sup>
CdNNi <sub>3</sub>	0,46-0.37 <sup>a</sup>	63,64	172.18	0,35-0.361 <sup>a</sup>	0,32-0.30 <sup>a</sup>
InNNi <sub>3</sub>	0,66	56,31	152.72	0,35-0.27 <sup>a</sup>	0,31-0.52 <sup>a</sup>
SnNNi <sub>3</sub>	0,66	38,96	109.02	0,39-0.47 <sup>a</sup>	0,21-0.06 <sup>a</sup>
SbNNi <sub>3</sub>	1,71	53,16	143.73	0,35	0,33
PtNNi <sub>3</sub>	0,49	59,25	164.03	0,38-0.39 <sup>a</sup>	0,25-0.22 <sup>a</sup>
PbNNi <sub>3</sub>	0,92-1.06 <sup>a</sup>	62,05	165.62	0,33-0.33 <sup>a</sup>	0,36-0.37 <sup>a</sup>

**Tableau II.4** : Facteur d'anisotropie *A*, module de Young *E*(GPa), module de cisaillement *G*(GPa), coefficient de poisson  $\sigma$  et le rapport *G / B* pour la série XNNi<sub>3</sub> (*X* = Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt et Pb) calculés en utilisant la GGA à 0 GPa.

<sup>a</sup>Résultats théoriques [18]

L'anisotropie élastique des cristaux *A* présente un intérêt significatif dans la science des matériaux, puisque elle nous renseigne sur la possibilité d'introduire des microfissures dans les matériaux. Le cristal isotrope a un facteur d'anisotropie égal à l'unité, tandis que toute valeur déviant de 1 indique une anisotropie et cette déviation est une mesure du degré d'anisotropie élastique que possède le cristal. Si  $A < 1$ , le cristal est plus rigide suivant les axes de directions  $\langle 100 \rangle$ , tandis que pour  $A > 1$ , le cristal est plus rigide suivant les directions diagonales  $\langle 111 \rangle$  [19].

Les valeurs du coefficient d'anisotropie à 0 GPa sont données dans le tableau II.3. Parmi les antipérovskites examinés, nous avons trouvé que  $A < 0.5$  pour six matériaux XNNi<sub>3</sub>, (*X* = Zn, Cd, Al, Ag, Cu et Pt), alors que pour les autres matériaux *A* tend beaucoup plus vers 1 qui est l'état isotrope, en particulier, PbNNi<sub>3</sub>, pour lequel nous avons relevé une valeur de 0.92. Selon nos estimations, les composés InNNi<sub>3</sub>, PdNNi<sub>3</sub>, AgNNi<sub>3</sub> et MgNNi<sub>3</sub> sont proches de la limite isotrope.

Le comportement élastique d'un système isotrope se décrit entièrement par le module de compressibilité *B* et le module de cisaillement *G* (shear modulus). Le module de

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites $XNNi_3$

---

le cisaillement  $G$  représente la résistance à la déformation réversible, tandis que le module de compressibilité  $B$  donne la résistance à la rupture.

L'indice de ductilité de Pugh ( $G / B$ ) nous permet de connaître la nature ductile ou fragile d'un matériau donné. La valeur critique  $G / B$  qui sépare le matériau ductile du fragile se situe autour de 0.57 [20]. Comme c'est connu, l'étude de l'indice de ductilité de Pugh (rapport  $G / B$ ) dans des matériaux, est basée sur cette hypothèse : si  $G / B < 0.5$  le matériau se comporte de manière ductile et si  $G / B > 0.5$  le matériau présente une fragilité [20]. Dans notre cas, selon ces indications et le tableau II.4, pour la majorité des composés étudiés, nous constatons un rapport de  $G / B < 0.5$  donc on peut conclure que cette série d'antiperovskites à base de nickel se comporte comme des matériaux ductiles, sauf pour le cas du  $MgNNi_3$ , on peut dire qu'il est près de la frontière fragile / ductile car  $G / B = 0.45$ .

Seulement deux constantes élastiques sont nécessaires pour décrire complètement le comportement élastique d'un système polycristallin : le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\sigma$ , ou module de compressibilité et de cisaillement ( $B$  et  $G$ ), ou les deux constantes de Lamé ( $\lambda$  et  $\mu$ ). Ces six modules sont reliés entre eux; et si on connaît par exemple  $E$  et  $\sigma$  on peut déterminer  $B$  et  $G$  et  $\lambda$  et  $\mu$ . Les deux modules  $E$ ,  $\sigma$  sont souvent les plus utilisés par les expérimentateurs.

Nous commençons par le module de Young  $E$ , il est défini comme le rapport entre la contrainte de traction et la déformation à la traction. Il est fréquemment utilisé pour donner une mesure de la rigidité d'un solide, c'est-à-dire que plus la valeur du module de Young est grande, plus le matériau est rigide. D'où, il est appelé aussi module de rigidité. La dimension de la contrainte se mesure souvent en GPa. A travers nos calculs, le composé qui présente le module de Young le plus élevé est :  $MgNNi_3$  (216.49 GPa), alors que la plus basse valeur est relevée pour le  $SnNNi_3$  (109.02 GPa). Notons qu'il y a une corrélation directe entre le module de Young  $E$  et le module de cisaillement  $G$  pour les différents composés  $XNNi_3$ .

Le coefficient de Poisson  $\sigma$  est un nombre sans dimension compris dans l'intervalle [0 - 0.5]. À l'exception des élastomères comme le caoutchouc dont le coefficient de Poisson  $\sigma = 0.5$ , la plupart des matériaux isotropes ont un coefficient de Poisson compris dans l'intervalle [0.25- 0.35][21] Les matériaux qui présentent des structures complexes peuvent avoir des coefficients de Poisson supérieurs à 0.5. C'est le cas des granulaires, des poreux et des textiles. Ce coefficient représente des informations sur les caractéristiques des forces de liaison.

Les valeurs obtenues du coefficient de Poisson  $\sigma$  dans ce travail varient entre 0,29 (la plus petite valeur relevée pour  $MgNNi_3$ ) à 0,39 (la plus grande valeur relevée pour  $ZnNNi_3$ ).

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites $XNi_3$

---

Le coefficient de Poisson pour les matériaux covalents est petit, tandis que pour les matériaux métalliques ductiles  $\sigma$  est typiquement de 0,33 [21], donc la liaison métallique est la plus dominante pour cette série supraconductrice.

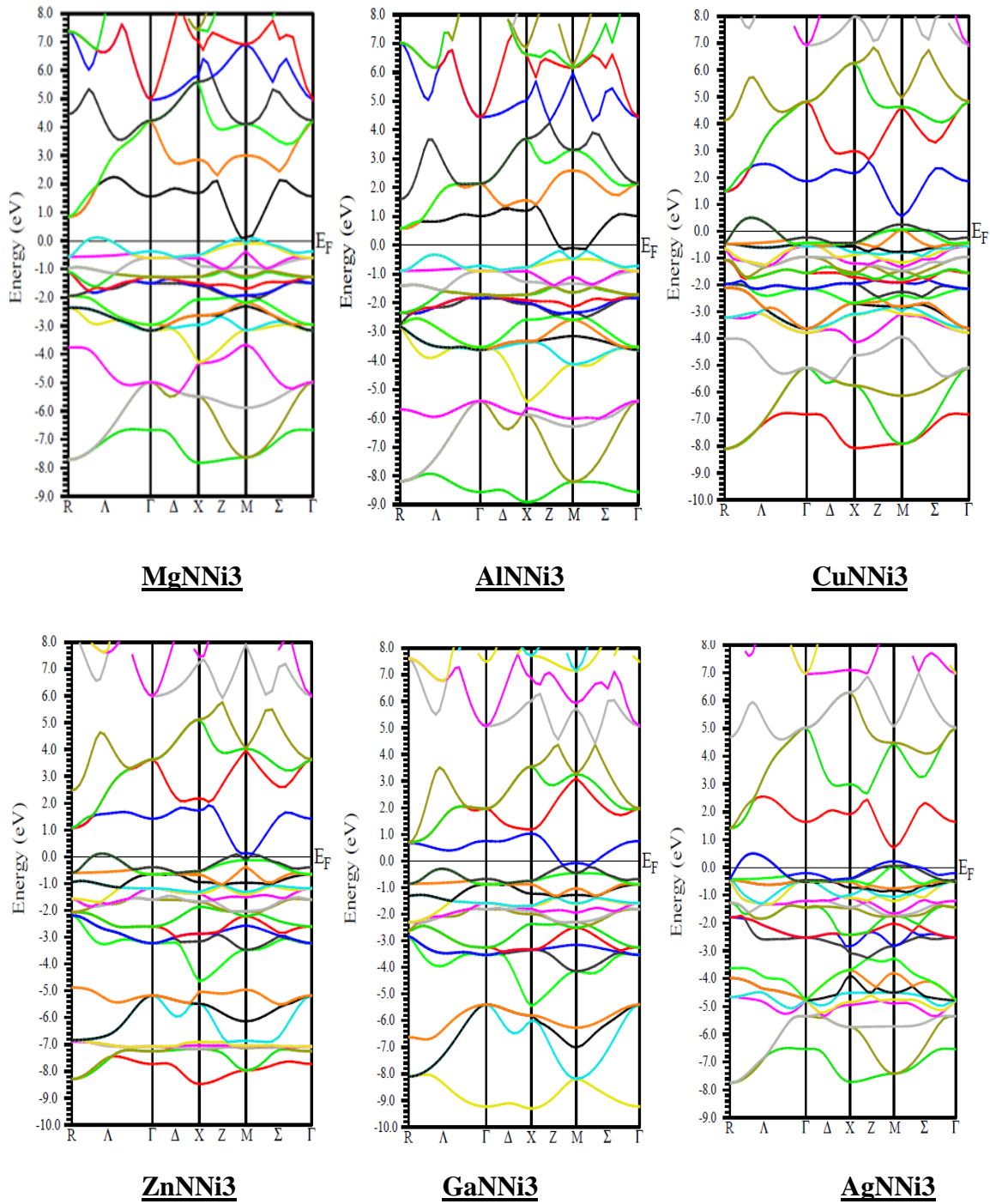
### II.4 Propriétés électroniques :

Nous avons utilisé l'approximation GGA pour générer une meilleure supervision des structures de bandes. Les structures de bandes d'énergie donnent les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde  $k$ . Elles sont représentées dans l'espace réciproque. En général nous ne traitons que les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin. Les diagrammes de structure de bande pour  $XNi_3$  ( $X = Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt$  et  $Pb$ ) sont représentés dans les figures II.2.1 et II.2.2. Nous pouvons voir clairement que ces matériaux antipérovskites ont un caractère métallique à cause du chevauchement de la bande de valence avec la bande de conduction et le passage du niveau de Fermi à travers les régions qui se chevauchent. Aucun gap n'existe pour toute la série des antipérovskites étudiées ce qui confirme leurs caractères totalement métalliques.

Pour comprendre vigoureusement les propriétés électroniques des antipérovskites étudiés, nous avons calculé la densité d'état totale et la densité d'état partielle en utilisant l'approximation GGA, afin d'expliquer la contribution des différents états dans les structures de bandes. Les résultats obtenus sont représentés par les figures II.3.1, II.3.2 et II.3.3.

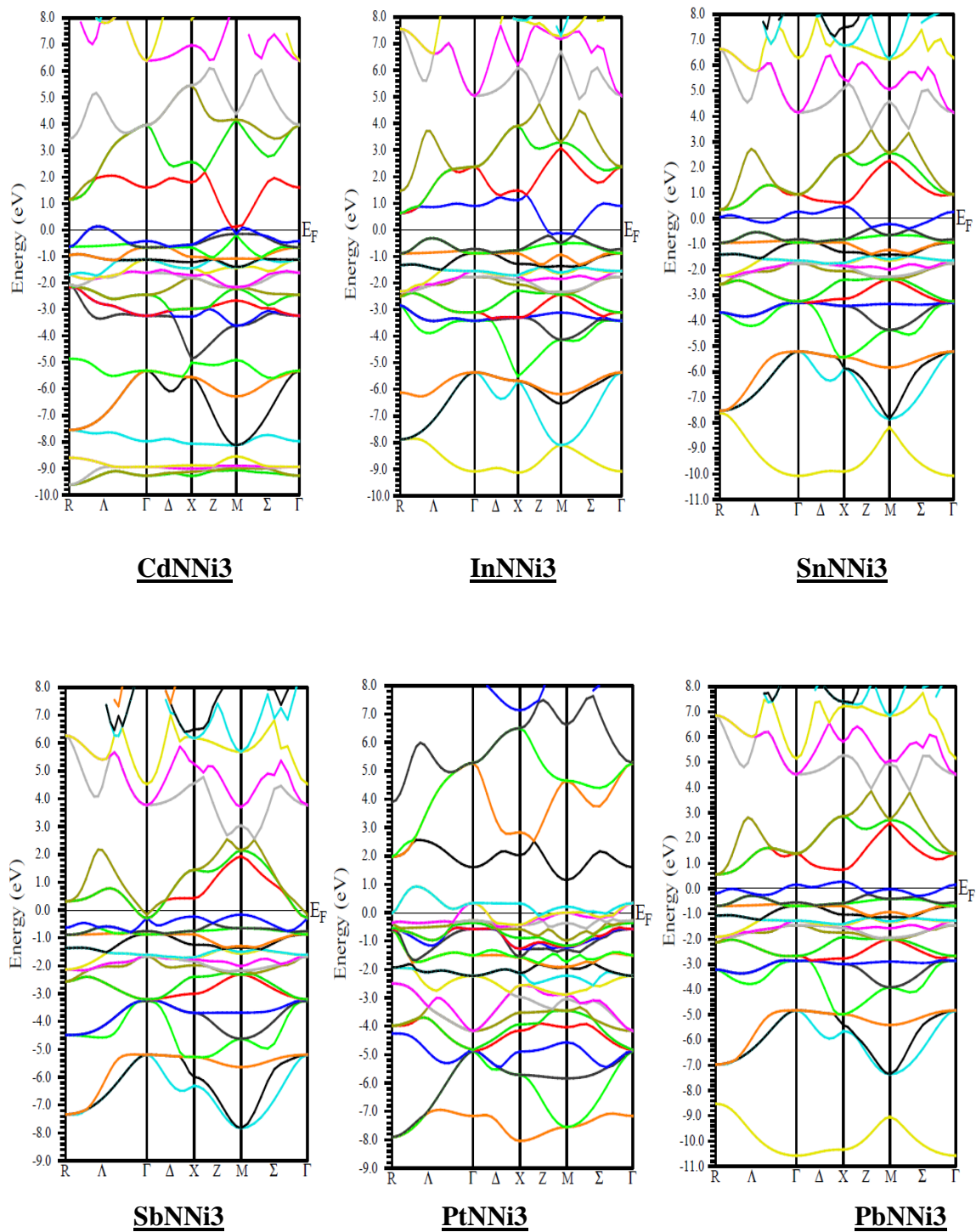
Pour tous les composés étudiés, on peut voir clairement une forte hybridation entre les états Ni-3d et les états N-2p autour du Niveau de Fermi, ce qui représente un argument de plus pour confirmer le caractère métallique de tous les matériaux. Cependant pour le matériau  $PbNi_3$  et le matériau  $SnNi_3$ , nous constatons une contribution des états Pb -5s et Sn-5s pour les deux matériaux respectivement. Pour  $PtNi_3$ , la contribution est due aux états Pt-5d. Pour  $PbNi_3$  et  $PtNi_3$ , la contribution des états 4f n'est pas montrée ici puisqu'elle est très faible. En outre, nous pouvons voir clairement que pour certains composés tels que  $CuNi_3$ ,  $PbNi_3$  et  $PtNi_3$ , l'énergie de Fermi coupe une bande étroite, et pour d'autres comme  $AlNi_3$ ,  $GaNi_3$  et  $ZnNi_3$ , l'énergie de Fermi coupe une bande plus large. Toutes ces différences affecteront les propriétés de transport que nous allons entamer par la suite.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>



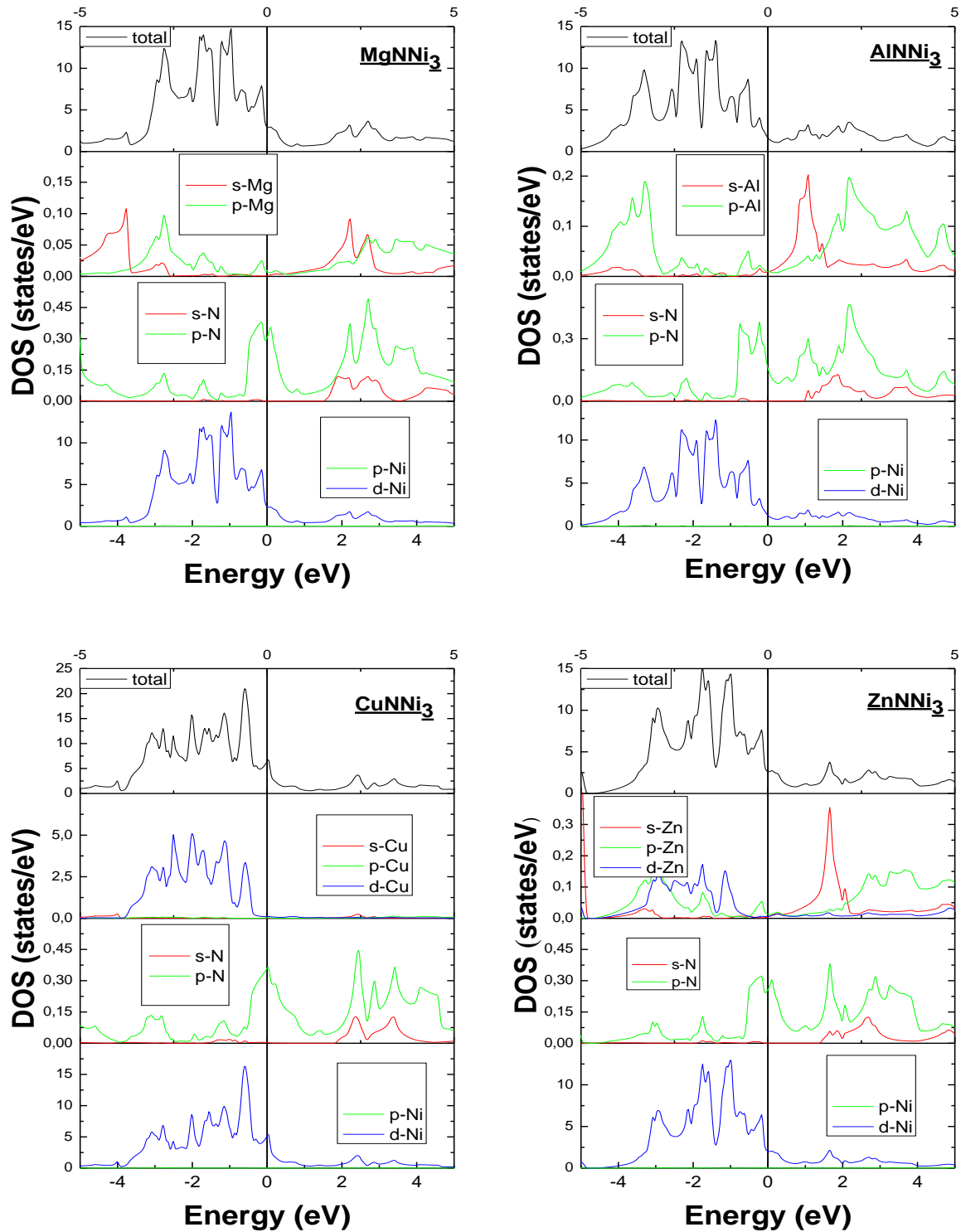
**Figure II.2.1:** Structures de bandes électroniques du MgNNi<sub>3</sub>, AlNNi<sub>3</sub>, CuNNi<sub>3</sub>, ZnNNi<sub>3</sub>, GaNNi<sub>3</sub> et AgNNi<sub>3</sub> calculées en employant la GGA.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>



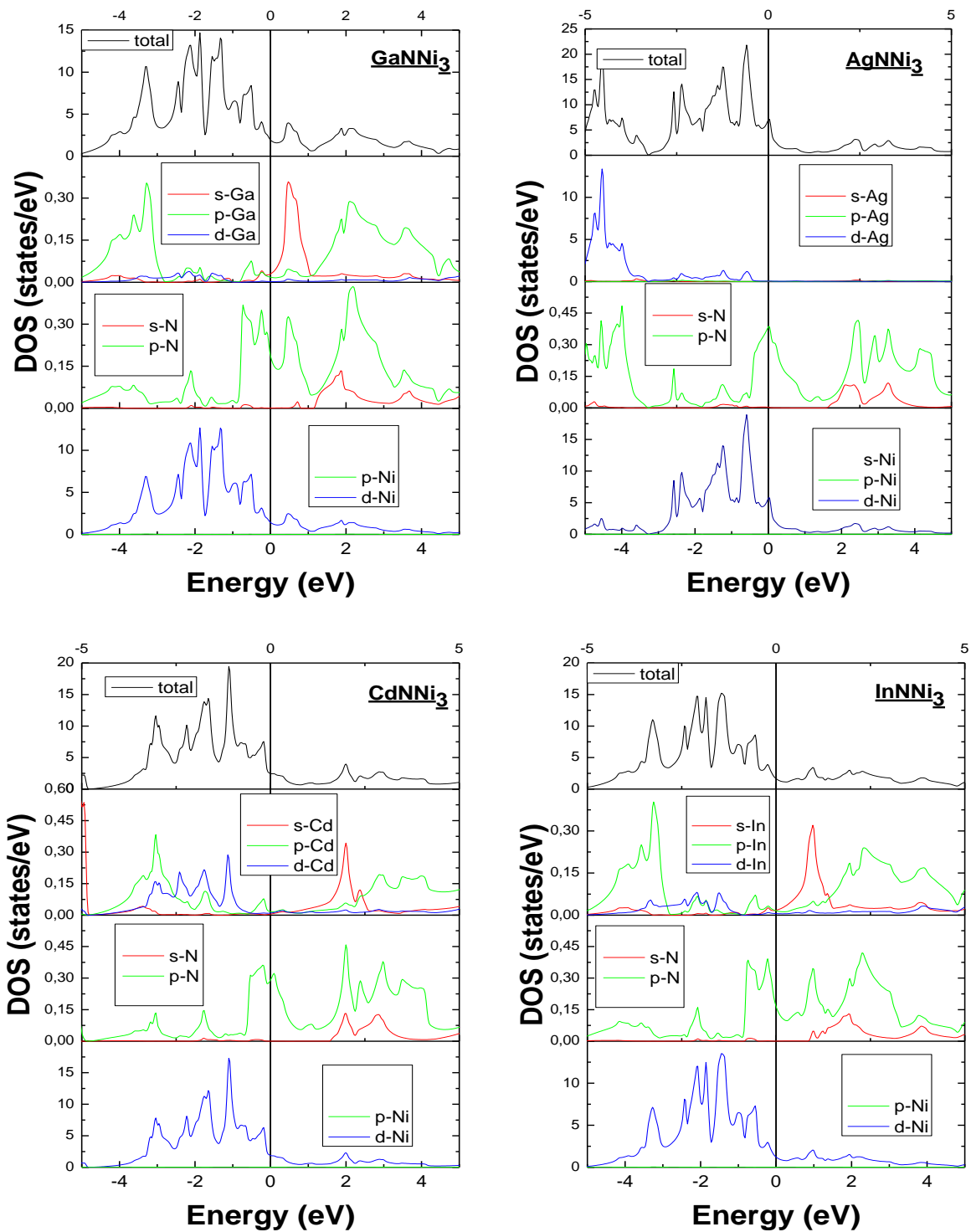
**Figure II.2.2:** Structures de bandes électroniques du CdNNi<sub>3</sub>, InNNi<sub>3</sub>, SnNNi<sub>3</sub>, SbNNi<sub>3</sub>, PtNNi<sub>3</sub> et PbNNi<sub>3</sub> calculées en employant la GGA.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>



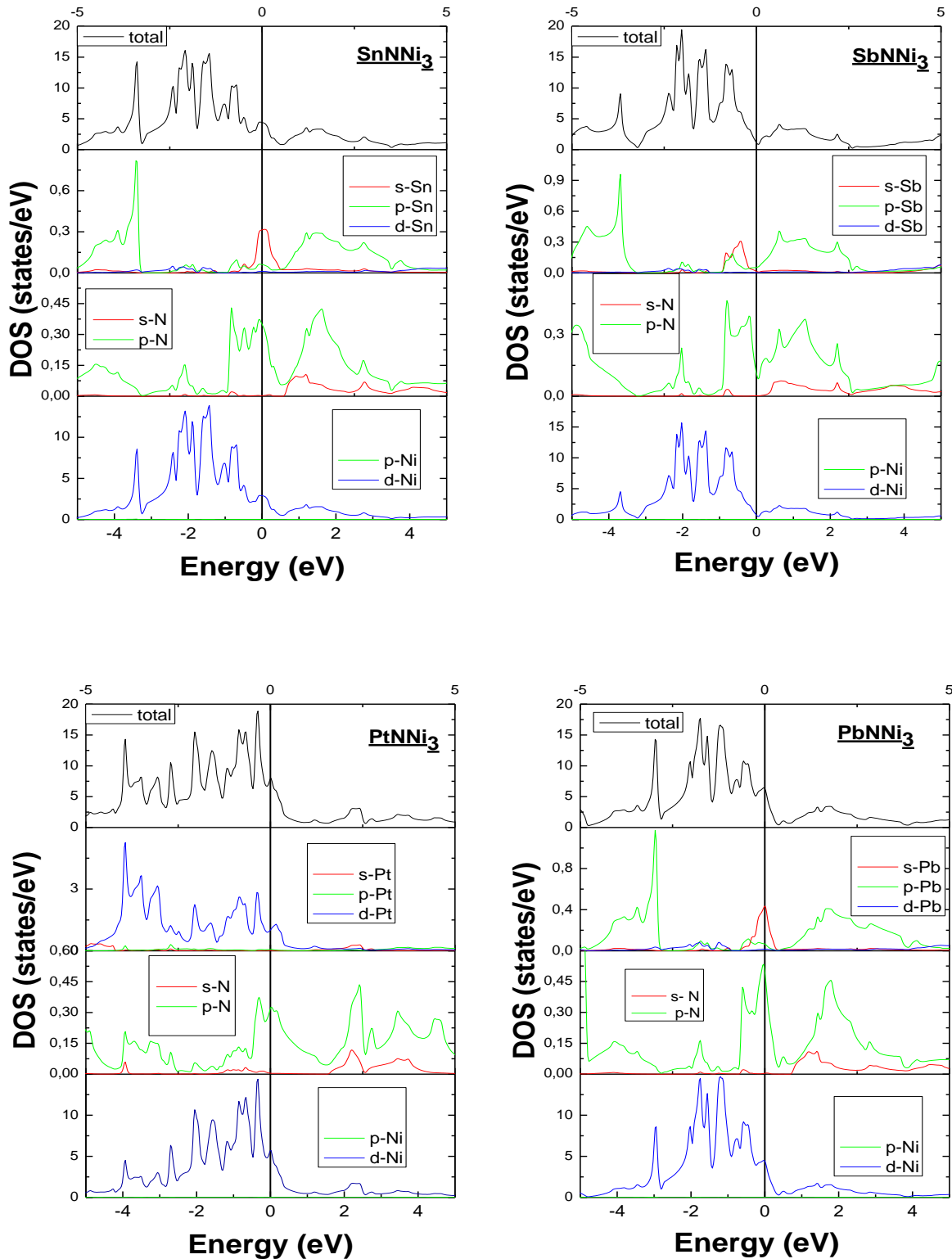
**Figure II.3.1:** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour MgNNi<sub>3</sub>, AlNNi<sub>3</sub>, CuNNi<sub>3</sub> et ZnNNi<sub>3</sub> calculées en employant la GGA.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>



**Figure II.3.2:** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour GaNNi<sub>3</sub>, AgNNi<sub>3</sub>, CdNNi<sub>3</sub> et InNNi<sub>3</sub> calculées en employant la GGA.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>



**Figure II.3.3:** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour SnNNi<sub>3</sub>, SbNNi<sub>3</sub>, PtNNi<sub>3</sub> et PbNNi<sub>3</sub> calculées en employant la GGA.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi3

### II.5 Propriétés thermoélectriques :

Pour assurer la convergence des propriétés de transport, nous aurons besoin d'un grand nombre de points  $k$  pour tous les composés. Nous avons utilisé 100 000  $k$ -points dans la zone irréductible de Brillouin. Dans ce travail, les constantes thermoélectriques telles que le coefficient de Seebeck, la conductivité thermique et la conductivité électrique sont calculées à l'aide du code BoltzTrap [22].

L'équation (II.7) interprète les coefficients de transport, qui sont basés sur l'approche de la conductivité par bande rigide:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{\alpha\beta}(i, k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{\delta(\varepsilon)} \quad (\text{II.7})$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, \vec{k}) = e^2 \tau_{i,k} \mathbf{v}_\alpha(i, \vec{k}) \mathbf{v}_\beta(i, \vec{k}) \quad (\text{II.8})$$

Où  $N$  est le nombre de points  $k$ . L'équation (II.8) explique les tenseurs de transport dépendants de  $K$ , où  $\tau$  est le temps de relaxation et  $v_\alpha(i, \vec{k})$  est une composante des vitesses de groupe. En fonction de la température  $T$  et du potentiel chimique  $\mu$ , dans le domaine thermoélectrique, il est appelé aussi niveau de Fermi. Le niveau de Fermi  $\mu$  se situe entre la bande de valence (dernière bande permise totalement remplie à 0 K) et la bande de conduction (première bande permise inoccupée ou partiellement remplie à 0 K) pour les isolants et les semi-conducteurs, alors qu'il est dans la bande de conduction pour un métal. le niveau de Fermi  $\mu$  est égal à l'énergie de Fermi  $E_F$  à 0 K. ( $E_F = \mu$  à  $T = 0$  K pour un métal [23]). Le temps de relaxation est de l'ordre de  $10^{-13}$ , il représente le temps moyen entre deux collisions. Notons aussi que le processus de collisions peut être décrit comme un processus poissonnien de densité  $(1/\tau)$  c'est-à-dire que la probabilité d'observer une collision pendant un intervalle de temps  $dt$  (très petit) est  $(1/\tau) * dt$   $(1/\tau)$  correspond donc au nombre moyen de collisions par unité de temps et  $\tau$  est la valeur moyenne de la variable aléatoire « temps entre deux collisions successives » [24].

Les coefficients de transport tel que la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck, la conductivité thermique et électronique, peuvent être calculés en intégrant les équations de transport suivantes [22-25]:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[ -\frac{\partial f_0(T, \varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{II.9})$$

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi3

---

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[ -\frac{\partial f_0(T, \varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{II.10})$$

$$k_{\alpha\beta}^0(T, \mu) = \frac{1}{e^2T\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 \left[ -\frac{\partial f_0(T, \varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{II.11})$$

La production d'électricité dans les générateurs thermoélectriques repose sur la conversion physique directe de la chaleur en électricité. Ce phénomène physique a poussé les chercheurs à découvrir plusieurs sources d'énergie conventionnelles et à rechercher des matériaux caractérisés par une faible conductivité thermique comme dans le verre et une conductivité électrique élevée comme dans les cristaux [26 27]. L'efficacité des dispositifs thermoélectriques est déterminée par le facteur de mérite  $ZT$ . Ce dernier inclut les trois paramètres décrivant les matériaux thermoélectriques qui sont: le coefficient de seebeck  $S$ , conductivité électrique  $\sigma/\tau$  et la conductivité thermique  $k/\tau$ .

Composé	$S$	$ZT$	$k/\tau$	$\sigma/\tau$	$L$
<b>MgNNi3</b>	70	0.17	1.86	2.67	2.32
<b>AlNNi3</b>	112	0.30	3.24	4.46	2.42
<b>CuNNi3</b>	34.5	0.04	2.42	3.57	2.25
<b>ZnNNi3</b>	472	0.85	2.54	3.55	2.37
<b>GaNNi3</b>	103	0.30	3.31	4.57	2.41
<b>AgNNi3</b>	157	1.02	2.16	3.17	2.27
<b>CdNNi3</b>	179	0.50	3.24	4.46	2.42
<b>InNNi3</b>	74	0.18	1.49	2.06	2.41
<b>SnNNi3</b>	159	0.50	1.75	2.62	2.22
<b>SbNNi3</b>	124	0.35	2.13	2.95	2.40
<b>PtNNi3</b>	25	0.02	2.26	3.46	2.17
<b>PbNNi3</b>	104	0.32	1.67	2.36	2.35

**Tableau II.5**: Coefficient de Seebeck  $S$  ( $\mu V/K$ ), conductivité thermique  $k/\tau$  ( $10^{15} W/K.m.s$ ), Conductivité électrique  $\sigma/\tau$  ( $10^{20}/\Omega.m.s$ ), Facteur de mérite  $ZT$  et Constante de Lorentz  $L$  ( $10^8 W.\Omega.K^{-2}$ )[28] à température ambiante (300K).

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>

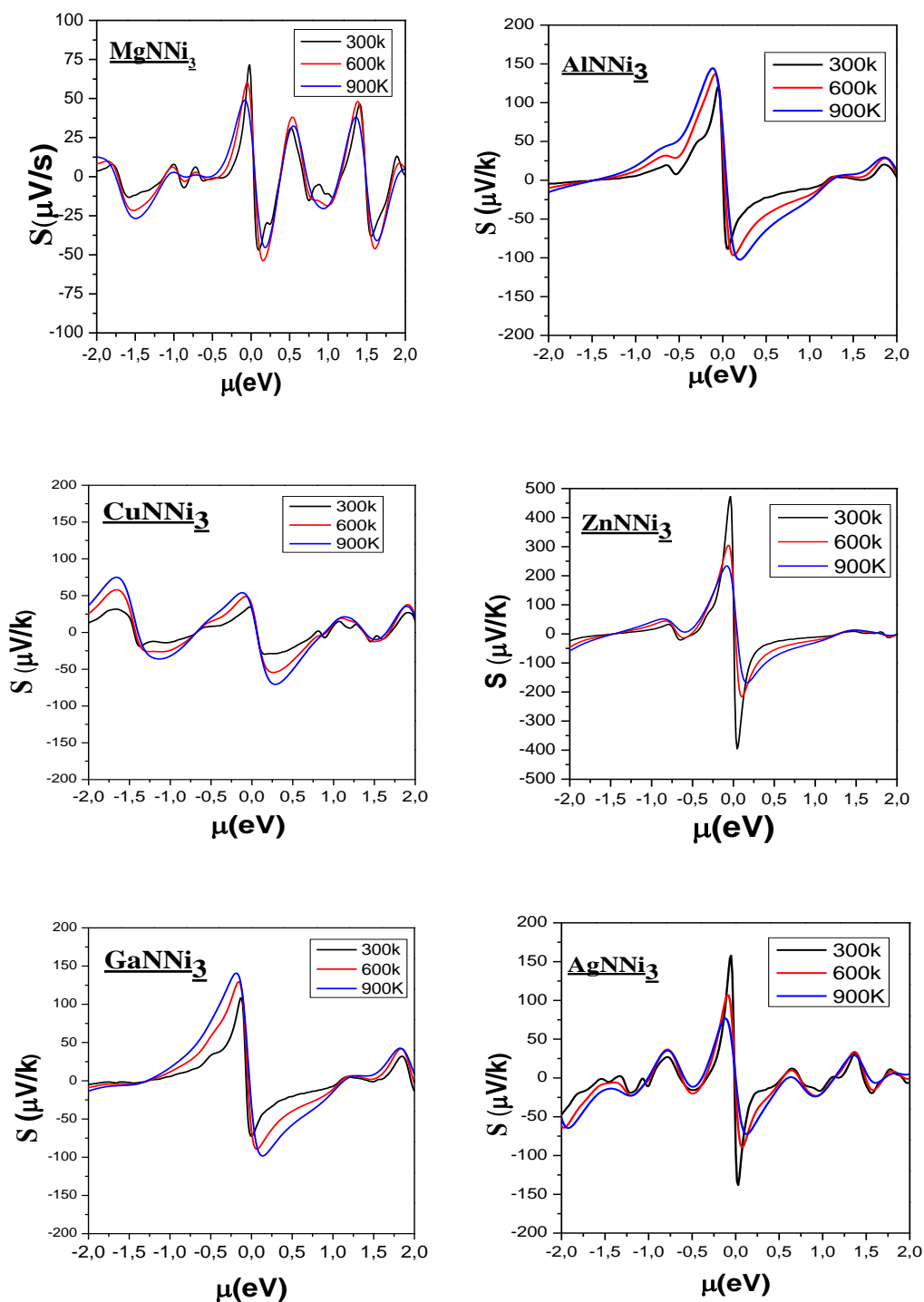
---

### II.5.1 Coefficient de Seebeck $S$ :

L'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température représente l'effet Seebeck. Le coefficient de Seebeck est défini comme la tension d'un circuit conducteur ouvert produite entre deux points où une différence de température uniforme de  $1K$  existe entre ces points. Le coefficient de Seebeck varie avec le niveau de température auquel la différence de température se produit. Pour un bon dispositif thermoélectrique, nous avons besoin d'un coefficient de Seebeck élevé. Les figures II.4.1 et II.4.2 montrent la variation du coefficient de Seebeck pour les matériaux supraconducteurs à base de nickel étudiés, à  $300K$ ,  $600K$  et  $900K$  en fonction du potentiel chimique  $\mu$ . D'après l'analyse de tous les chiffres, il est clair que pour tous les matériaux examinés, la valeur maximale du coefficient de Seebeck est atteinte dans la région de type  $p$  où les trous sont majoritaires par rapport aux électrons par contre une région de type  $n$  est définie par un nombre d'électrons qui est plus élevé que celui des trous. Pour le composé  $ZnNNi_3$ , le coefficient de Seebeck est d'environ  $472 \mu V / K$  à température ambiante. En outre, la valeur la plus faible relevée dans la région de type  $p$  est de l'ordre de  $30 \mu V / K$ , et qui correspond au composé  $PtNNi_3$ . Par conséquent, il est évident d'après les figures que la meilleure réponse thermoélectrique est obtenue dans la région de type  $p$ . D'un autre côté, on peut remarquer que certains composés tels que le  $AgNNi_3$  et le  $ZnNNi_3$  sont définis par de bonnes valeurs de  $S$  dans la région de type  $n$ , ce qui mène à dire que les deux composés pourraient également être de bon matériaux thermoélectriques de type  $n$  lorsqu'ils seront correctement dopés avec des électrons. L'étude de la densité totale et partielle autour du niveau de Fermi joue un rôle important dans les propriétés de transport, puisque les états  $Ni-3d$  et  $N-2p$  sont responsables des effets thermoélectriques. Ainsi, la présence des états  $Pt-5d$  dans le niveau de Fermi a affecté directement les propriétés de transport du composé  $PtNNi_3$ , qui présente les valeurs les plus faibles du coefficient de Seebeck dans la région de type  $p$ . D'autre part, nous remarquons que le  $ZnNNi_3$  présente la plus grande puissance thermique. De plus, dans le cas des métaux de transition, les valeurs maximales de  $S$  augmentent en passant de l'atome de  $Pt$  à l'atome de  $Zn$ , puis diminuent pour l'atome  $Cd$ . Inversement, il y a une diminution maximale en magnitude à mesure que l'on descend à l'intérieur de la période III du tableau de Mendeleïev, c'est-à-dire de  $Al$  à  $In$ , qui est le même cas de l'atome  $Sn$  à l'atome  $Pb$ . Cette tendance provient principalement du passage du niveau de Fermi vers le haut, plus profond dans la bande de conduction (voir

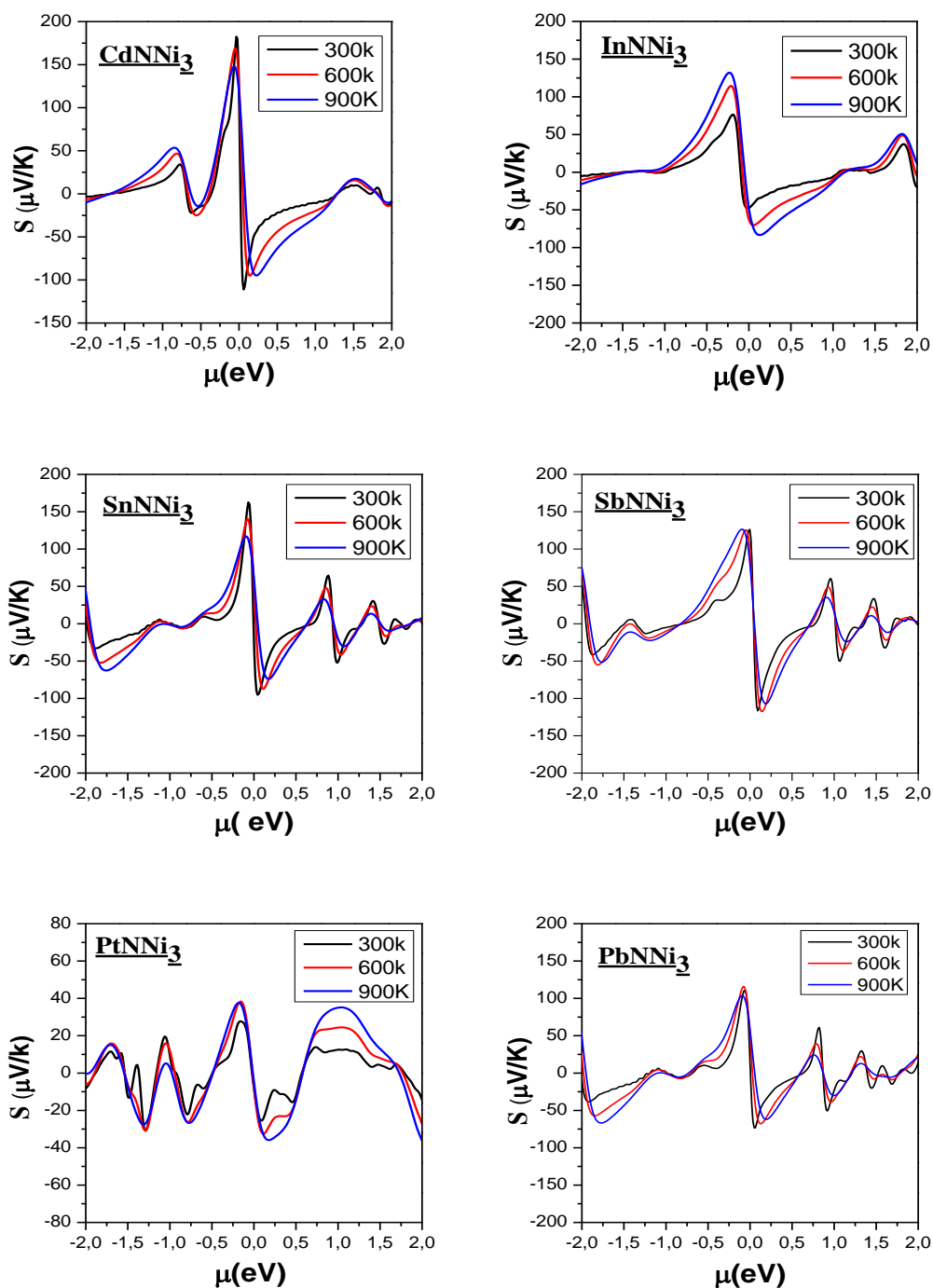
## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>

Figure II.4). Le tableau II.5 donne le coefficient de Seebeck  $S$  à une température ambiante de tous les matériaux étudiés dans ce travail et illustre cette interprétation.



**Figure II.4.1:** Coefficient de Seebeck du MgNNi<sub>3</sub>, AlNNi<sub>3</sub>, CuNNi<sub>3</sub>, ZnNNi<sub>3</sub>, GaNNi<sub>3</sub> et AgNNi<sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites $XNi_3$



**Figure II.4.2:** Coefficient de Seebeck du  $CdNi_3$ ,  $InNi_3$ ,  $SnNi_3$ ,  $SbNi_3$ ,  $PtNi_3$  et  $PbNi_3$  en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antiperovskites XNNi<sub>3</sub>

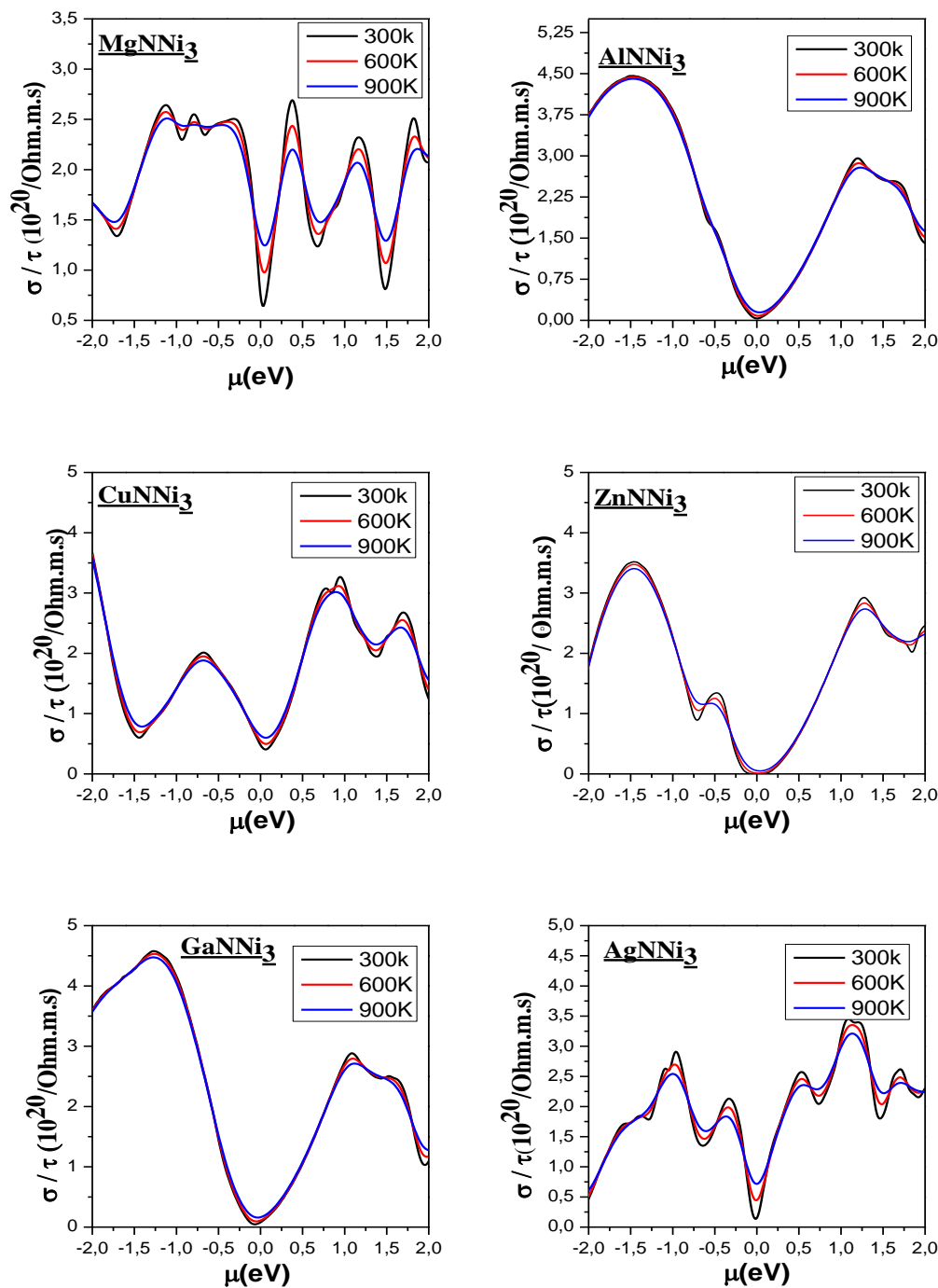
### II.5.2 La conductivité électrique :

La conductivité électrique  $\sigma/\tau$  dépend de la mobilité des porteurs, ces derniers sont influencés par les impuretés et les défauts. Les électrons se déplacent dans un matériau de la région chaude vers la région froide, le courant est produit à la suite de ce phénomène. Pour un bon dispositif thermoélectrique, les matériaux doivent avoir une conductivité électrique élevée [29].

Les figures II.5.1 et II.5.2 montrent la conductivité électrique de la série antiperovskites XNNi<sub>3</sub> ( $X = \text{Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt et Pb}$ ) à 300K, 600K et 900K en fonction du potentiel chimique. Les chiffres montrent clairement que la conductivité électrique de tous les matériaux est minimale entre  $\mu = -0,25 \text{ eV}$  et  $\mu = 0,25 \text{ eV}$  au-delà de cette plage. La conductivité électrique augmente avec l'augmentation du potentiel chimique. Le comportement de tous les matériaux en fonction de la température est presque similaire et les courbes pour les trois températures 300k, 600k et 900k se rapprochent. Nous remarquons aussi que selon les expressions approximatives de la conductivité électrique,  $\sigma$  ne dépend pas de la température  $T$ , mais plutôt de la densité d'états DOS et comme les matériaux étudiés sont métalliques, lorsque  $T$  augmente, les niveaux de Fermi se retrouvent toujours dans les bandes de conduction et les DOS dans les fenêtres de Fermi ( $f\partial\varepsilon$ ) ne changent pas de manière significative. Donc, les valeurs de  $\sigma$  sont presque invariantes, sauf dans le cas des composés MgNNi<sub>3</sub> et AgNNi<sub>3</sub> où  $\sigma$  augmente légèrement avec  $T$  à  $\mu = 0 \text{ eV}$ .

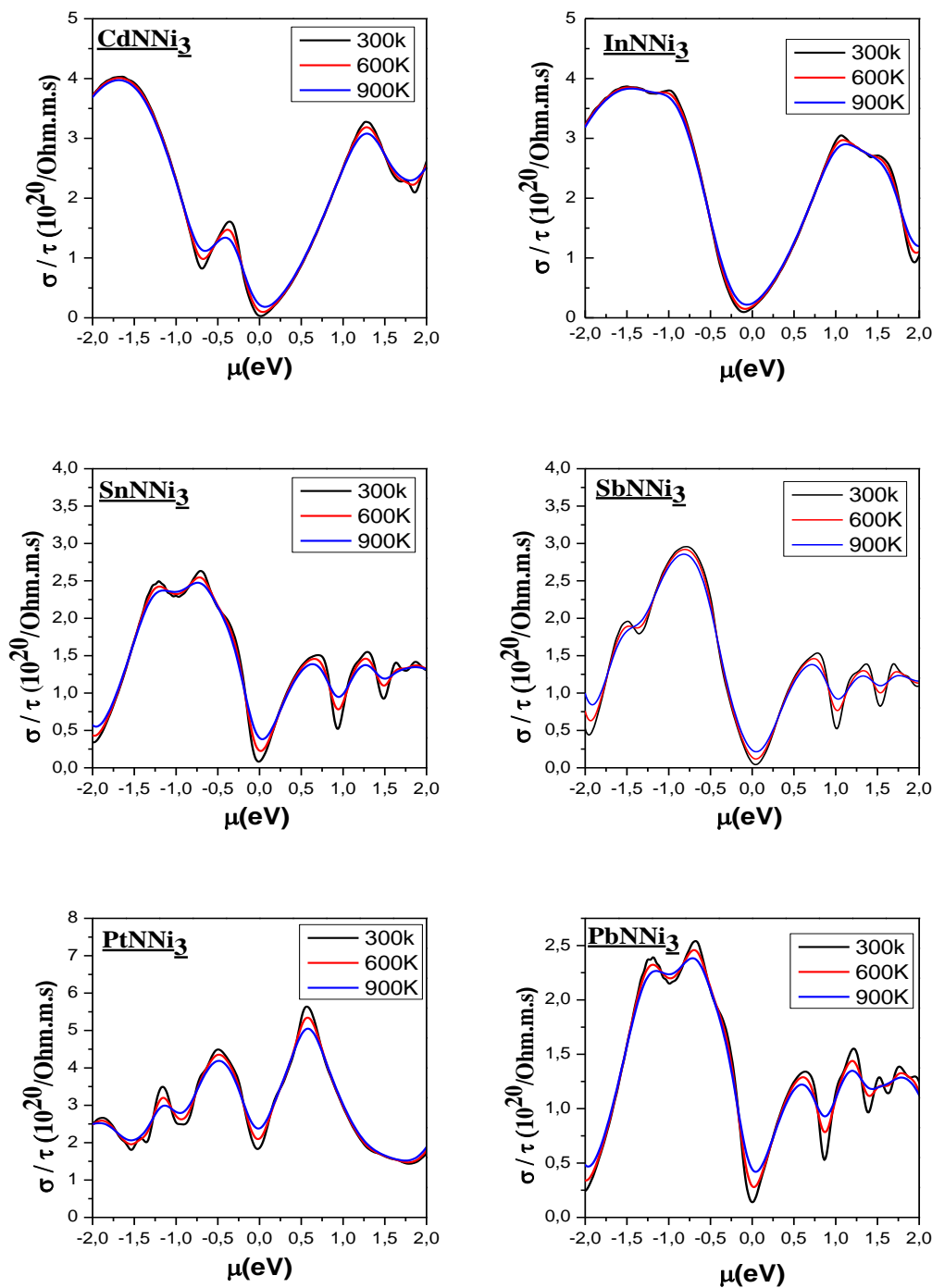
Nous pouvons également observer que la valeur maximale de la conductivité électrique à température ambiante est obtenue pour le matériau PtNNi<sub>3</sub>, qui peut aller jusqu'à  $5,6 * 10^{20} / \Omega.m.s$  à un potentiel chimique  $\mu$  de  $0,5 \text{ eV}$ . Pour les autres antiperovskites étudiées, la conductivité électrique maximale atteinte à température ambiante est de l'ordre de  $3,45 * 10^{20} / \Omega.m.s$  à  $\mu = 1 \text{ eV}$  pour AgNNi<sub>3</sub>,  $2,95 * 10^{20} / \Omega.m.s$  à  $\mu = 1 \text{ eV}$  pour AlNNi<sub>3</sub>,  $4 * 10^{20} / \Omega.m.s$  à  $\mu = -1,6 \text{ eV}$  pour CdNNi<sub>3</sub>,  $3,26 * 10^{20} / \Omega.m.s$  à  $\mu = 0,9 \text{ eV}$  pour CuNNi<sub>3</sub>,  $4,57 * 10^{20} / \Omega.m.s$  à  $\mu = -1,2 \text{ eV}$  pour GaNNi<sub>3</sub>,  $3,86 * 10^{20} / \Omega.m.s$  à  $\mu = 1,5 \text{ eV}$  pour InNNi<sub>3</sub>,  $2,69 * 10^{20} / \Omega.m.s$  à  $\mu = 0,37 \text{ eV}$  pour MgNNi<sub>3</sub>,  $2,54 * 10^{20} / \Omega.m.s$  à  $\mu = -0,67 \text{ eV}$  pour PbNNi<sub>3</sub>,  $2,95 * 10^{20} / \Omega.m.s$  à  $\mu = -0,79 \text{ eV}$  pour SbNNi<sub>3</sub>,  $2,63 * 10^{20} / \Omega.m.s$  à  $\mu = -0,7 \text{ eV}$  pour SnNNi<sub>3</sub> et enfin  $3,51 * 10^{20} / \Omega.m.s$  à  $\mu = -1,46 \text{ eV}$  pour ZnNNi<sub>3</sub>.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>



**Figure II.5.1:** La conductivité électrique de MgNNi<sub>3</sub>, AlNNi<sub>3</sub>, CuNNi<sub>3</sub>, ZnNNi<sub>3</sub>, GaNNi<sub>3</sub> et AgNNi<sub>3</sub>, en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>



**Figure II.5.2:** La conductivité électrique d'InNNi<sub>3</sub>, CdNNi<sub>3</sub>, SnNNi<sub>3</sub>, SbNNi<sub>3</sub>, PtNNi<sub>3</sub>, et PbNNi<sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>

---

### II.5.3 La conductivité thermique :

L'optimisation des matériaux thermoélectriques dépend également d'un facteur très important appelé la conductivité thermique  $k / \tau$ , elle représente le transfert d'énergie sous forme de chaleur due à une différence de température dans un matériau. La conductivité thermique ( $k = k_e + k_l$ ) inclut la contribution électronique  $k_e$  et la contribution du réseau  $k_l$ , cette dernière est suffisamment faible par rapport à  $k_e$  dans la plupart des métaux. En outre, la conductivité thermique électronique  $k_e$  est liée à la conductivité électronique via la loi de Wiedemann-Franz[30]  $k_e = L\sigma T$ , où  $L$  est le nombre de Lorentz et il est égal à  $2,44 \times 10^{-8} J^2 K^{-2} C^2$  pour les électrons libres. Un bon matériau thermoélectrique nécessite donc une faible conductivité thermique, sans affecter la conductivité électrique.

Les figures II.6.1 et II.6.2 représentent l'évolution de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique  $\mu$  à 300K, 600K et 900K pour tous les matériaux supraconducteurs discutés dans ce travail. Les figures montrent que la conductivité thermique de tous les matériaux à base de nickel est presque nulle entre  $\mu = -0,25 eV$  et  $\mu = 0,25 eV$ . On observe également que la conductivité thermique est proportionnelle à l'augmentation de la température puisque d'après la loi de Wiedemann-Franz, la conductivité électrique est presque constante et l'augmentation de la température est donc responsable de l'augmentation de  $k_e$ . Les résultats obtenus dans ce travail indiquent une valeur de conductivité thermique relativement élevée pour tout matériau ayant une conductivité électrique assez élevée, comme pour le cas du matériau PtNNi<sub>3</sub>, qui représente la valeur maximale de la conductivité thermique. La loi de Wiedemann Franz est donc bien vérifiée (voir tableau II.5) dans ce travail, et nos résultats le confirment.

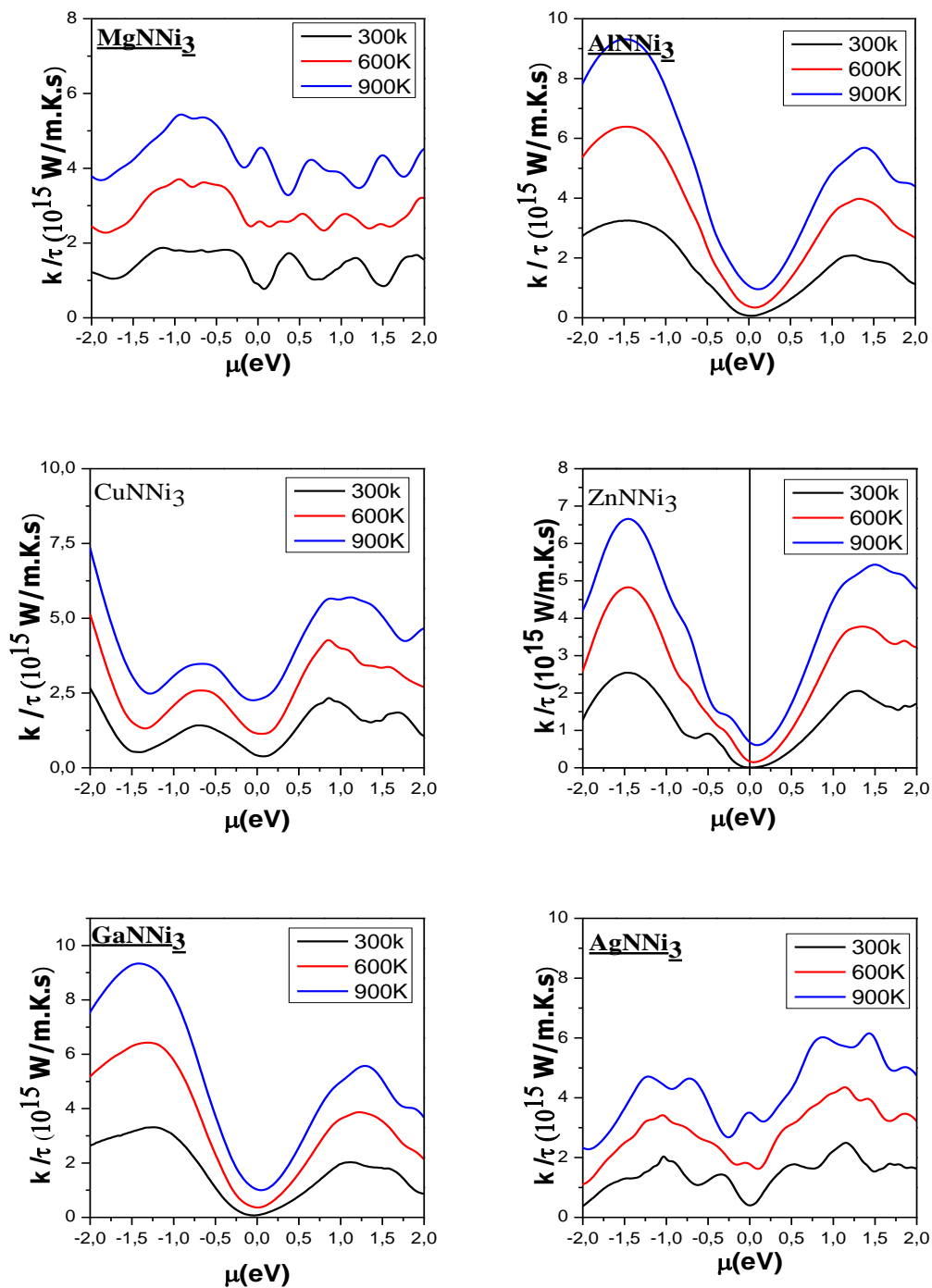
La conductivité thermique augmente lorsque l'on s'éloigne de  $\mu = 0 eV$ . L'importance de cette augmentation est liée à la définition du potentiel chimique qui peut être décrite comme une force d'attraction entre les atomes qui provoque les vibrations du [31]. L'augmentation de ce phénomène de vibrations, augmente la valeur de la conductivité thermique du matériau. Le composé ZnNNi<sub>3</sub> est un bon conducteur thermique comparé aux autres matériaux étudiés avec une conductivité thermique de  $5 * 10^{11} W/K.m.s$  à température ambiante et à un potentiel chimique  $\mu$  de l'ordre de 0 eV et une valeur maximale a été aussi relevée d'environ  $25 * 10^{14} W/K.m.s$  à  $\mu = -1,5 eV$ . Également pour le GaNNi<sub>3</sub> et le AlNNi<sub>3</sub>, nous avons relevé une valeur de  $8 * 10^{13} W/K.m.s$  à un potentiel chimique  $\mu$  de 0 eV.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites $XNi_3$

---

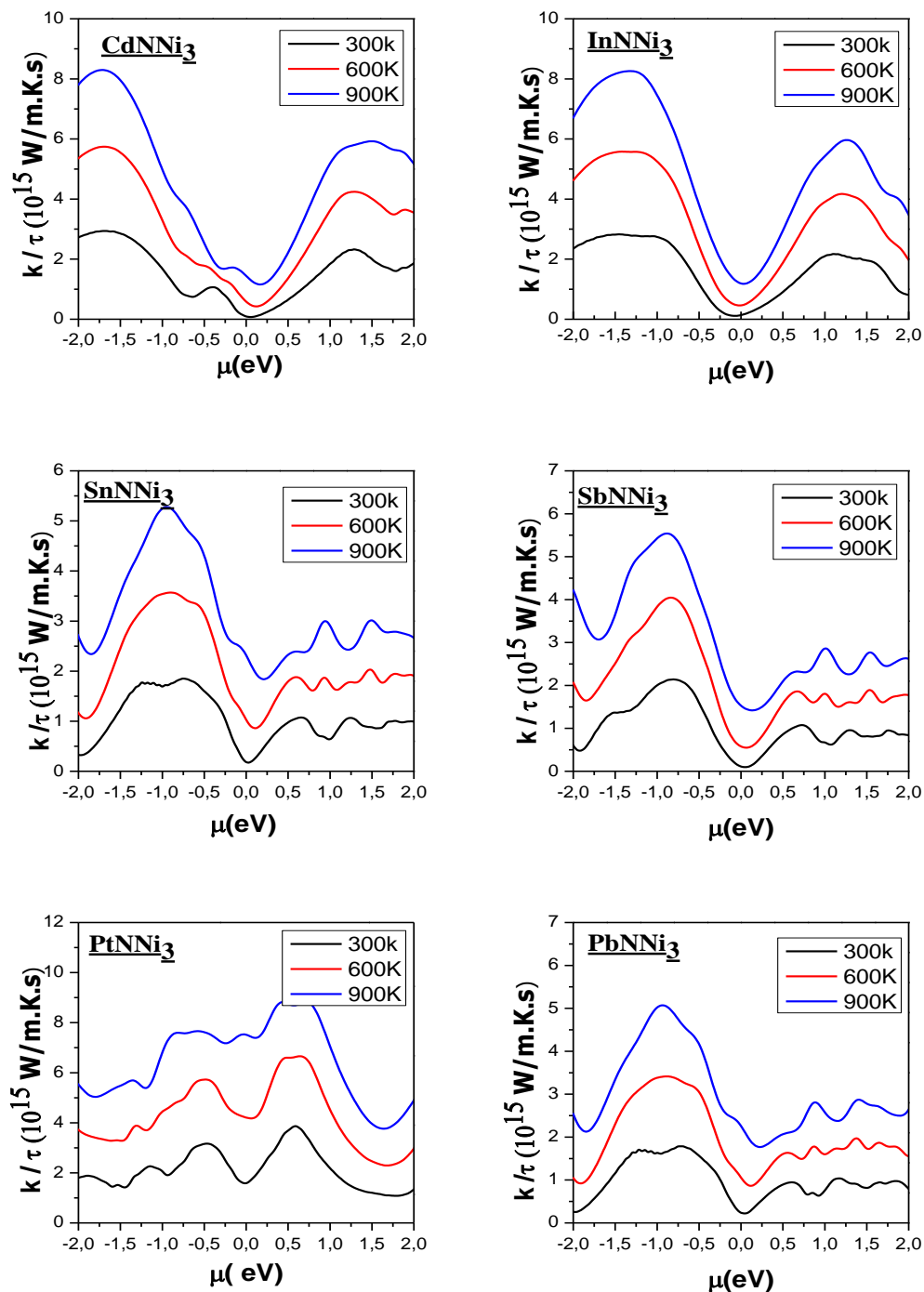
Pour le reste des antipérovskites étudiées, la conductivité thermique minimale est environ de l'ordre de  $10^{14}$   $W/K.m.s$  pour  $CdNi_3$ ,  $InNi_3$  et  $SbNi_3$ ,  $2 * 10^{14}$   $W/K.m.s$  pour  $PbNi_3$  et  $SnNi_3$ ,  $4 * 10^{14}$   $W/K.m.s$  pour  $AgNi_3$ ,  $8 * 10^{14}$   $W/K.m.s$  pour  $MgNi_3$  et enfin, la valeur la plus haute concerne le matériau  $PtNi_3$  qui est environ  $15 * 10^{14}$   $W/K.m.s$ , toujours à un potentiel chimique  $\mu = 0eV$ .

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>



**Figure II.6.1:** La conductivité thermique de MgNNi<sub>3</sub>, AlNNi<sub>3</sub>, CuNNi<sub>3</sub>, ZnNNi<sub>3</sub>, GaNNi<sub>3</sub> et AgNNi<sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>



**Figure II.6.2 :** La conductivité thermique d'InNNi<sub>3</sub>, CdNNi<sub>3</sub>, SnNNi<sub>3</sub>, SbNNi<sub>3</sub>, PtNNi<sub>3</sub>, et PbNNi<sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>

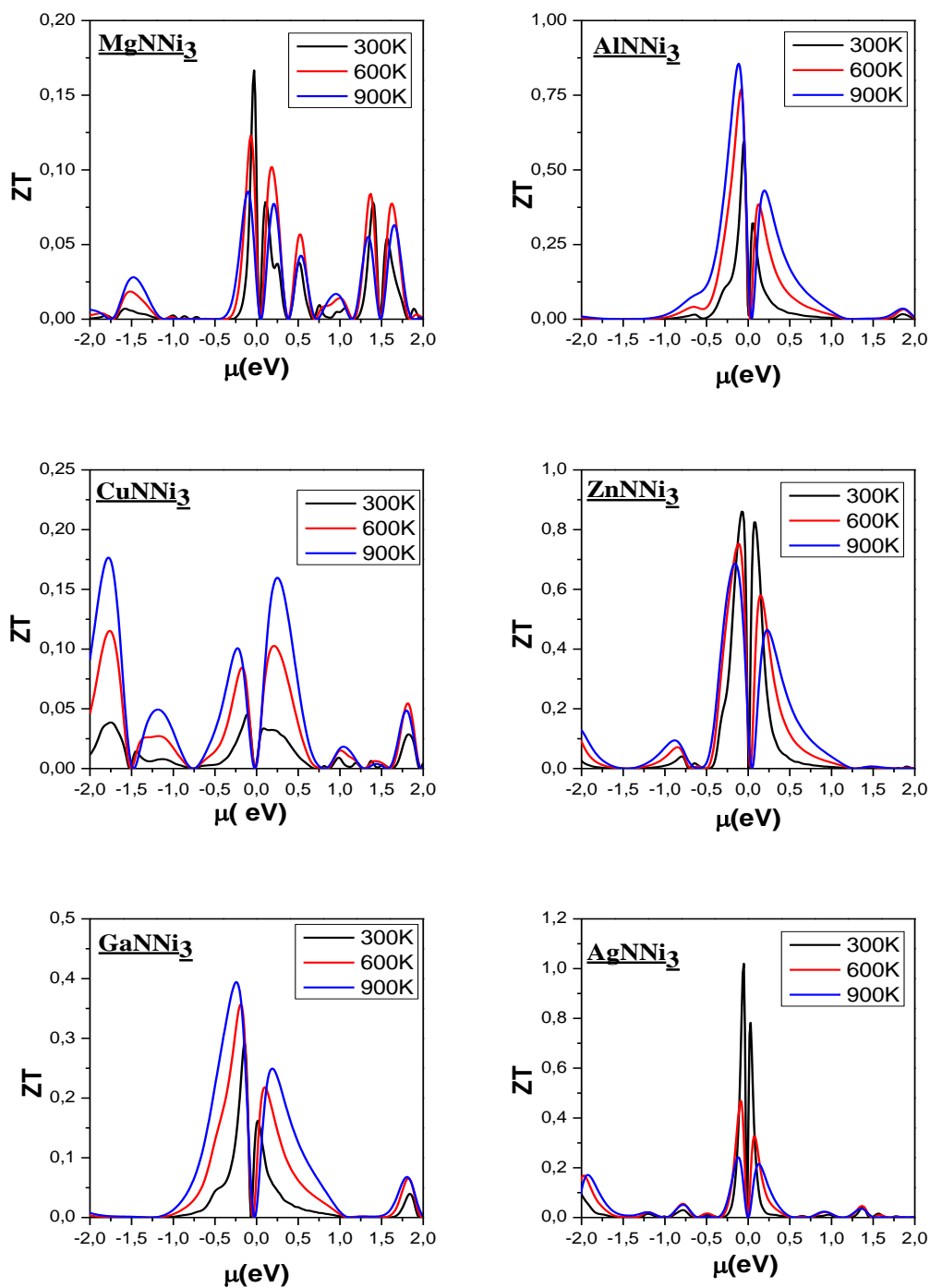
---

### II.5.4 Facteur de mérite :

Le facteur de mérite  $ZT$  représente un nombre sans dimension qui prédit les performances d'un matériau thermoélectrique. Le facteur de mérite  $ZT$  est décrit mathématiquement par la relation:  $ZT = \sigma S^2 T / k$  [32], avec  $T$  la température absolue en Kelvin,  $S$  le pouvoir thermoélectrique (ou le coefficient de Seebeck),  $\sigma$  la conductivité électrique et  $k$  la conductivité thermique. Le facteur de mérite  $ZT$  est d'autant grand pour des coefficients de Seebeck  $S$  élevés. Il est proportionnel au rapport produit entre la conductivité électrique  $\sigma$  et la conductivité thermique  $k$ .

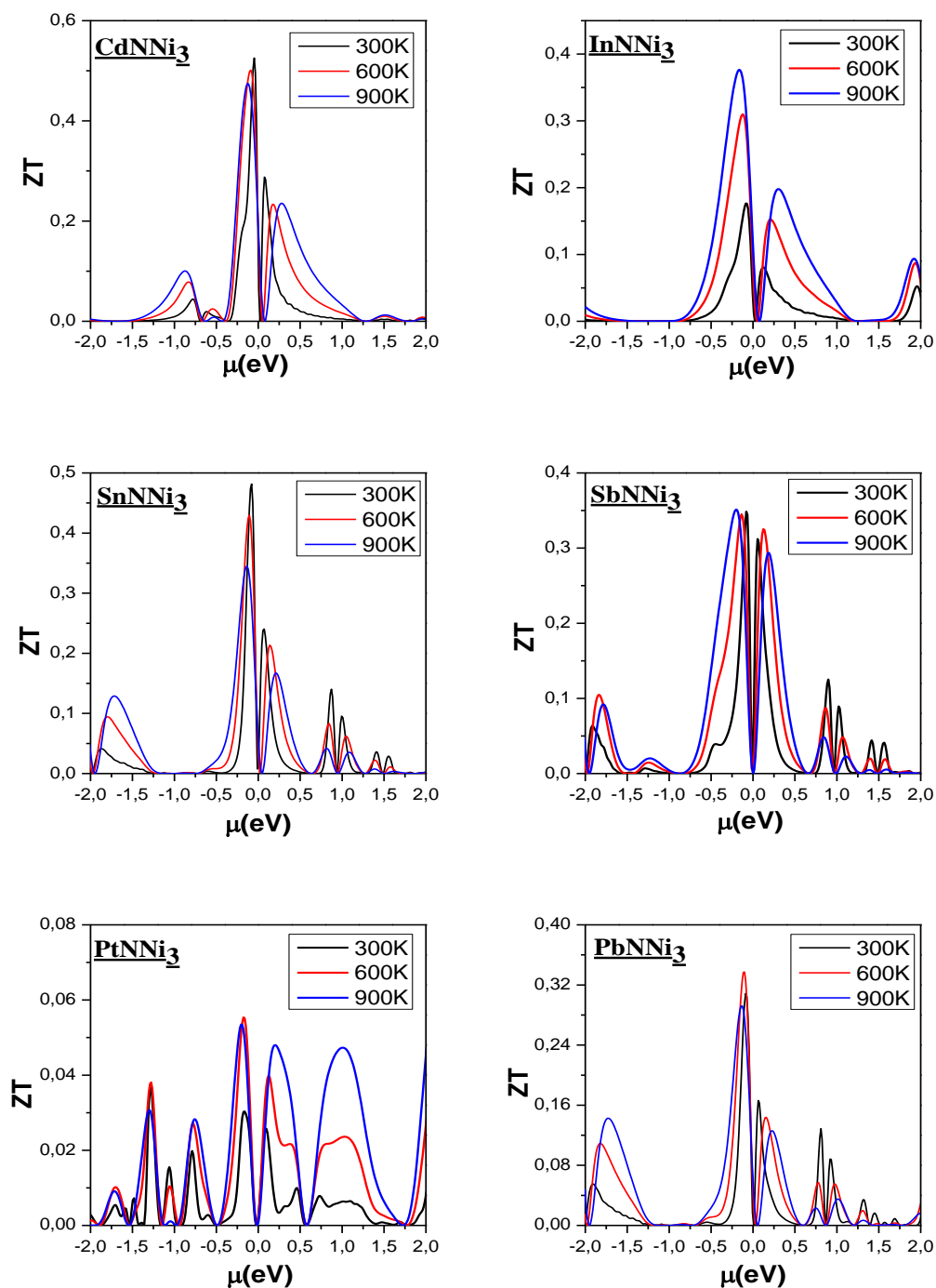
Le matériau défini par un  $ZT$  supérieur ou égal à l'unité représente le meilleur élément pour les dispositifs thermoélectriques (facteur de mérite  $ZT$ [32]) Les figures II.7.1 et II.7.2 représentent le facteur de mérite de XNNi<sub>3</sub> ( $X = \text{Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt}$  et  $\text{Pb}$ ) en fonction du potentiel chimique à 300K, 600K et 900K. A partir de ces figures, nous pouvons constater que les deux matériaux AgNNi<sub>3</sub> et ZnNNi<sub>3</sub> sont caractérisés par des valeurs de facteurs de mérite élevées, d'environ 1,02 et 0,86 dans la région de type  $p$  et d'environ 0,78 et 0,82 dans la région de type  $n$ , respectivement. Les chiffres montrent également que la valeur du facteur de mérite commence à diminuer au-delà de  $\mu = 0 \text{ eV}$  jusqu'à  $\mu = -0,25 \text{ eV}$  et  $\mu = 0,25 \text{ eV}$ . Cette région représente la bonne réponse du matériau où un coefficient de Seebeck est élevé et une faible conductivité thermique est relevée, ce qui explique pourquoi nous avons un bon facteur de mérite. Les antipérovskites à base de zinc et d'argent ont aussi presque le même comportement dans les régions  $n$  et  $p$ . Pour le reste des antipérovskites, les valeurs du facteur de mérite trouvées dans ce travail à température ambiante varient dans l'intervalle [0,59--0,03]. Nous rajoutons dans cette synthèse que certains composés antipérovskites tels que : AlNNi<sub>3</sub>, CuNNi<sub>3</sub>, GaNNi<sub>3</sub> et InNNi<sub>3</sub>,  $ZT$  étant maximal à 900 K, ces matériaux peuvent donc être de bons candidats thermoélectriques à hautes températures.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>



**Figure II.7.1:** Le facteur de mérite du MgNNi<sub>3</sub>, AlNNi<sub>3</sub>, CuNNi<sub>3</sub>, ZnNNi<sub>3</sub>, GaNNi<sub>3</sub> et AgNNi<sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>



**Figure II.7.2:** Le facteur de mérite du InNNi<sub>3</sub>, CdNNi<sub>3</sub>, SnNNi<sub>3</sub>, SbNNi<sub>3</sub>, PtNNi<sub>3</sub> et PbNNi<sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antiperovskites XNNi<sub>3</sub>

---

### II.6 Conclusion :

L'utilisation du code Wien2k basé sur la méthode FPLAPW nous a permis de calculer les propriétés structurales, élastiques et électroniques d'une large série d'antiperovskites métalliques à base de nickel. Le code Boltztrap a aussi été utilisé pour calculer leurs propriétés thermoélectriques qui n'ont jamais été calculés auparavant. Les propriétés structurales ont montré que tous les matériaux présentent un module de compressibilité bien élevé ce qui confirme leurs dureté. En plus, les valeurs des paramètres de maille obtenus par la GGA sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales. Les constantes élastiques qui sont très importantes dans la compréhension des propriétés mécaniques des matériaux, ont été également calculées et nous avons constaté que les matériaux étudiés sont isotropes, ductiles et rigides.

Puisque la densité d'états autour du niveau de Fermi joue un rôle important dans les propriétés de transport, les propriétés électroniques sont calculées et montrent que les matériaux étudiés sont de type métallique puisque nous avons constaté un chevauchement total des deux bandes de valence et de conduction, ce qui est en bon accord avec les rapports expérimentaux et les états Ni-3d et N-2p sont responsables des effets thermoélectriques. Pour les propriétés thermoélectriques, un bon comportement des matériaux a été noté à température ambiante. Nous avons relevé un coefficient de Seebeck très important pour le matériau ZnNNi<sub>3</sub> égal à 472  $\mu V/K$  à  $\mu = 0 eV$  et même une conductivité électrique élevée avec faible conductivité thermique entre -0,25 eV et 0,25 eV. Ces paramètres ont abouti à un facteur de mérite élevé de l'ordre de 1,02 et 0,86 dans la région de type *p* et d'environ 0,78 et 0,82 dans la région de type *n* pour les matériaux à base d'argent et de zinc, respectivement. La loi de Wiedemann-Franz, qui stipule que le rapport conductivité thermique/électrique pour les métaux est constant, est également vérifiée dans ce travail.

Les matériaux supraconducteurs à base de nickel peuvent être proposés pour des applications thermoélectriques et considérés comme une source d'énergie à basse température pour la production d'électricité. L'antiperovskite PtNNi<sub>3</sub> présente une conductivité électrique élevée, mais simultanément une conductivité thermique élevée aussi et un facteur de mérite très bas. De plus, GaNNi<sub>3</sub> et AlNNi<sub>3</sub> ont une faible conductivité thermique mais un facteur de mérite moyen. En conclusion, notre objectif de cette étude est de fournir une large information sur tous les paramètres thermoélectriques de cette série d'antiperovskites et c'est aux chercheurs

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites $XNi_3$

---

de choisir l'élément qui leur convient. On peut dire aussi que l'objectif visé pour ce travail de thèse a été atteint puisque on a pu prouver que les matériaux métalliques peuvent aussi être destinés à des applications thermoélectriques comme le cas des semi-conducteurs.

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNi<sub>3</sub>

---

### Références Bibliographiques

- [1] M.Uehara, A.Uehara, K.Kozawa, Y.Kimishima, J. Phys. Soc. Jpn. 78.3 (2009).
- [2] M.Uehara, A.Uehara, K.Kozawa, Y.Kimishima, T.Yamazaki, Y.Dekimishima, J. Phys. Soc. Jpn. 470. 688 (2010).
- [3] I.terasaki, Y. sasago, k. uchinokura., phys. Rev. B 56, 12685(1997).
- [4] E.Engel, S. vosko, phys. Rev. B 47, 13164 (1993)
- [5] P.ohenberg, W.kohn, phys. Rev. 136, b864 (1964)
- [6] F. birch, phys. Rev. 71, 809 (1947).
- [7] M. Uehara, A. Uehara, K. Kozawa, Y. Kimishima, J. Phys. Soc. Jpn. 470.688 (2010)
- [8] M. Uehara, A. Uehara, K. Kozawa, T. Yamazaki, Y. Kimishima, Physica C, 11.131 (2009).
- [9] W.H. Cao, B. Hea, C.Z. Liao, L.H. Yang, L.M. Zeng, C. Dong, J. Solid State Chem. 182. 3353.(2009).
- [10] C. Li, W.G. Chen, F. Wang, S.F. Li, Q. Sun, S. Wang, Y. Jia, J. Appl. Phys. 105. 123(2009).
- [11] Z.F. Hou, A.Xiv: Solid State Chem, 12.125 (2007)
- [12] K.S. Alexandrov, B.V. Beznosikov Novosibirsk, 200.(2004).
- [13] v. Kanchana, g. Vaitheeswaran, a. Svane, a. Delin, j. Phys. Condens. Matter 18,9615 (2006).
- [14] b. Ghebouli, m.a.ghebouli, a. Bouhemadou, m. Fatmi, r. Khenata, d. Rached, t. Ouahrani, s. Bin-omran, solid state sciences 14,903 (2012).
- [15] f. El haj hassan, h. Akbarzadeh, comput. Mater. Sci. 35,423 (2006).
- [16] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, a.h.reshak, y. Al-douri, comput. Mater. Sci. 45.474 (2009)..
- [17] M. Born, K. Huang. Dynamical theory of crystal lattices. Clarendon, oxford, 1956.
- [18] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Physica B 405,461 (2010)
- [19] R.E. Newnham, Oxford University Press, New York (2005)
- [20] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45.823 (1954).
- [21] j. Haines, j. Leger, g. Bocquillon, ann. Rev. Mater. Res. 31.1 (2001).
- [22] G. K. H. Madsen, D.J. Singh, Computer Physics Communications, 175.67 (2006).
- [23] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*, 1976.
- [24] J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, J. Yang. 18.2880(2008)

## Chapitre II : Propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites XNNi<sub>3</sub>

---

- [25] G. A. Slack, Chemical Rubber Company, Boca Raton FL 407 (1995).
- [26] Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, N. Otsuka, I. A. Nishida, K. Masumoto, Materials Transactions, JIM, 33 .845 (1992) .
- [27] G. A. Slack, Chemical Rubber Company, Boca Raton FL 407 (1995).
- [28] G. Fugallo, M. Lazzeri, L. Paulatto, F. Maur., Physical Review B, 488.(2013)
- [29] O. Rabin, L. Yu-Ming, M.S. Dresselhaus, Applied Physics Letters,79.81 (2001).
- [30]R. Franz G. W. Uber ,. Annalen der Physik und Chemie,8.139(1953).
- [31] M.Bilal, B.Khan ,H.A. R Aliabad, M. Maqbool,S. J. Asadabadif, I. Ahmad Physics Communications 185 1394 (2014)
- [32]M.Bilal,1,2 I.Ahmad, S.J.Asadabadi,3R Ahmad, M Maqbool, Electron. Mater 11,466,(2015)

Chapitre III « Propriétés  
structurales , élastiques,  
thermiques et  
optoélectroniques et des  
antipérovskites  $\text{AsNBa}_3$  et  
 $\text{SbNBa}_3$  »

# Chapitre III : Propriétés structurales, élastiques, thermiques et optoélectroniques des antiperovskites AsNBa<sub>3</sub> et SbNBa<sub>3</sub>

---

## III.1 Introduction :

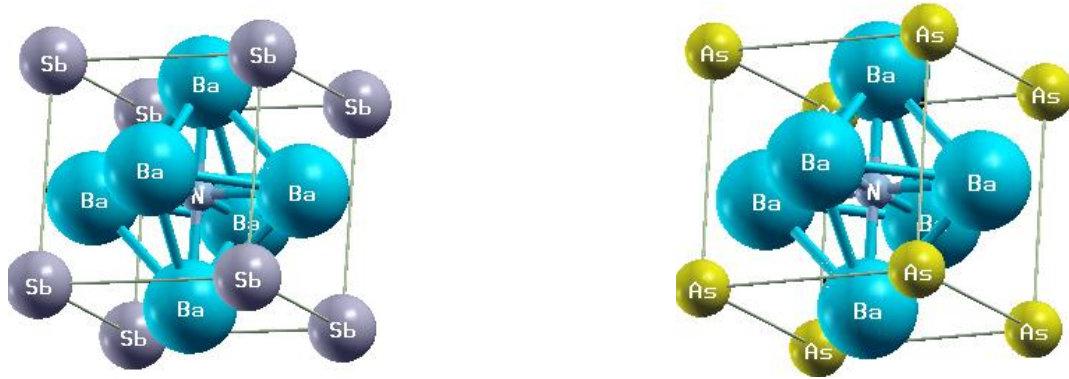
Les matériaux semi-conducteurs ont joué un rôle important dans les technologies électroniques, le domaine optique et le domaine thermoélectrique où ce dernier représente l'axe principal de cette thèse. Les antiperovskites à base de baryum et d'azote, ANBa<sub>3</sub> (A = As, Sb) présentent diverses applications. Ces matériaux sont de type semi-conducteur ce qui leur rajoute une large application [1]. Les nouveaux nitrures ternaires avec la composition ANBa<sub>3</sub> où (A = As, Sb) sont définis comme des semi-conducteurs naturels [2] et cela d'après Les expérimentateurs Chern et al. [3] Gabler et al. [2]. K. Prafulla [4] et IMRAN ULLAH [5] ont aussi trouvé dans leurs travaux théoriques et cette structure électronique pour ces composés à base de Baryum. Par conséquent, et pour approfondir l'étude des composés d'antiperovskites de type semi-conducteurs et afin de bien confirmer ce qui a été prédit par la théorie et l'expérimental sur le bon rendement des semi-conducteurs dans les deux domaines (optique et thermoélectrique), nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques thermoélectriques et optiques de deux composés antiperovskites ANBa<sub>3</sub> (A = As, Sb) de type semi-conducteurs en utilisant toujours les calculs ab initio basés sur la DFT détaillés dans le premier chapitre et en choisissant la structure cristalline cubique vue que ses deux matériaux sont stable dans cette structure cristalline (voir la référence [5])

## III.2 Les propriétés structurales :

La méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k est utilisée pour obtenir les propriétés structurales des composés ANBa<sub>3</sub> (A = As, Sb). L'approximation du gradient généralisé (GGA) proposée par Wu-Cohen (WC-GGA) [6] a été aussi utilisée dans ce chapitre comme le cas du chapitre précédent. Nous allons garder aussi presque les mêmes paramètres internes du calcul comme dans le chapitre précédent.

L'étude expérimentale a montré que les matériaux AsNBa<sub>3</sub> et SbNBa<sub>3</sub> sont caractérisés par une structure antiperovskite cubique vue leurs stabilité dans le groupe d'espace *Pmm3* [6] (numéro 221) décrite par  $a = b = c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . La maille élémentaire de cette structure contient une seule molécule. Les trois atomes de cette structure Ba occupent les milieux des faces du cube [ (0.5, 0.5, 0), (0, 0.5, 0.5), (0.5, 0, 0.5)], l'atome de l'azote est positionné au centre du cube (0.5, 0.5, 0.5) l'atome As/Sb occupe les sommets (0 0 0) [7, 8], comme le montre la figure III.1.

## Chapitre III : Propriétés structurales, élastiques, thermiques et optoélectroniques des antiperovskites $\text{AsNBa}_3$ et $\text{SbNBa}_3$

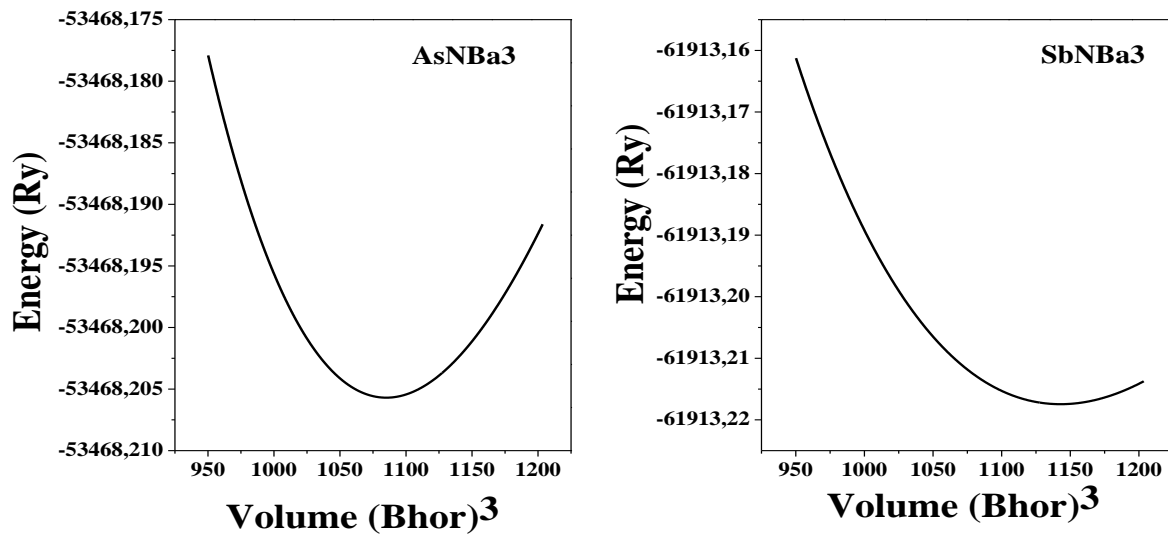


**Figure III.1** : Structure du  $\text{AsNBa}_3$  et  $\text{SbNBa}_3$  comme un prototype de la structure antiperovskite cubique simple.

Le calcul des propriétés structurales des deux composés anti-pérovskites nécessite la détermination de l'état fondamental. Pour réaliser ce dernier, nous avons évalué l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume, dans le but de déterminer les paramètres structuraux, tels que le paramètre de maille  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , au troisième ordre de Birch-Murnaghan (déjà citée dans le chapitre).

La figure III.2 représente la variation des énergies totales en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA. Les résultats relatifs aux paramètres structuraux sont regroupés dans le tableau III.1, avec les valeurs expérimentales et celles obtenues par d'autres calculs théoriques pour la comparaison. Nous pouvons constater clairement que les résultats présentés dans ce tableau sont en bonne concordance avec les données expérimentales et théoriques disponibles. Un léger écart entre les paramètres de maille calculés par l'approximation GGA et le paramètre disponible pour la comparaison, est relevé. Ces mêmes paramètres de maille vont être utilisés pour calculer les propriétés électroniques, thermoélectriques et optiques dans la suite de notre travail.

## Chapitre III : Propriétés structurales, élastiques, thermiques et optoélectroniques des antiperovskites AsNBa3 et SbNBa3



**Figure III.2 :** Energie en fonction du volume pour AsNBa3 SbNBa3, obtenue dans le cadre de l'approximation GGA.

Composé	$a(\text{Å})$	$B$ (GPa)	$B'$	Volume ( $\text{Å}^3$ )
AsNBa3	5.437-5.529 <sup>a</sup> -5.306 <sup>b</sup>	38.31-33.29 <sup>a</sup> - 45.68 <sup>b</sup>	4.288	160.722
SbNBa3	5.532-5.622 <sup>a</sup> -5.404 <sup>b</sup>	37.04-36.31 <sup>a</sup> - 45.26 <sup>b</sup>	3.988	169.295

**Tableau III.1:** Paramètre de maille  $a$ , Volume d'équilibre  $V_0$ , module de compressibilité  $B$  et sa première dérivée par rapport à la pression  $B'$  pour AsNBa3, SbNBa3 en utilisant la GGA.

<sup>a</sup> Reference [4]

<sup>b</sup> Reference [8]

### III.3 Les propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques sont aussi calculées dans ce chapitre comme le cas du chapitre précédent afin de déterminer les propriétés mécaniques et confirmer la stabilité de ces deux matériaux semi-conducteurs. La méthode et le détail de calcul des différentes constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et les formules des paramètres mécaniques tels que le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\bar{\sigma}$  et le coefficient d'anisotropie  $A$ , sont décrites dans le chapitres II.

## Chapitre III : Propriétés structurales, élastiques, thermiques et optoélectroniques des antiperovskites AsNBa3 et SbNBa3

Paramètre	AsNBa3	SbNBa3
$C_{11}$	72.55-68.71 <sup>a</sup>	70.12-77.12 <sup>a</sup>
$C_{12}$	12.33-15.38 <sup>a</sup>	18.26-15.90 <sup>a</sup>
$C_{44}$	17.81-19.36 <sup>a</sup>	23.44-22.27 <sup>a</sup>
$B$	38.31 **	37.04**
	32.40*	35.54*
$A$	0.5915	0.904
$G$	22.0093	24.40
$E$	53.82	59.58
$\bar{\sigma}$	0.2284	0.2206
$G/B$	0.57	0.658

**Tableau III.2 :** Constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$ , module de compressibilité  $B$  obtenu par l'équation Birch-Murnaghan et par les Constantes élastiques, facteur d'anisotropie  $A$ , module de Young  $E(GPa)$ , module de cisaillement  $G(GPa)$ , rapport de poisson  $\bar{\sigma}$  et le rapport  $G/B$  pour les composés ANBa3 ( $A= As,Sb$ ) calculées en utilisant la GGA 0  $GPa$ .

\*\* Résultat obtenu par l'équation d'état de Birch– Murnaghan's.

\* Résultat obtenu  $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ .

<sup>a</sup> Résultat théorique référence [4]

Les valeurs des constantes élastiques pour les deux composés ANBa3 ( $A= As, Sb$ ) sont présentées dans le tableau III.2. Jusqu'à présent, les données expérimentales pour ces composés sont toujours non disponibles pour être comparées avec nos résultats calculés. Par contre, il existe les travaux théoriques de Prafulla K. Jha [4] où nous avons obtenu un bon accord dans l'ensemble général. Les constantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  ont été calculées et nous constatons qu'elles vérifient le critère de stabilité puisqu'elles sont définies par des valeurs positives. En se référant au tableau III.1, nous avons comparé aussi les valeurs du module de compressibilité  $B$  obtenues à partir des constantes d'ajustement EOS et les valeurs de  $B$  obtenues par des constantes élastiques  $B = (C_{11} + 2 * C_{12}) / 3$  et on peut dire que les deux valeurs se rapprochent d'une manière générale et cela est valable pour les deux composés, ce qui garantit la cohérence des constantes élastiques calculées pour les deux composés examinés dans ce travail.

## Chapitre III : Propriétés structurales, élastiques, thermiques et optoélectroniques des antiperovskites AsNBa<sub>3</sub> et SbNBa<sub>3</sub>

---

L'analyse des données présentées dans le tableau III.2 nous permet de dire que le facteur d'anisotropie  $A$  de ces deux composés dévie de 1 avec des valeurs de 0.591 pour AsNBa<sub>3</sub> et 0.904 pour le SbNBa<sub>3</sub> donc les deux matériaux sont de nature anisotrope et donc le cristal est plus rigide suivant les directions diagonales  $\langle 111 \rangle$  [9].

Comme nous avons déjà cité dans le chapitre II, la résistance au cisaillement représentée par  $G$  décroît toujours dans le sens de l'augmentation du volume des systèmes étudiés. On peut constater que cette corrélation est bien vérifiée encore une fois avec les deux composés examinés dans ce chapitre.

L'indice de ductilité de Pugh  $G/B$  relevé dans ce travail est de l'ordre de 0.57 pour AsNBa<sub>3</sub> et 0.65 pour SbNBa<sub>3</sub> donc d'après l'hypothèse de Pugh [10] les deux matériaux sont de nature fragile puisque le rapport calculé est supérieur à 0.5.

En ce qui concerne le module de Young  $E$ , il est utilisé pour donner des informations sur la rigidité d'un solide, il est appelé aussi module de rigidité. De nos calculs, le module de Young a des valeurs de l'ordre de 53.82 *GPa* pour AsNBa<sub>3</sub> et 59.58 *GPa* pour SbNBa<sub>3</sub> et il est assez faible par rapport aux matériaux métalliques analysés dans le chapitre précédent. Donc le caractère fragile obtenu d'après le rapport de Pugh  $G/B$  s'accorde bien avec les valeurs du module de young.

Nous terminons les propriétés élastiques par le coefficient de Poisson qui donne des informations sur les caractéristiques des forces de liaison. On considère les petites valeurs de  $\sigma$  comme indice de liaison ionique (autour de 0.1) et pour des valeurs de  $\sigma$  au-delà de 0.25 comme indice de liaison covalente [11]. Les valeurs obtenues du coefficient de Poisson ( $\sigma$ ) pour ce travail sont 0.228 pour AsNBa<sub>3</sub> et 0.220 pour SbNBa<sub>3</sub>, donc on peut dire que la liaison entre les atomes est de type ionique.

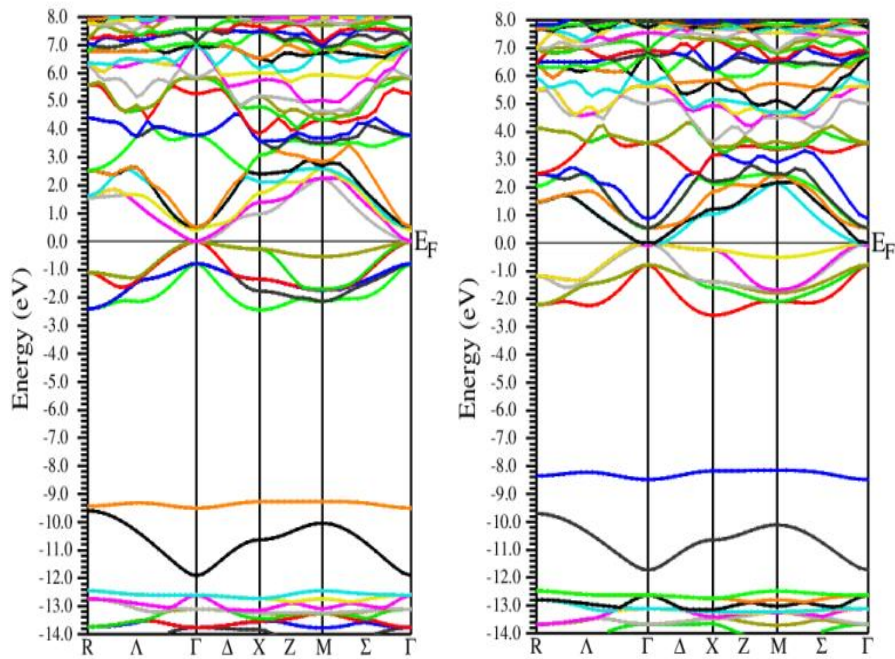
On peut supposer que les antiperovskites examinées appartiennent à des systèmes avec des structures simples.

### III.4 Les propriétés électroniques :

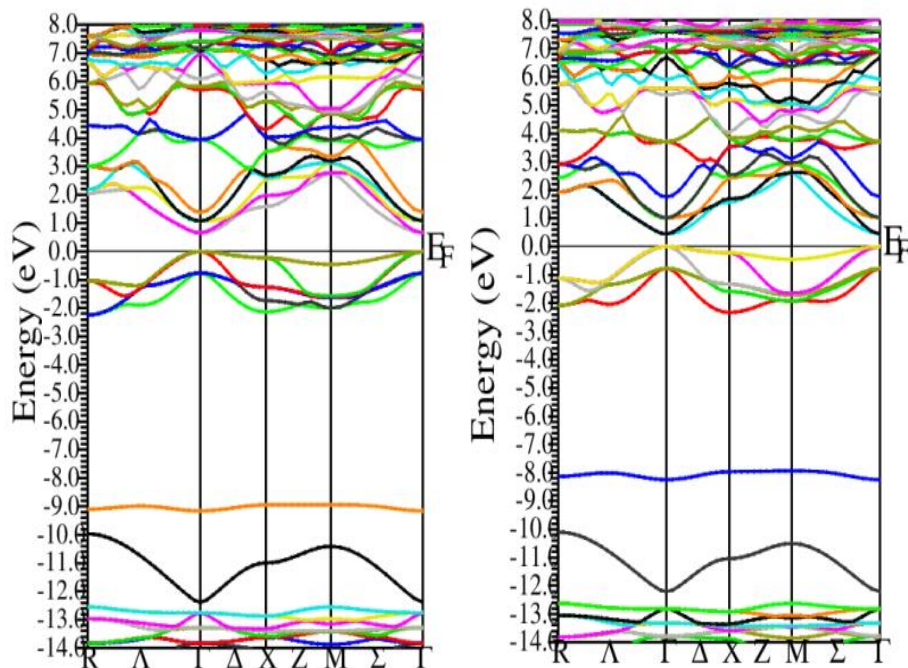
L'utilisation de l'approximation GGA a révélé un comportement métallique. Ce qui est bien illustré dans les diagrammes de la structure de bande de ces composés antipérovskites voir figure III.2.1. Nous observons un chevauchement des deux bandes de valence et de conduction et le niveau de Fermi passe entre ces deux bandes. Pour corriger les résultats donnés par l'approximation GGA et pour être en bon accord avec les résultats expérimentaux et les données de la littérature, nous avons appliqué la version modifiée du potentiel proposé par Becke et Johnson [12] MBJ et nous avons relevé cette fois un comportement semi-conducteur avec un gap

## Chapitre III : Propriétés structurales, élastiques, thermiques et optoélectroniques des antiperovskites AsNBa<sub>3</sub> et SbNBa<sub>3</sub>

direct qui vaut 0,7eV pour le matériau AsNBa<sub>3</sub> et 0,5eV pour le matériau SbNBa<sub>3</sub>, ce qui est bien illustré dans la structure de bande (figure III.2.2).



**Figure III.2.1:** Structure de bandes électroniques d'AsNBa<sub>3</sub> et SbNBa<sub>3</sub> calculées en employant la GGA.



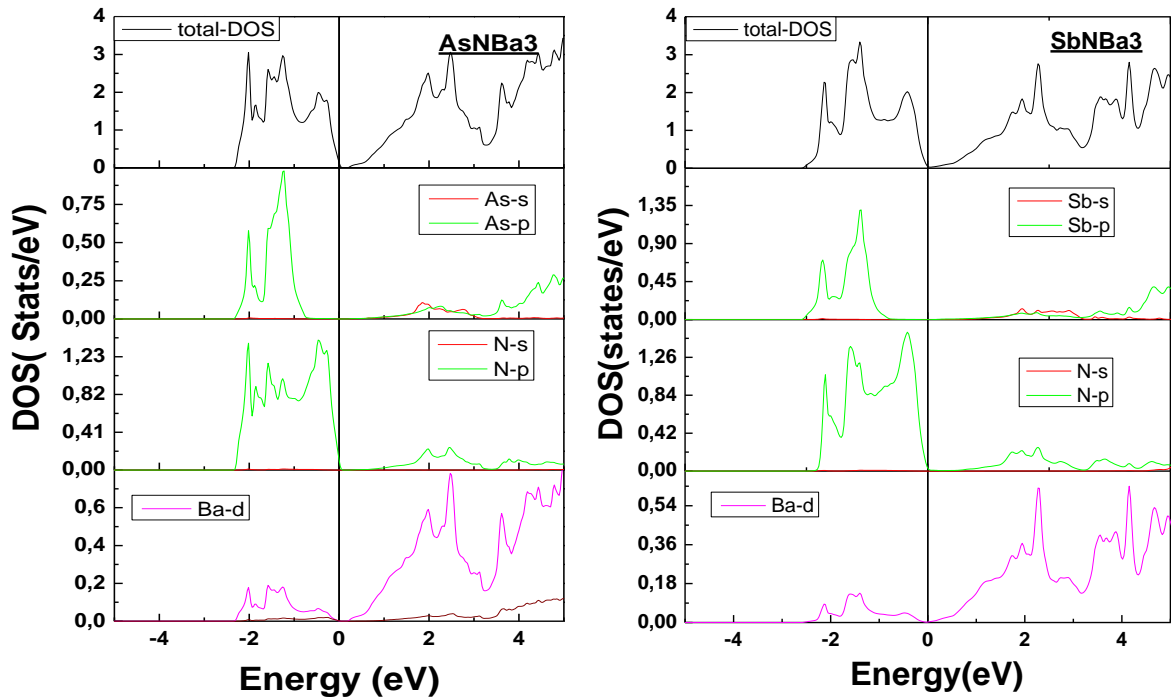
**Figure III.2.2:** Structure de bandes électroniques d'AsNBa<sub>3</sub> et SbNBa<sub>3</sub> calculées en employant la MBJ.

## Chapitre III : Propriétés structurales, élastiques, thermiques et optoélectroniques des antiperovskites $\text{AsNBa}_3$ et $\text{SbNBa}_3$

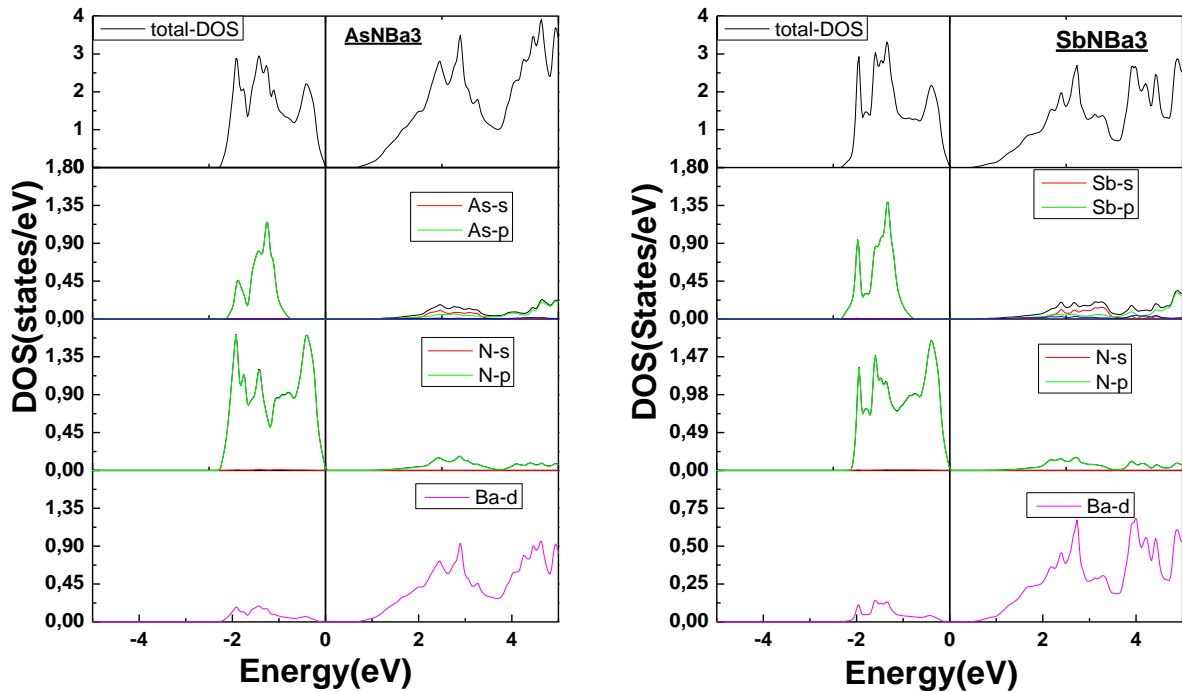
---

L'examen des spectres des densités d'états totales (DOS) et les densité d'état partielles après l'utilisation de l'approximation GGA et la correction MBJ peut être considéré comme un moyen de connaissance de la contribution des différents états dans les propriétés électroniques comme le montre les figures III.3.1 et III.3.2, où la première illustre les densités totales et partielles obtenues par l'approximation GGA et la deuxième figure illustre les densités totales et partielles obtenues par l'approximation MBJ. Le niveau d'énergie à 0 eV dans ces figures indique le niveau de Fermi. La plage d'énergie est tracée entre -5 à 5 eV. Dans la bande de valence proche du niveau de Fermi, nous observons que les orbitales Sb-p, As-p et N-p prennent la contribution majoritaire par rapport aux autres avec une légère présence de l'état Ba-d. Par contre la bande de conduction est dominée principalement par l'orbitale d du Baryum. La faible contribution est réservée aux états p des atomes As, Sb et N. L'utilisation de la version modifiée du potentiel proposé par Becke et Johnson (MBJ) a donné un effet important sur la densité d'état totale et partielle. Prenons le cas du matériau  $\text{AsNBa}_3$  où la MBJ a fait apparaitre un éclatement localisé près de la zone du niveau de fermi, ce dernier provoque la réduction du chevauchement prélevé dans la structure de bande par l'approximation GGA, donc l'observation de la densité partielle de l'atome Baryum nous montre clairement que les états d de l'atome Ba sont responsables de ce chevauchement et par le biais de la MBJ un gap de l'ordre de 0.7 eV est prélevé. L'analyse des densités partielles pour les trois atomes de ce matériau montre que la région près du niveau de fermi est assez libre à l'exception de l'atome N où nous remarquons qu'il y a toujours un pic important près du niveau de Fermi. Le comportement du matériau  $\text{SbNBa}_3$  après l'utilisation de la version modifiée du potentiel proposé par Becke et Johnson MBJ est similaire au matériau  $\text{AsNBa}_3$ . Autrement dit, la correction MBJ a donné un effet clair sur les états Ba-d et cela nous a permis de prélever un gap de l'ordre de 0.5 eV comme le montre la figure III.3.2.

# Chapitre III : Propriétés structurales, élastiques, thermiques et optoélectroniques des antiperovskites AsNBa3 et SbNBa3



**Figure III.3.1:** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour AsNBa3 et SbNBa3 calculées en employant la GGA.



**Figure III.3.2:** Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour AsNBa3 et SbNBa3 calculées en employant la MBJ.

## Chapitre III : Propriétés structurales, élastiques, thermiques et optoélectroniques des antiperovskites AsNBa3 et SbNBa3

---

### III.5 Les propriétés thermoélectriques :

Les propriétés désirées pour les matériaux thermoélectriques sont déterminées par le biais du facteur de mérite  $ZT$  qui dépend des propriétés de transport du matériau comme la résistivité électrique, le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique. La production d'électricité à partir de chaleur perdue aux moyens de modules thermoélectriques (application de l'effet Seebeck) apparaît à ce jour comme une voie très prometteuse. Par ailleurs, des matériaux thermoélectriques peuvent être utilisés pour évacuer la chaleur par effet Peltier, notamment pour refroidir des composants de la microélectronique [13].

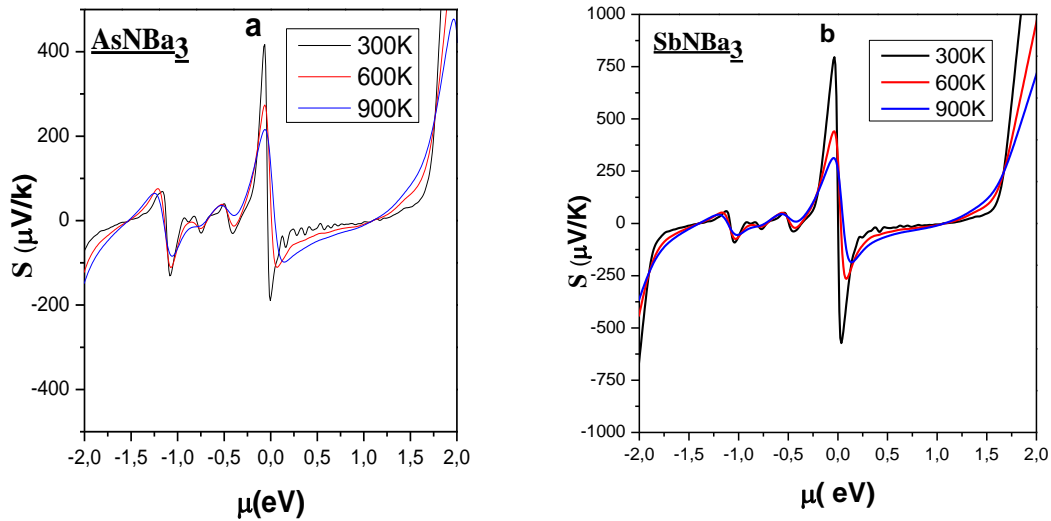
Un matériau semi-conducteur caractérisé par un faible gap a la possibilité d'offrir un pouvoir thermoélectrique élevé puisqu'on peut maîtriser son type de conductivité, donc il va présenter une forte conductivité électrique et il va se manifester par une faible conductivité thermique.

En se basant sur la méthode de calcul déjà expliquée dans le chapitre II, nous avons calculé les propriétés thermoélectriques pour ces deux matériaux semi-conducteurs AsNBa3 et SbNBa3.

Le facteur de mérite représente une dimension sans unité et qui englobe les autres constantes thermoélectriques tels que le coefficient de Seebeck, la conductivité thermique et la conductivité électrique. Nous allons présenter dans cette partie ; la variation du coefficient de Seebeck, la conductivité thermique et la conductivité électrique en fonction du potentiel chimique à 300K, 600K et à 900K.

#### III.5.1 Le coefficient de Seebeck

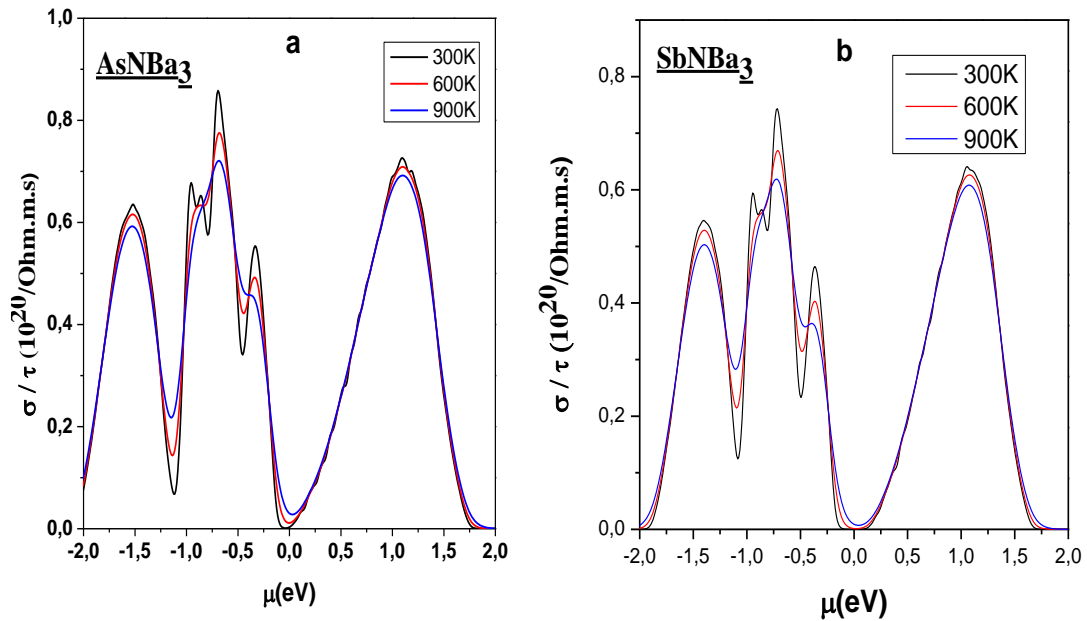
Les figures III.4.a et III.4.b présentent la variation du coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique à 300K, 600K et à 900K pour les matériaux AsNBa3 et SbNBa3 respectivement. L'analyse de ces deux figures, montre clairement que la valeur maximale du coefficient de Seebeck est atteinte dans la région de type  $p$  qui est d'environ  $780 \mu V / K$  pour le SbNBa3 et  $412 \mu V / K$  pour le AsNBa3 à température ambiante. L'allure des courbes montre aussi que la valeur du coefficient de Seebeck est inversement proportionnelle à la température et cela pour les deux composés. L'étude de la densité totale et partielle autour du niveau de Fermi joue un rôle important dans les propriétés de transport, puisqu'on remarque que la valeur du coefficient de Seebeck est corrélée avec la valeur du gap comme nous l'avons cité dans le chapitre II. D'autre part, l'absence de tous les états autour du niveau de Fermi rajoute une grande puissance thermique au matériau. Les états As- $p$ , Sb- $p$  et N- $p$  sont responsables des effets thermoélectriques.



**Figure III.4:** Coefficient de Seebeck d'AsNBa<sub>3</sub> et SbNBa<sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K.

## III.5.2 La conductivité électrique :

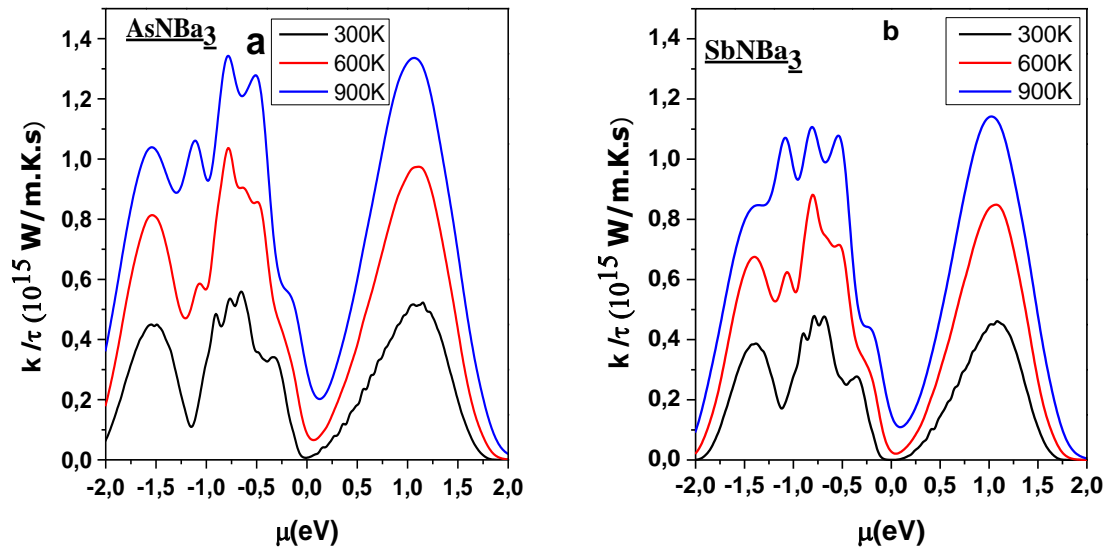
Les figures III.5.a et III.5.b montrent la conductivité électrique des deux composés semi-conducteurs discutés dans ce travail à 300 K, 600 K et 900 K en fonction du potentiel chimique. Les chiffres montrent clairement que la conductivité électrique est minimale autour de  $\mu=0$  eV et augmente avec l'augmentation du potentiel chimique. Le comportement de tous les matériaux en ce qui concerne la température est presque similaire et les courbes pour les trois températures 300k, 600k et 900k se rapprochent. Nous pouvons également observer que la valeur maximale de la conductivité électrique à température ambiante est obtenue pour le matériau AsNBa<sub>3</sub>, qui peut aller jusqu'à  $8,5 * 10^{19} /\Omega\text{ms}$  à un potentiel chimique de -0,7eV.



**Figure III.5:** La conductivité électrique d'AsNBa<sub>3</sub> et SbNBa<sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K.

### III.5.3 La conductivité thermique :

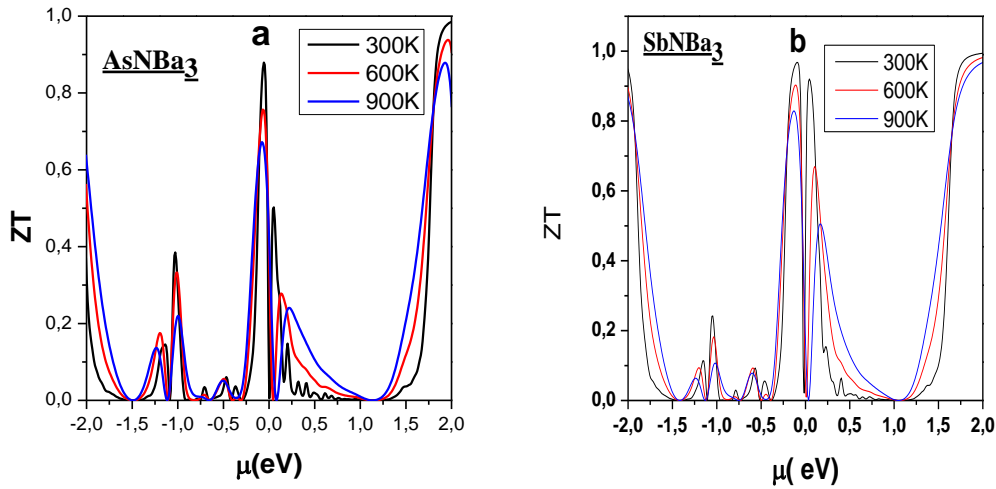
Les figures III.6.a et III.6.b, montrent l'évolution de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique à 300K, 600K et 900K pour tous les matériaux AsNBa<sub>3</sub> et SbNBa<sub>3</sub> examinés dans ce travail. Les figures montrent que la conductivité thermique de tous les matériaux à base de nickel est presque nulle autour du niveau de fermi. On observe également que la conductivité thermique est proportionnelle à l'augmentation de la température puisque cette dernière dépend fortement de la température. Les résultats obtenus dans ce travail indiquent une valeur de conductivité thermique relativement importante pour tout matériau ayant une conductivité électrique assez élevée, comme le montre le cas du matériau AsNBa<sub>3</sub>, où la valeur de la conductivité thermique est égale à  $1.35 \cdot 10^{15}$ . La conductivité thermique augmente lorsque l'on s'éloigne de  $\mu = 0\text{eV}$ .



**Figure III.6 :** La conductivité thermique d'AsNBa<sub>3</sub> et SbNBa<sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K.

### III.5.4 Le facteur de mérite :

Comme il a été déjà décrit à propos du facteur de mérite dans le chapitre II, le matériau défini par un ZT supérieur ou égal à l'unité représente le meilleur choix des dispositifs thermoélectriques. Les figures III.7.a et III.7.b représentent le facteur de mérite des deux matériaux XNBa<sub>3</sub> ( $X = \text{As, Sb}$ ) en fonction du potentiel chimique à 300K, 600K et 900K. Les chiffres relevés de ces figures, montrent que le AsNBa<sub>3</sub> et le SbNBa<sub>3</sub> sont caractérisés par des valeurs de facteurs de mérite élevés, d'environ 0,87 et 0,96 dans la région de type p et d'environ 0,5 et 0,91 dans la région de type n, respectivement. Les chiffres montrent également que la valeur du facteur de mérite commence à diminuer au-delà de 0 eV. Cette région est donc l'aire de la bonne réponse du matériau où un coefficient de Seebeck est élevé et une faible conductivité thermique est décrite, ce qui explique pourquoi nous avons un bon facteur de mérite. Les valeurs du facteur de mérite trouvées dans ce travail sont inversement proportionnelles à la température.



**Figure III.7.:** Le facteur de mérite  $d$  d'AsNBa<sub>3</sub> et SbNBa<sub>3</sub> en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K et 900 K.

### III.6. Les Propriétés optiques :

#### III.6.1 Fonction diélectrique :

La compréhension des différentes façons dont la lumière interagit avec la matière est devenue primordiale dans la physique des matériaux solides. Parmi ces données nous pouvons trouver : l'absorption optique, la réflectivité et la réfraction. L'étude des propriétés optiques des semi-conducteurs, est devenue une obligation pour une meilleure connaissance des propriétés électroniques de ces matériaux. Actuellement, les nanomatériaux semi-conducteurs sont parmi les plus désirés pour leurs propriétés électroniques mais surtout pour leurs propriétés optiques.

Pour mieux comprendre les propriétés optiques, nous avons déjà calculé les densités électroniques de chaque composé ternaire qui vont nous renseigner sur les différentes transitions optiques.

Pour entamer l'étude des propriétés optiques nous commençons par la fonction diélectrique qui est liée directement aux structures de bandes électronique, et toutes les propriétés optiques sont basées sur cette dernière [14] .

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{III.1}$$

La forme complexe de fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  contient une partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et une partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  la partie imaginaire de  $\varepsilon(\omega)$  dépend de la densité d'états, cependant la

## Chapitre III : Propriétés structurales, élastiques, thermiques et optoélectroniques des antiperovskites AsNBa3 et SbNBa3

---

partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$ , est obtenue par la transformée de Kramers-Kronig.

L'ensemble des propriétés optiques telles que ; la réflectivité, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption, se résume sur la détermination des deux grandeurs de la fonction diélectrique.

Etant donné que les propriétés optiques dépendent directement de la précision des propriétés électroniques (structures de bandes et valeur du gap) et dans le but d'avoir des propriétés optiques plus précises, nous avons corrigé le gap en utilisant la correction MBJ.

En outre la fonction diélectrique peut être mesurée directement par spectroscopie (méthode expérimentale) [15]. Une connaissance du coefficient d'absorption et de l'indice de réfraction des matériaux semi-conducteurs est importante dans l'analyse des modèles des hétéro-structures comme les lasers et les autres dispositifs à semi-conducteur [16]

Les figures III.8.a et III.8.b reportent l'évolution de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique dans la gamme d'énergie [0, 40] eV pour les composés AsNBa3 et SbNBa3. A partir de ces courbes nous avons déterminé les valeurs statiques de la fonction diélectrique réelle  $\epsilon_1(\omega)$  où nous avons trouvé 7.5 pour AsNBa3 et 8.1 pour SbNBa3.

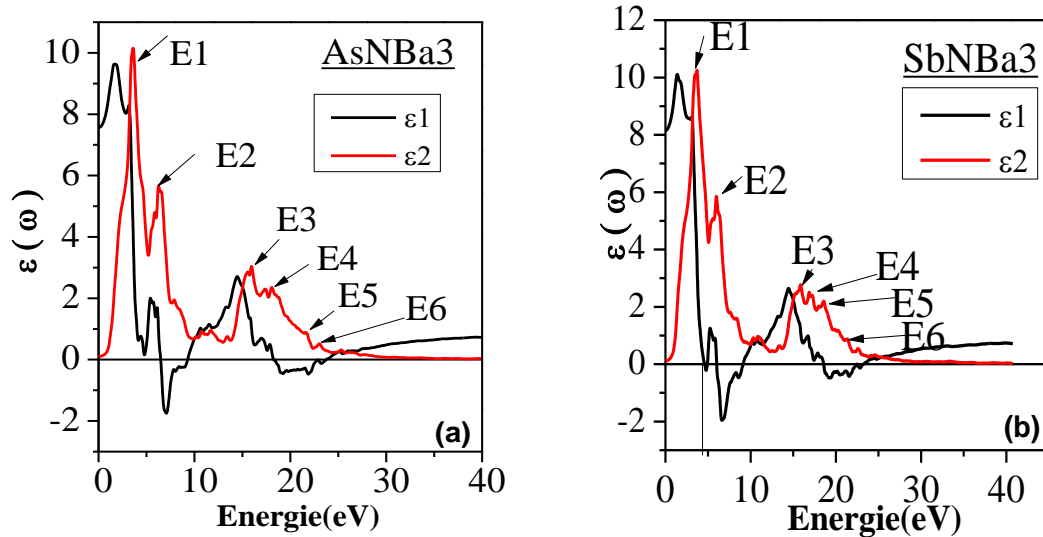
Le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  s'annule en quatre points qui correspondent aux valeurs d'énergie : 6.44 eV, 9.4 eV, 18.51 eV et 23.94 eV pour le AsNBa3 et en cinq points 4.83eV, 6.07eV, 9.13 eV, 18.49 eV et 23.16 eV pour le SbNBa3.

La partie imaginaire est directement liée aux transitions électroniques dans la structure de bande. La courbe de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  présente six pics distingués dans l'intervalle [0-40] eV pour le composé AsNBa3: E1 (3.55 eV), E2 (6.4 eV), E3 (15.97 eV), E4 (18.22 eV) E5 (21.88 eV) et E6 (23.11 eV)

Le spectre de la fonction diélectrique imaginaire pour le composé AsNBa3 nous permet de constater que la contribution la plus importante vient du pic E1 où il provient probablement d'une transition d'électrons entre l'extrême supérieure de la bande de valence (états As-p, N-p) et la région inférieure de la bande de conduction (états Ba-d) dans la direction ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ). Pour les pics E4, E5 et E6 on peut dire qu'ils sont dus aux transitions d'excitations électroniques profondes (les états de cœur du composé). L'analyse de la figure III.8.b nous permet de relever 6 pics du composé SbNBa3 qui sont ; E1 (3.66eV), E2 (5.94 eV), E3 (15.91 eV), E4 (16.92 eV), E5 (18.66 eV) et E6 (21.4eV).

## Chapitre III : Propriétés structurales, élastiques, thermiques et optoélectroniques des antiperovskites AsNBa3 et SbNBa3

Nous remarquons que les deux spectres de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  pour les deux composés ternaire sont presque similaires. Le pic E1 montre la contribution la plus importante dans la figure III.8.b et il présente la transition des électrons de valence (états Sb-p, N-p) vers la bande de conduction (états Ba-d) selon la direction ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ). Les autres pics ; E4, E5 et E6 sont aussi dues aux transitions d'excitations électroniques profondes (les états de cœur du composé).[17]



**Figure III.8:** Variation de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés AsNBa3 et SbNBa3.

### III.6.2 L'indice de réfraction :

L'interaction de la lumière avec le milieu, est exprimée par l'indice de réfraction complexe :

$$\mu = n - ik = \varepsilon(\omega)^{1/2} = (\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))^{1/2} \quad \text{III.2}$$

Avec  $n$  représente la partie réelle de l'indice de réfraction et  $k$  le coefficient d'extinction, ces derniers sont reliés à la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique via les relations suivantes [18] :

$$k(\omega) = \left\{ \frac{[\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)^2]^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{1/2} \quad n(\omega) = \left\{ \frac{[\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2]^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{1/2} \quad \text{III.3}$$

## Chapitre III : Propriétés structurales, élastiques, thermiques et optoélectroniques des antiperovskites AsNBa3 et SbNBa3

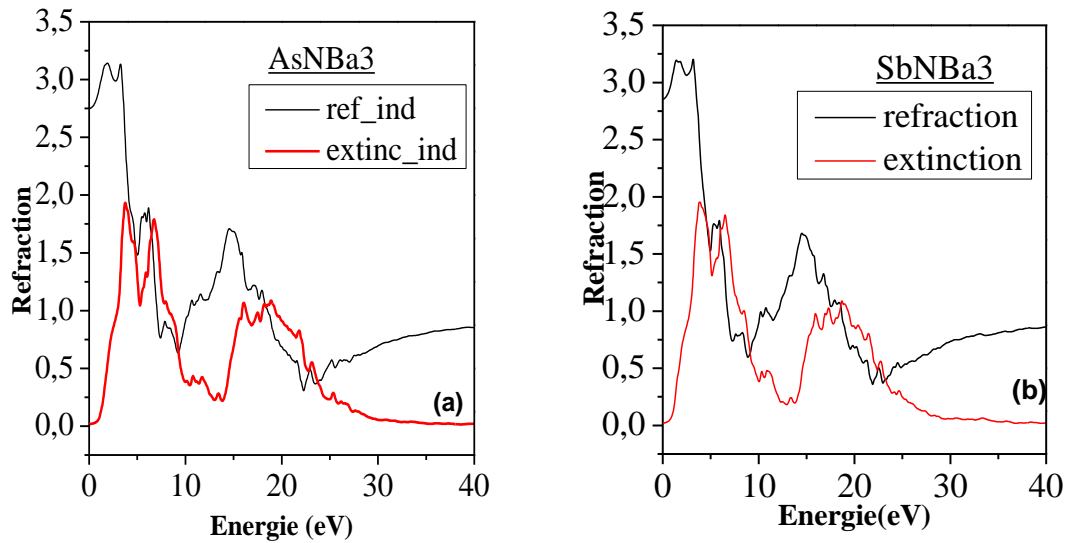
La variation de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction est représentée sur les figures III.9.a et III.9.b pour les deux composés examinés dans ce travail. Nous observons clairement, que l'indice de réfraction prend les valeurs maximales aux énergies 3.51eV et 3.42.eV pour AsNBa3 et SbNBa3 respectivement. Nous avons calculé également les valeurs statiques de l'indice de réfraction  $n(0)$  pour les deux matériaux et sont reportées dans le Tableau III.3.

Comme on peut le constater, les deux valeurs sont presque les mêmes. Il faut noter que les valeurs statiques concordent bien avec celles obtenues par IMRAN ULLAH [5] et vérifient bien la relation suivante:  $n(0) = \epsilon(0)^{1/2}$  [18]

Pour les deux composés antiperovskites, l'indice de réfraction  $n(\omega)$  augmente avec l'augmentation de l'énergie pour atteindre une valeur maximale égale à 3.15 ce qui correspond à un pic dans l'infrarouge à environ de 3,20 eV. La valeur minimale dont l'indice  $n(\omega)$  peut atteindre est de 0,27 à une énergie égale à 22.45 eV pour l'AsNBa3 et 0.37 à une énergie égale à 22.90 eV pour le SbNBa3. Nous remarquons aussi que le maximum du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  correspond à zéro de  $\epsilon_1(\omega)$ .

Composé	$\epsilon_1(0)$	n (0)	Références
AsNBa3	7.5	2.75	Nos calculs
	7.58	2.77	Autres [6]
SbNBa3	8.1	2.83	Nos calculs
	8.2	2.85	Autres [6]

**Tableau III.3** : La fonction diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$  et l'indice de réfraction statique  $n(0)$  calculés pour AsNBa3 et SbNBa3.



**Figure III.9:** Indice de réfraction  $n(\omega)$  et coefficient d'extinction  $k(\omega)$  pour AsNBa3 et SbNBa3.

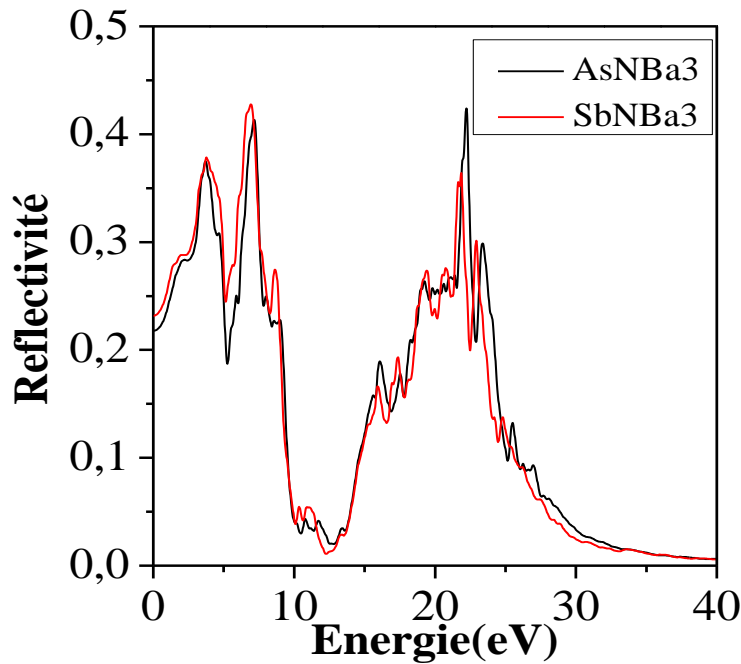
### III.6.3 Réflectivité :

On définit un autre paramètre très important : le coefficient de réflexion R qui caractérise la partie d'énergie réfléchi à l'interface du solide et peut être déduit de l'indice de réfraction :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad \text{III.4}$$

Les spectres de réflectivité des deux composés, sont présentés dans la figure III.10 qui montre que l'allure des deux spectres est presque similaire. La réflectivité débute avec de grandes valeurs dans l'intervalle [0-10] eV où nous avons prélevé des pics intenses qui se situent à 3.74 eV et 7.24 eV pour le AsNBa3 et à 3.74 eV et 6.89 eV pour le SbNBa3. Dans cet intervalle d'énergie, le taux de réflectivité est compris entre 38% à 42% pour les deux composés. L'intervalle [14.26-27.83] eV représente une deuxième bande d'énergies importantes pour les deux composés où se situe un pic intense à l'énergie 22.44 eV. La réflectivité dans cet intervalle correspond à 42%.

On remarque que le premier intervalle inclue la gamme d'onde [infrarouge –ultraviolet] et le deuxième intervalle, représente l'ultraviolet et donc nos deux composés peuvent être exploitables dans l'ultraviolet.



**Figure III.10:** Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour AsNBa3 et SbNBa3.

### III.6.4 Le coefficient d'absorption optique :

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  dépend de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe  $k(\omega)$  par la relation suivante ;

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda}k(\omega) \quad \text{III.5}$$

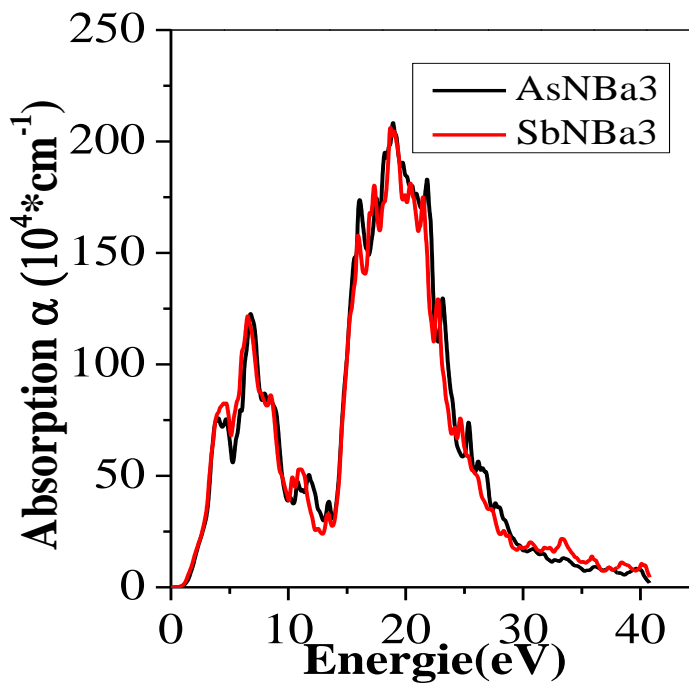
Dans la figure III.11, le spectre d'absorption linéaire optique  $\alpha(\omega)$  du composé AsNBa3 apparaît presque identique au spectre d'absorption du composé SbNBa3. L'absorption commence pour AsNBa3 à environ 0.7 eV, et à 0.5 eV pour SbNBa3, ce qui correspond au gap direct  $\Gamma^V-\Gamma^C$  du AsNBa3 et SbNBa3, dont il décrit la transition optique entre la bande de valence et la bande de conduction, cette transition est nommée seuil d'absorption fondamental.

Le seuil d'absorption fondamental de notre composé a pour origine les transitions des électrons des états As-p et N-p de la bande de valence vers les états vides Ba-d dominant la bande de conduction. L'analyse des deux spectres d'absorptions nous permet de relever deux bandes d'énergie distinguées. Commenant par l'intervalle [0.7-12.80] eV pour AsNBa3 et [0.5-12.80] eV pour SbNBa3 là où se situe un pic important qui décrit une absorption maximale à l'énergie

## Chapitre III : Propriétés structurales, élastiques, thermiques et optoélectroniques des antiperovskites AsNBa3 et SbNBa3

6.58 eV. La deuxième bande d'énergie coïncide avec l'intervalle [12.80-29.12] eV où l'absorption maximale est bien claire par l'apparition d'un pic important à 18.94 eV

Les longueurs d'ondes qui correspondent à ces bandes d'énergies sont : la première bande d'énergie ; [1770-96.83] nm (de l'infrarouge jusqu'à l'ultraviolet) et la deuxième bande d'énergie [96.83-42.58] nm (ultraviolet).



**Figure III.11:** Variation de l'absorption en fonction de l'énergie pour AsNBa3 et SbNBa3

### III.7 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermoélectriques et optiques de deux composés antipérovskites ANBa3 ( $A = \text{As}, \text{Sb}$ ) de type semi-conducteurs. Les deux paramètres de maille des deux composés sont en bon accord avec ceux trouvés dans l'expérimental. Les constantes élastiques montrent que les deux matériaux sont de nature fragile et la liaison entre les atomes est de type ionique. En utilisant la GGA, les propriétés électroniques ont révélé un comportement métallique cependant l'expérimental montre un gap pour les deux matériaux et c'est la raison pour laquelle nous avons utilisé la version modifiée du potentiel propose par Becke et Johnson MBJ pour corriger la valeur du gap. Nous

### Chapitre III : Propriétés structurales, élastiques, thermiques et optoélectroniques des antiperovskites AsNBa<sub>3</sub> et SbNBa<sub>3</sub>

---

avons confirmé le comportement semi-conducteur avec un gap direct qui vaut 0,7 eV pour le matériau AsNBa<sub>3</sub> et 0,5 eV pour le matériau SbNBa<sub>3</sub>. Les coefficients de Seebeck sont caractérisés par des valeurs bien élevées, et un facteur de mérite  $ZT$  qui s'approche de l'unité ce qui permet l'application des deux matériaux dans la fabrication des dispositifs thermoélectriques. Nous avons conclu notre étude par le calcul de quelques propriétés optiques des deux matériaux antiperovskites telles que la fonction diélectrique, la réfraction, l'extinction, la réflectivité et l'absorption. Ces deux composés sont caractérisés par des valeurs importantes de tous les coefficients optiques dans deux zones d'énergies distinctes et sont caractérisés par une large absorption dans l'ultraviolet.

## Chapitre III : Propriétés structurales, élastiques, thermiques et optoélectroniques des antiperovskites AsNBa<sub>3</sub> et SbNBa<sub>3</sub>

---

### Références Bibliographiques :

- [1] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 .542 (1928)
- [2] M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. Disalvo, J. Solid State Chem. 96. 415 (1992)
- [3] F. Gabler, M. Kirchner, W. Schnelle, U. Schwarz, M. Schmitt, Allg. Chem. 630. 2292 (2004).
- [4] Prafulla K. Jha , Sanjeev K. Gupta , Solid State Communications 150. 1650 (2010)
- [5] Imran Ullah, G. Murtaza, R. Khenata, Asif Mahmood, M. Muzzamil, N. Amin, M. Saleh, Jnal Of Elect Materials ,15.466 (2016)
- [6] Hohenberg, p, kohn, phys. Rev. 136.b864 (1964)
- [7] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102. 226401 (2009).
- [8] M. Hichour, D. Rached, M. Rabah, S. Benalia, R. Khenata, F. Semari, Physica B 404 . 4034 (2009).
- [9] R.E. Newnham, , Oxford University Press, New York, 2005
- [10] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 .823 (1954)
- [11] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Mater. Sci. 31. 1 (2001).
- [12] F. Tran , P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102. 226401 (2009)
- [13] H. J Goldsmid, Thermoelectric Refrigeration; Plenum Press (1964)
- [14] S, Amer.thèse doctorat , Setif University,2014
- [15] G. Kortüm, *Reflectance Spectroscopy*, Springer-Verlag, 1969
- [16] P. HIRTZ, Jrnl de phys ,Colloque C3,4. 35 (1974).
- [17] Y.Benmalem. mémoire de Magister, Mostaganem University,2015
- [18] N. Chouit, thèse doctorat. Annaba University,2014

# Conclusion Générale

## Conclusion générale

---

### **Conclusion générale :**

L'étude des matériaux antipérovskites constitue un thème de recherche très large. Le but de cette thèse portait sur l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermiques d'une grande série de ces matériaux, et désigner les plus favorables d'entre eux pour des applications probables en micro-électronique. Pour y parvenir, nous avons exploité, d'une part, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT (*Density Functionnal Theory*) et, d'autre part, l'approximation du gradient généralisé (GGA) afin de déterminer le potentiel d'échange corrélation.

Les méthodes *ab initio* basées sur la Théorie de la Fonctionnelle Densité sont décrites au chapitre 1. Cette partie donne un aperçu sur les différentes implémentations utilisées. Nous exposons les notions fondamentales sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), la LDA (approximation de la densité locale) qui utilise le potentiel d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène pour décrire l'énergie du système étudié, et finalement l'approximation du gradient généralisé (GGA). Ce premier chapitre est conclu par une discussion sur le code utilisé dans le calcul des différentes propriétés.

Dans le chapitre 2, nous avons exposé toutes les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des antipérovskites de type métallique à base de Nickel sous la forme  $XNi_3$  ( $X \equiv Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt$  et  $Pb$ ). La simulation des propriétés électroniques montre que les matériaux étudiés sont de type métallique, ce qui est en bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques présents en littérature. En général, les valeurs des paramètres structuraux obtenues par GGA sont également en parfait accord avec les valeurs expérimentales. De même, nous avons calculé à partir des constantes élastiques des différents structures antiperovskites, les paramètres mécaniques caractérisant ces matériaux, tels que : le module de Young, le coefficient de Poisson, l'indice de ductilité de Pugh, le module de compressibilité, le module de cisaillement et l'anisotropie élastique. Nous avons constaté que les matériaux étudiés sont ductiles et isotropes. L'analyse des propriétés thermoélectriques comme le coefficient de Seebeck  $S$ , la conductivité électrique  $\sigma/\tau$  et la conductivité thermique  $k/\tau$ , montre que les matériaux antiperovskites examinés dans ce projet de recherche peuvent être de bons candidats pour des applications thermoélectriques, notamment dans leurs

## Conclusion générale

---

applications comme source d'énergie à basse température pour la production de l'électricité. L'examen de cette série d'antiperovskites nous livre une large compréhension de tous les paramètres thermoélectriques. L'absence de recherche expérimentale sur les paramètres thermoélectriques laisse les résultats constatés disponibles à une probable vérification. C'est au rôle des chercheurs, ingénieurs et techniciens qui conçoivent, caractérisent et modélisent de maîtriser les propriétés, pas toujours anticipées, de ce genre d'étude pour favoriser ce matériau du futur, avant de transférer le fruit de leur travail vers l'industrie.

La seconde étape de nos travaux de recherche présentée au chapitre 3 reprend l'étude des mêmes propriétés, en rajoutant cette fois ci les propriétés optiques. Pour ce faire, nous avons choisi l'étude des antiperovskites de type semiconducteur, afin d'une éventuelle comparaison avec ceux métalliques. Les propriétés structurales des deux matériaux  $\text{AsNBa}_3$  et  $\text{SbNBa}_3$  calculées sont en bonne concordance avec les données expérimentales et corroborées par les modèles théoriques. Les propriétés élastiques montrent que les deux matériaux sont de nature anisotrope, fragile et que la liaison entre les atomes est de type ionique. Du côté des propriétés électroniques, nous avons constaté un comportement semi-conducteur des deux antiperovskites, avec un gap direct d'une valeur de 0,7eV pour le matériau  $\text{AsNBa}_3$  et 0,5eV pour le matériau  $\text{SbNBa}_3$ . Ces matériaux se caractérisent également par une bonne conductivité électrique et un facteur de mérite bien élevé. En conclusion de ce chapitre, nous avons mentionné leurs propriétés optiques, telles que : la fonction diélectrique, la réflectivité, la réfraction et l'absorption. Les résultats de ces paramètres optiques débouchent pareillement sur de large horizon à un développement éventuel du marché de composés optoélectroniques.

Enfin, nous estimons que l'objectif visé par cette thèse est largement atteint. Néanmoins, certains résultats obtenus devront être approfondis : la recherche expérimentale reste le meilleur moyen pour authentifier les résultats théoriques élaborés dans cette étude. Ces résultats obtenus ont donné lieu à deux internationales (présentées dans la fin de ce mémoire).

# Annexe

# Chapter 1

## BoltzTraP

This package contains the program **BoltzmannTransportProperties** (**BoltzTraP**) for calculating the semi-classic transport coefficients. It can be obtained from [www.icams.de/boltztrap](http://www.icams.de/boltztrap). The program has documented in Comp. Phys. Commun.[1] If you publish results obtained using the program this paper should be cited.

The program was originally interfaced to the WIEN2k code, but can easily be interfaced to other bandstructure codes. Marcos Alves and Matthieu Verstraete have provided Siesta and ab-init interfaces. This file format is documented at the end of this file. Please contribute if you make such an interface.

### 1.1 Getting started

#### 1.1.1 Unpacking

Run the command `bunzip2 BoltzTraP.tar.bz2; tar xvf BoltzTraP.tar`

This will unpack several directories

<code>src</code>	The source code
<code>test</code>	Example files, Al, Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , LiZnSb and CoSb <sub>3</sub>
<code>doc</code>	This file
<code>util</code>	A perl script to gather WIEN energy files

## 1.1.2 Compiling

The distribution includes a makefile for the intel fortran compiler and the mkl libraries. Once you have successfully compiled the program you should have an executable named BoltzTrap. Furthermore the script `x_trans` can be found in the directory.

## 1.1.3 Running test examples

The distribution includes two examples: CoSb3 and Bi2Te3. Both examples are also described in the BoltzTraP paper[1] To run the examples you must change to one of these two directories

### CoSb<sub>3</sub>

Once you are in the CoSb3 directory you can run BoltzTrap by the following command (Remember the capital letters)

```
"path to BoltzTrap"/src/x_trans BoltzTraP
```

The `x_trans` script will make a file called `BoltzTrap.def` and executes BoltzTrap. The `BoltzTrap.def` file names the input and output files (described below)

### Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

The Bi2Te3 example includes spin-orbit coupling in the Hamiltonian. Therefore the example should be by the following command:

```
"path to BoltzTrap"/src/x_trans BoltzTraP -so
```

Notice the `-so` option. This will tell the program to read the eigenvalues from the file `case.energyso` (see `Boltztrap.def`) and the program will then automatically know the each state contains only one electron.

### LiZnSb

This example can be found in ref. [2] and documents the use of the momentum matrix elements directly.[3] The option was added Lasse Bjerg

## 1.2 Using the program

### 1.2.1 Input files

To run the program you must have a file describing the parameters for BoltzTraP named case.intrans (where case is the name of the directory). Furthermore you need a file with the band-structure and the crystal structure, case.energy(so) and case.struct, where case is the name of the directory. Presently case.energy(so) and case.struct have to be in the format of the WIEN2k code.

WIEN	Format of DOS. Either WIEN for to use WIEN like case.struct and case.energy
0 0 0 0.0	isetfermi idebug setgap gapchange isetfermi>0 set fermilevel to middle of gap idebug sets the level of output setgap=1 will force the gap to be gapchange (in Ry)
0.55475 0.0005 0.4 240.	Fermilevel (Ry), deltae, ecut, number of valence electrons deltae determines the stepsize of the DOS grid ecut gives the range around efermi in which the bands are included
CALC	CALC (calculate expansion coeff, Eq.(p1), NOCALC (read from file)
5	lpfac, number of latt-points per k-point lpfac=5: five times as many <b>R</b> points are used as <b>k</b> points were input
BOLTZ	run mode (only BOLTZ is supported)
.15	efcut. energy range of chemical potential around efermi that is used for integrals (Eqs.(p12-p15))
800. 50.	Tmax, temperature grid
-1	Energyrange of bands given individual DOS output sig_xxx and dos_xxx (xxx is band number). Negative: no individual DOS.
HISTO	scheme to obtain DOS. HISTO/TETRA: histogram/tetrahedron[4] sampling
0 0 0 0 0	$\tau$ -model. Not documented
2	number of fixed dopings
1E20 -1E20	fixed doping levels in $\text{cm}^{-3}$

Table 1.1: Input file for  $\text{CoSb}_3$ . The Equations refer to the paper[1].

## 1.2.2 Output files. BOLTZ option

The traces of the conductivity tensors are written as a function of  $\mu$  and T in the file called case.trace. You must write your own program/script to extract the information you need. The

column	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
quantity	$\mu$	$T$	$N$	$n(\mu)$	$S$	$\sigma/\tau$	$R_H$	$\kappa^0$	$c$	$\chi$
unit	Ry	K	e/uc	e/uc	V/K	1/( $\Omega$ m s)	m <sup>3</sup> /C	W/(m K s)	J/(mol K)	m <sup>3</sup> /mol

Table 1.2: Output in case.trace

last columns were added after the paper was accepted and are the electronic specific heat  $c$

$$c(T; \mu) = \int n(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[ \frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial T} \right] d\varepsilon \quad (1.1)$$

and the Pauli magnetic susceptibility

$$\chi(T; \mu) = \mu_0 \mu_B^2 \int n(\varepsilon) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (1.2)$$

The program outputs the individual components of the conductivity tensors (files case.condtens and case.halltens). The first three columns are like in the case.trace file.

In case.condtens next nine columns are the  $\sigma/\tau$  components (3x3 tensor). These are followed by the nine Seebeck components and finally the nine  $\kappa^0$  components.

In case.halltens 27 columns follow (The Hall tensor is 3x3x3 tensor)

The coordinate-system used is defined so that the x axis is parallel to the crystallographic a-axis (of the conventional cell). The y-axis lies in the crystallographic ab plane and is orthogonal to the x-axis and the z-axis is orthogonal to the x and y axes. If you want a different coordinate system you must work out the appropriate transformation yourself (a good reference is "J.F. Nye, Physical Properties of Crystals"). The axes setup is done in the subroutine latgen2.f.

## 1.3 Frequently Asked Question

**How many k-points should I use for a transport calculation.**

This of-course depends on your system, but generally “a lot”. A rule of thumb is that your convergence tests should *start* at  $16 \times 10^6 / V_{puc}$ , where  $V_{puc}$  is the volume of the primitive unit cell. Please note that you do not need to redo the full scf cycle with the dense k-mesh

**I have calculated my energy files in parallel how do I include them in BoltzTraP**

The utility

```
gather_energy.pl <case>
```

will stick your case.energy(so)\* into one case.energy(so) file that can be fed into BoltzTrap

**How can I calculate the conductivity.**

One can only calculate the conductivity if one knows  $\tau$ . The distribution includes a calculation for Al for which Ashcroft and Mermin[5] list  $\rho = 2.45 \mu\Omega\text{cm} = 2.45 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$  (page 8). If you look in Table 1.2 you'll see that BoltzTraP outputs  $\sigma/\tau$ . At 270 K one obtains  $\sigma/\tau \approx 3.17 \times 10^{21} (\Omega\text{m})^{-1}$ . Using  $\tau = 0.8 \times 10^{-14}$  s (page 9) one get for the resistivity  $\rho = 1/(3.17 \times 10^{21} \cdot 0.8 \times 10^{-14}) = 3.9 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$  which is a nice agreement considering the large uncertainty in  $\tau$  (Ashcroft and Mermin use free electron bands)

### 1.3.1 File format description for the GENE file format

This is version 1.0 of the specification, which is implemented in BoltzTraP 1.2.0, abinit 6.6, and current siesta release (v x.y.z).

2 files should be input to BT - one for crystal structure and symmetry operations and another for electronic eigenvalues. This document describes the alternative format produced by siesta, abinit, pwsic, and vasp. Both files are read in `generic_band.F90`

STRUCTURE FILE:

Version line, specified as a real number x.y + string, e.g.

1.0 version of the Boltztrap file format

direction cosines (3 lines 3 real numbers)

number of symmetry operations (integer)

for each symmetry operator

symmetry operations. One pr line which will be read as ( (iz(j1,j2,j),j2=1,3),j1=1,3 )

EIGENVALUE FILE:

Version line, specified as a real number x.y + string, e.g.

1.0 version of the Boltztrap file format

Number of k-points (integer)

For each k-point

k-point (3 real) number of bands (integer)

k-point in reduced coordinates with respect to the primitive cell

For each band

eigen energy in Rydberg (real)

# Bibliography

- [1] Madsen, G. K. H.; Singh, D. J. *Comput. Phys. Commun.* **2006**, *175*, 67-71.
- [2] Madsen, G. K. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12140–12146
- [3] Scheidemantel, T. J.; Ambrosch-Draxl, C.; Thonhauser, T.; Badding, J. V.; Sofu, J. O. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 125210.
- [4] Blöchl, P.; Jepsen, O.; Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 16223-16233.
- [5] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Orlando, Florida, 1976.

# Production scientifique

# Productions scientifiques

## I-ARTICLES PUBLIES

### **1) Search for half-metallic ferromagnetism in orthorhombic Ce(Fe/Cr)O<sub>3</sub> perovskites**

A. Abbad, W. Benstaali, H.A. Bentounes, S. Bentata, Y. Benmalem .

Solid State Communications 228 (2016) 36–42

### **2) Thermoelectric, electronic and structural properties of CuNMn<sub>3</sub> cubic antiperovskite**

Y. Benmalem, A. Abbad, W. Benstaali, H. A. Bentounes, T. Seddik, T. Lantri

Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 31 (2018) 3485-3501

### **3) Thermoelectric, electronic and structural properties of CuNMn<sub>3</sub> cubic antiperovskite**

Y. Benmalem, A. Abbad, W. Benstaali, H. A. Bentounes, T. Seddik, T. Lantri

Journal of Computational Electronics 17 (2018) 881-887

### **4) Investigation of the thermodynamic and electronic properties of double perovskite Ca<sub>2</sub>CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>**

W. Benosmane , W. Benstaali , A. Abbad , Y. Benmalem , H. A. Bentounes.

Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 31 (2018) 202-211

### **5) Elastic, magnetic and electronic properties of ferrimagnetic double perovskite Sr<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub> using GGA+U and mBJ-GGA.**

B. Djelti, S. Bentata, W. Benstaali, A. Abbad, W. Benosman, Y. Benmalem, S. Cherid

Journal of Applied Physics A124 (2018) 622-630.

## **II-COMMUNICATIONS DANS LE CADRE DE MANIFESTATIONS SCIENTIFIQUES**

1) 4<sup>ème</sup> Journée de la Recherche Doctoriale 28 Avril 2016 à L'université de Mostaganem

**Étude des propriétés structurales thermodynamiques et électroniques du compose antiperovskite a base du calcium.**

2) 5<sup>ème</sup> Journée de la Recherche Doctoriale 20 Avril 2017 à L'université de Mostaganem

**Étude Abinitio des propriétés structurales et électroniques des composés semi-conducteurs antiperovskites *de type XNBa3* avec le le potentiel modifié de Becke-Johnson (MBJ-GGA).**

3) 6<sup>ème</sup> Journée de la Recherche Doctoriale 20 Avril 2018 à L'université de Mostaganem

**Characterization of nickel-based metallic superconducting materials**

# Thermoelectric, electronic and structural properties of $\text{CuNMn}_3$ cubic antiperovskite

**Y. Benmalem, A. Abbad, W. Benstaali,  
H. A. Bentounes, T. Seddik & T. Lantri**

Journal of Computational Electronics

ISSN 1569-8025

Volume 17

Number 3

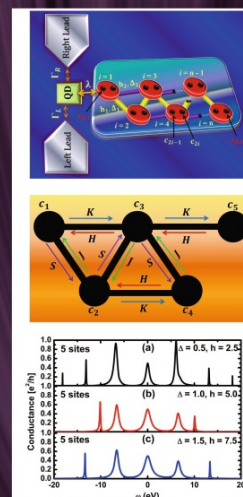
J Comput Electron (2018) 17:881-887

DOI 10.1007/s10825-018-1172-2

Volume 17 • Number 3

September 2018

Journal of  
**Computational Electronics**



 Springer

10825-17(3) 881-1398 (2018)  
ISSN: 1569-8025 (print version)  
ISSN: 1572-8137 (electronic version)

Editors-in-Chief:  
Stephen Goodnick  
Massimo V. Fischetti

 Springer

**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**



# Thermoelectric, electronic and structural properties of CuNMn3 cubic antiperovskite

Y. Benmalem<sup>1,2</sup> · A. Abbad<sup>1,2</sup> · W. Benstaali<sup>1,2</sup> · H. A. Bentounes<sup>2</sup> · T. Seddik<sup>3</sup> · T. Lantri<sup>1,2</sup>

Published online: 16 April 2018

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

## Abstract

Using first-principles calculations, in this work we report the structural, electronic and, for the first time, thermoelectric properties of CuNMn3 cubic antiperovskite. The structural properties are explored using GGA and GGA+U approximations. Structural optimization shows that the compound is stable in the ferrimagnetic phase, and the electronic properties confirm the metallicity of this compound. At room temperature, high values of the Seebeck coefficient are obtained between  $-0.8$  and  $0.5 \mu(\text{eV})$  chemical potential, whereas outside this region the Seebeck coefficient diminishes. Also, thermal conductivities are minimal in this region of chemical potential; therefore, the material can be used to achieve thermocouples. Thermal conductivity is high for 900 K. The maximum electrical conductivity is obtained at  $0.38 \mu(\text{eV})$  chemical potential, with a value of  $4.15 \times 10^{20} (\Omega \text{ ms})^{-1}$ . The figure of merit ZT values obtained are still low, so for thermoelectric applications of the material, it is necessary to improve the figure of merit coefficient by doping the material with a suitable element.

**Keywords** Antiperovskite · Figure of merit · Seebeck coefficient · Thermal conductivity · Electrical conductivity

## 1 Introduction

The Mn-based antiperovskite compounds XNMn3 (X = metal or semiconducting elements) have attracted significant attention because of their numerous attractive properties, including large magnetoresistance (GMR) [1–4], non-Fermi liquid behavior [5,6], large magnetocaloric effect (MCE) [7–10] zero thermal expansion (ZTE) [11,12], spin-glass behavior [13] and negative thermal expansion (NTE) [14]. Therefore, these antiperovskites are being explored both as new superconductors and in the context of obtaining a better understanding of the interaction between superconductivity and magnetism. Because thermoelectricity is an important quality required in several materials for specific applications

such as solid-state refrigeration and electricity production [15], the development of a high-efficiency thermoelectric material represents an unmet challenge.

CuNMn3 antiperovskite has garnered much interest due to its interesting physical properties. In addition, a nearly zero temperature coefficient of resistivity (TCR) was obtained around a ferrimagnetic (FI) transition that occurred near 150 K in CuNMn3 bulk compound and which coincided with the structural transition from cubic to tetragonal symmetry [16]. Takenaka and Takagi reported that Ge-doped CuNMn3 compound has a large NTE (NTE parameter =  $-25 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ); using neutron diffraction, it was determined that the broad NTE was associated with the local T<sub>4</sub> structure [17]. Asano et al. [18] discovered large magnetostriction in tetragonal CuNMn3; they considered that this magnetostriction is likely due to rearrangement of thermoelastic martensite variants by the magnetic field, similar to FM Heusler alloys such as Ni<sub>2</sub>MnGa.

Despite the many important properties of CuNMn3, investigations focused on this compound remain limited. In particular, the thermoelectric properties have never been reported. Consequently, we report in this paper a systematic study of the structural and thermoelectric properties of the Mn-based compound CuNMn3 cubic antiperovskite using the full-potential linearized augmented plane wave (FPLAPW)

✉ W. Benstaali  
ben\_wissam@yahoo.fr

<sup>1</sup> Laboratory of Technology and Solids Properties, Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem 27000, Algeria

<sup>2</sup> Faculty of Science and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem 27000, Algeria

<sup>3</sup> Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique, Université de Mascara, Mascara 29000, Algeria

method based on density functional theory (DFT) within the generalized-gradient approximation (GGA) and GGA+ $U$  approximations, where  $U$  is an on-site Coulomb interaction correction. The objective of the present paper is to theoretically predict and obtain a broad understanding of the transport properties of this antiperovskite.

## 2 Calculation

The calculation of the structural, electronic and thermoelectric properties of CuNMn<sub>3</sub> were carried out with a self-consistent scheme by solving the Kohn–Sham equations [19], using the FP-LAPW method [20] within the framework of DFT as embedded in the WIEN2k computer package [21,22]. The DFT method was used because it has proven to be one of the most accurate methods for the computation of the electronic structure of solids [23–26]. The exchange correlation contribution was described within the GGA of Perdew–Burke–Ernzerhof [27], as well as the GGA+ $U$  [28,29]. Basis functions, charge density and potential were expanded as combinations of spherical harmonic functions inside non-overlapping Fourier series in the interstitial region. Expansion (l) of non-spherical potential and charge density in the muffin-tin spheres was performed up to  $l_{\max} = 10$ , which is the maximum value for partial waves inside the atomic sphere. To obtain the convergence of energy, we expand the basis function up to  $R_{\text{MT}}^* k_{\max} = 7$  ( $R_{\text{MT}}$  denotes the smallest atomic sphere radius, and  $k_{\max}$  gives the magnitude of the largest  $k$  vector in the plane wave expansion). The number of  $k$ -points in the irreducible wedge of the Brillouin zone (BZ), which ensures the convergence, is 1000  $k$ -points. The muffin-tin radii of the cubic CuNMn<sub>3</sub> antiperovskite are taken to be 2.1, 1.6 and 1.9 atomic units (a.u.) for Cu, N and Mn respectively. The self-consistent calculations are considered to have converged when the total energy of the system is stable within  $10^{-4}$  Ry. The lattice constants and bulk modulus are calculated by fitting the total energy versus volume according to Murnaghan's equation of state [30]. For the GGA+ $U$  approach, we have taken a value of 0.27 Ry [31].

Thermoelectric properties such as the Seebeck coefficient, figure of merit, thermal conductivity and electrical conductivity are calculated using the BoltzTraP code [32]. Because metallic phases require a large number of  $k$ -points to ensure the convergence of the transport properties [33], we have conducted a convergence test of electrical conductivity versus chemical potential for different numbers of  $k$ -points. We have found that 100,000  $k$ -points are appropriate to obtain good accuracy for transport property calculations, because after this value, the curves are superposed. More details about the transport coefficients and their equations can be found in references [32,34]

## 3 Results and discussion

The results concerning the study of structural, electronic and thermoelectric properties of CuNMn<sub>3</sub> cubic antiperovskite are presented in the following section.

### 3.1 Structural properties

The CuNMn<sub>3</sub> antiperovskite has an ideal cubic structure with space group Pm3m (Fig. 1), where atomic positions in the elementary cell are: Cu (0, 0, 0), N (0.5, 0.5, 0.5), Mn<sub>1</sub> (0.5, 0, 0), Mn<sub>2</sub> (0, 0.5, 0) and Mn<sub>3</sub> (0, 0, 0.5). The calculated energy volume data is fitted to Murnaghan's equation of state, and the equilibrium lattice parameter is obtained after structural optimization.

The calculation of energy as a function of volume of CuNMn<sub>3</sub> with ferromagnetic and ferrimagnetic states using GGA and GGA+ $U$  is shown in Fig. 2a, b, respectively. From Fig. 1, we can see that the ground state is ferrimagnetic for the two approximations, since the energy of the ferrimagnetic state is lower than that of the ferromagnetic state. These results are consistent with experimental results reported by Chi et al. [16].

The calculated structural parameters including bulk modulus  $B$ , pressure derivatives of the bulk modulus  $B_0$  and the equilibrium lattice parameter  $a_0$  using GGA and GGA+ $U$  are listed in Table 1, with the accessible experimental data for comparison. From Table 1, we can easily observe that our calculated equilibrium lattice constant  $a_0$  (3.842 Å using GGA and 3.919 Å using GGA+ $U$ ) is close to the experimental data (3.905 Å) [35]. In addition, the use of the GGA slightly underestimates the lattice constant compared to the GGA+ $U$

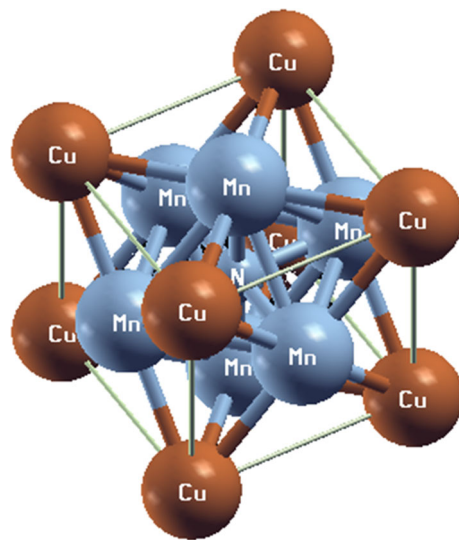
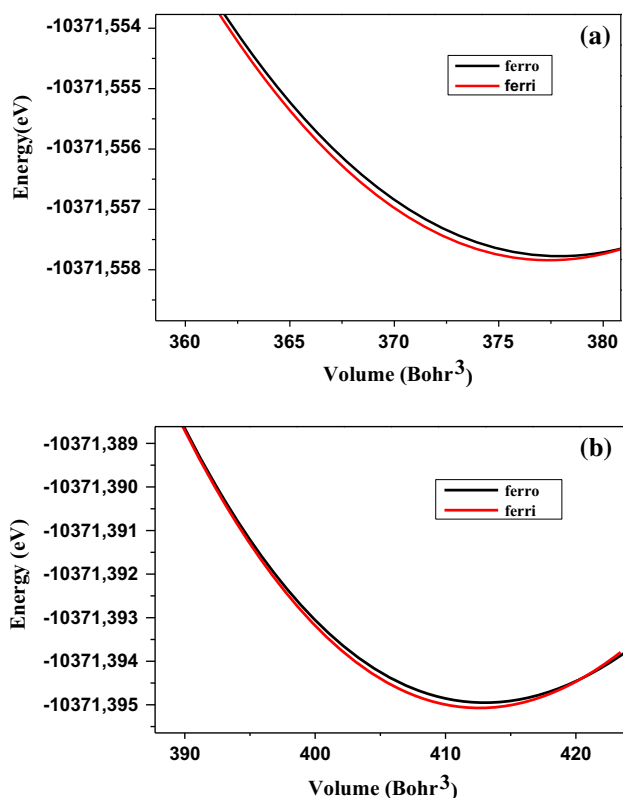


Fig. 1 Crystal structure of CuNMn<sub>3</sub>



**Fig. 2** The variation in energy (Ry) as a function of volume of CuNMn3 in ferromagnetic and ferrimagnetic phases. **a** GGA approximation, **b** GGA+U approximation

approximation, which thus yields theoretical results in good agreement with experimental reports.

### 3.2 Electronic properties

A significant number of transport properties are determined based on knowledge of the density of states. Thermoelectric properties depend on the density of electronic states near the Fermi level [36–38]. The total and partial density of states (TDOS and PDOS) of CuNMn3 antiperovskite using GGA

and GGA+U are calculated and presented in Fig. 3. We can clearly see for the two approximations that the valence and conduction bands overlap significantly and there is no band gap at the Fermi level, which confirms the metallicity of this material. Using GGA, the lower band which is situated between  $-4$  and  $-2.5$  eV essentially originates from the Cu and Mn 3d with little contribution from N 2p states. The other bands are due to hybridization between Mn 3d and N 2p states. The metallic character of the compound does not change using GGA+U; however, the shape of the curves vary slightly with a delocalization of some peaks present in the DOS using GGA.

The study of electronic properties allows us to predict the thermoelectric properties, knowing that higher values of DOS around the Fermi level correspond to better thermoelectric properties.

### 3.3 Thermoelectric properties

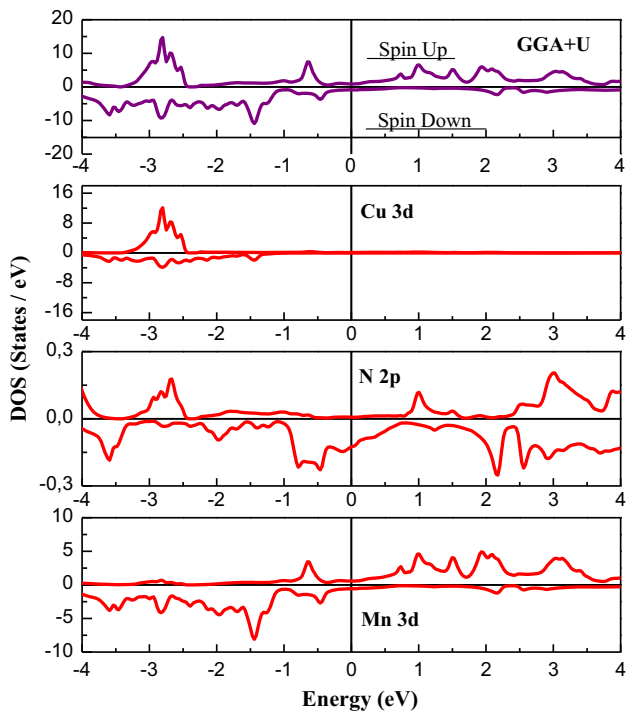
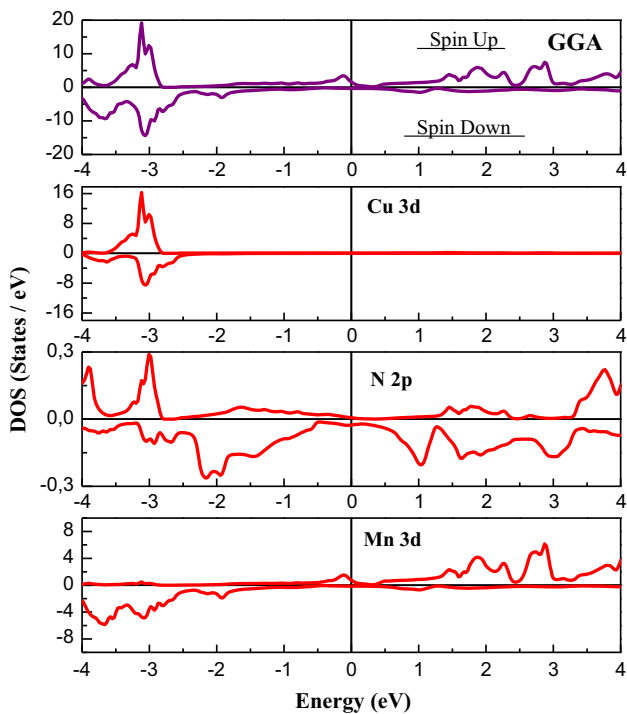
The thermoelectric effect is a physical phenomenon characteristic of certain materials contributing to the conversion of energy. A thermoelectric material can transform heat to electricity (generation of electricity) or move calories by the application of an electric current (refrigeration application). Therefore, thermal energy can be transformed into electrical energy and vice versa. Thermoelectric materials are characterized by four parameters: Seebeck coefficient  $S$ , electrical conductivity  $\sigma/\tau$ , thermal conductivity  $k/\tau$ , and figure of merit  $ZT$ . Good thermoelectric materials have a high Seebeck coefficient, high electrical conductivity and low thermal conductivity.

Let us start with the Seebeck coefficient ( $S$ ), which determines the performance of thermocouples and Peltier elements. It represents the ratio of the voltage difference to the temperature difference. Figure 4 shows the variation in the Seebeck coefficient against chemical potential at 300, 600 and 900 K. We can note that the values of the Seebeck coefficient are adjusted by chemical potential. At room temperature, a value of  $27 \mu\text{V/K}$  is obtained at  $-0.16 \mu(\text{eV})$

**Table 1** Calculated equilibrium lattice constant ( $a_0$ , in Å), bulk modulus ( $B$ , in GPa) and its pressure derivative ( $B_0$ ), the minimum total energy ( $E$ , in Ry) and equilibrium volume ( $V$  in bohr<sup>3</sup>) in ferromagnetic (FM) and ferrimagnetic (FiM) phases, for cubic antiperovskite CuNMn3 obtained with GGA and GGA+U

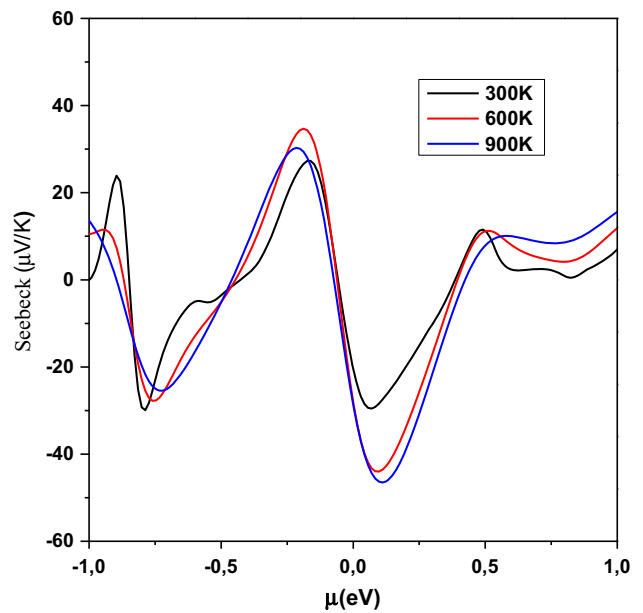
	$a_0$ (Å)	$B$ (GPa)	$B_0$	$E$ (Ry)	Volume (bohr <sup>3</sup> )
CuNMn3 (Ferromagnetic)					
GGA	3.825	160.013	4.361	-10,371.547	377.903
GGA+U	3.941	127.246	5.548	-10,371.354	412.994
Exp	3.905	citer35			
CuNMn3 (Ferrimagnetic)					
GGA	3.842	171.0179	3.411	-10,371.557	377.384
GGA+U	3.919	138.6862	3.855	-10,371.395	412.524
Exp	3.905	[35]			

Available experimental results are quoted for comparison

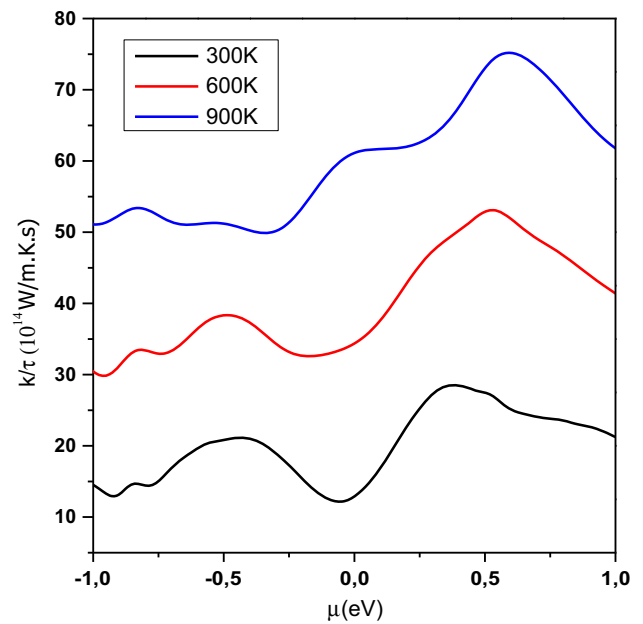


**Fig. 3** Total and partial density of states of CuNMn3 using GGA and GGA+U approximations

chemical potential. At 600 K, it reaches a maximum, with a value of  $34 \mu\text{V/K}$  at  $-0.18 \mu(\text{eV})$  chemical potential. In addition, as we can see from Fig. 4, high values of the Seebeck coefficient are achieved between  $-0.8$  and  $0.5 \mu(\text{eV})$  chemical potential, whereas outside this region the Seebeck

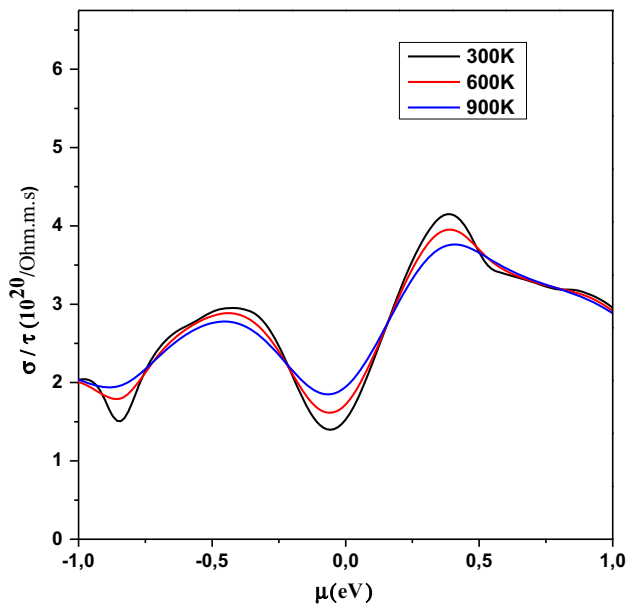


**Fig. 4** Seebeck coefficient for CuNMn3 as a function of chemical potential at 300, 600 and 900 K



**Fig. 5** Thermal conductivity for CuNMn3 as a function of chemical potential at 300, 600 and 900 K

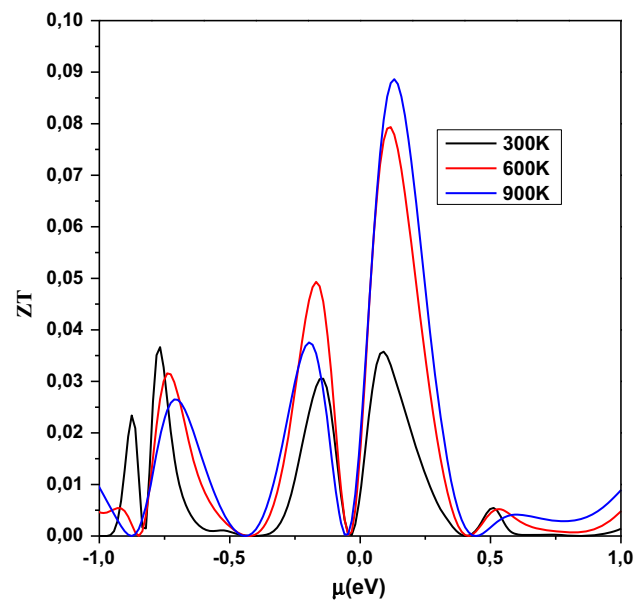
coefficient diminishes. As a result, the material has good thermoelectric properties in this region. Figure 5 displays the variation in thermal conductivity versus chemical potential at 300, 600 and 900 K. Thermal conductivity describes a material's ability to conduct heat. This conduction is due to electrons and lattice vibrations (phonons). In metals, electron thermal conductivity is due to free electrons, but in semiconductors the lattice vibration causes the heat transfer



**Fig. 6** Electrical conductivity for CuNMn3 as a function of chemical potential at 300, 600 and 900 K

[39]. From the figure, we can see that thermal conductivity is negligible at zero chemical potential and increases as chemical potential increases. At room temperature, thermal conductivity is minimal in the region between  $-0.25$  and  $0.25 \mu(\text{eV})$  chemical potential. In this region, our material will provide maximum effectiveness. Thermal conductivity increases as the temperature increases, and we obtain high values for 900 K. This is because the free electrons absorb energy from the effect of high temperature, and this leads to more heat transfer.

Electrical conductivity is the ability of a material to allow electric charges to move freely—in other words, the ability to allow the passage of electric current. When free electrons acquire energy (heat), they receive enough kinetic energy to move from the hot region of the material towards the cold region, which leads to the generation of electric current. High values of electrical conductivity are correlated with high-quality thermoelectric devices. The variation in electrical conductivity with chemical potential at 300, 600 and 900 K is represented in Fig. 6. One can see that electrical conductivity is minimal near zero chemical potential, with a value of  $1.4 \times 10^{20} / \Omega\text{ms}$ , and increases as chemical potential increases. Maximum electrical conductivity is obtained at  $0.38 \mu(\text{eV})$  chemical potential at room temperature, and is equal to  $4.15 \times 10^{20} / \Omega\text{ms}$ . Another peak is obtained at  $-0.4 \mu(\text{eV})$  chemical potential, with a value of  $2.94 \times 10^{20} / \Omega\text{ms}$ . It should be noted that the values obtained for electrical conductivity are important, as they enable a good thermoelectric response of the material studied. Since the resistivity is the inverse of electrical conductivity, the comparison between our findings at room temperature and



**Fig. 7** Figure of merit for CuNMn3 as a function of chemical potential at 300, 600 and 900 K

the experimental resistivity reported by Chi [16] demonstrates that our results are in good agreement with the experiments.

The last parameter studied in this work is the figure of merit  $ZT$ , which represents the ability of a given material to efficiently produce thermoelectric power. It is dependent on the Seebeck coefficient, the electrical conductivity and the thermal conductivity ( $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ ). Materials with  $ZT$  near unity or greater than unity are good candidates for thermoelectric devices [40]. In Fig. 7, we plot the variation in the figure of merit versus the chemical potential at 300, 600 and 900 K. At room temperature, a maximum value of 0.03 is obtained at  $-0.76 \mu(\text{eV})$  chemical potential. At this point, the Seebeck coefficient also reaches a maximum (see Fig. 2). This value remains far from the desired value for thermoelectric application of the material, even if the Seebeck coefficient and electrical conductivity have a high value. Therefore, to improve the figure of merit, doping our material with a suitable element, without altering electrical conductivity or the Seebeck coefficient, will be an effective solution. Developing new hybrid materials via combination with other perovskites is another solution. Consequently, the cubic antiperovskite CuNMn3 will be a powerful thermoelectric generator. Furthermore, the  $ZT$  reaches its maximum at a temperature of 900 K with 0.09. At this value of chemical potential, it is apparent that the Seebeck coefficient and electrical conductivity are also important. This will potentially enable application of the material at high temperatures. We must note that there are no theoretical or experimental data reported on the four parameters studied above. As a result,

our findings are predictions that are still awaiting experimental verification.

## 4 Conclusion

Using first-principles calculations based on the FPLAPW method, we have studied the structural and electronic properties of CuNMn<sub>3</sub> cubic antiperovskite using GGA and GGA+U, and have reported for the first time the detailed thermal properties of this compound, including the Seebeck coefficient, thermal and electrical conductivity, and figure of merit. Our study has shown that using GGA approximation slightly underestimates the lattice constant compared to the GGA+U, which gives theoretical results in good agreement with experimental results. In addition, structural optimization confirms experimental reports on the ground state of this compound, which is ferrimagnetic. Electronic properties confirm the metallic behavior of our compound, which is in good agreement with experimental results. Our results with respect to the thermal properties demonstrate that high values of the Seebeck coefficient are obtained between  $-0.8$  and  $0.5 \mu(\text{eV})$  chemical potential, whereas outside this region the Seebeck coefficient decreases. In addition, thermal conductivities are minimal in this region of chemical potential, and as a result, the material can be used to achieve thermocouples. At room temperature, maximum electrical conductivity is obtained at  $0.38 \mu(\text{eV})$  chemical potential, with a value of  $4.15 \times 10^{20} / \Omega\text{ms}$ . Even if the Seebeck coefficient and electrical conductivity have a reasonable value, the values of figure of merit ZT obtained are still too low for the material to be used in thermoelectric applications. Thus, we must improve the figure of merit by doping the material with a suitable element, and this will be the objective of a future study. We must note that our interest in this study is justified by the fact that none of these properties are described in the literature, and our results are still awaiting experimental verification.

## References

- Kamishima, K., Goto, T., Nakagawa, H., Miura, N., Ohashi, M., Mori, N., Sasaki, T., Kanomata, T.: Giant magneto resistance in the intermetallic compound Mn<sub>3</sub>GaC. *Phys. Rev. B* **63**, 024426–024433 (2000)
- Li, Y.B., Li, W.F., Feng, W.J., Zhang, Y.Q., Zhang, Z.D.: Magnetic, transport and magnetotransport properties of Mn<sub>3+x</sub>Sn<sub>1-x</sub>C and Mn<sub>3</sub>Zn<sub>y</sub>Sn<sub>1-y</sub>C compounds. *Phys. Rev. B* **72**, 024411–024412 (2005)
- Wang, B.S., Tong, P., Sun, Y.P., Li, L.J., Tang, W., Lu, W.J., Zhu, X.B., Yang, Z.R., Song, W.H.: Enhanced giant magnetoresistance in Ni-doped antiperovskite compounds GaCMn<sub>3-x</sub>Ni<sub>x</sub> ( $x = 0.05, 0.10$ ). *Appl. Phys. Lett.* **95**(22), 222509–222514 (2009)
- Yang, C., Tong, P., Lin, J.C., Lin, S., Cui, D.P., Wang, B.S., Song, W.H., Lu, W.J., Sun, Y.P.: Large magnetic entropy change associated with the weakly first-order paramagnetic to ferrimagnetic transition in antiperovskite manganese nitride CuNMn<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.* **116**, 033902–033910 (2014)
- Tong, P., Sun, Y.P., Zhu, X.B., Song, W.H.: Strong spin fluctuations and possible non-Fermi-liquid behavior in AlCNi<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* **74**(22), 224416–224422 (2006)
- Tong, P., Sun, Y.P., Zhu, X.B., Song, W.H.: Strong electron–electron correlation in the antiperovskite compound GaCNi<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* **73**, 245106–245107 (2006)
- Yu, M.-H., Lewis, L.H., Moodenbaugh, A.R.: Large magnetic entropy change in the metallic antiperovskite Mn<sub>3</sub>GaC. *J. Appl. Phys.* **93**, 10128–10132 (2003)
- Wang, B.S., Tong, P., Sun, Y.P., Zhu, X.B., Luo, X., Li, G., Song, W.H., Yang, Z.R., Dai, J.M.: Reversible room-temperature magnetocaloric effect with large temperature span in antiperovskite compounds Ga<sub>1-x</sub>CMn<sub>3</sub> + x ( $x = 0, 0.06, 0.07$  and  $0.08$ ). *J. Appl. Phys.* **105**, 083907–083920 (2009)
- Wang, B.S., Lin, J.C., Tong, P., Zhang, L., Lu, W.J., Zhu, X.B., Yang, Z.R., Song, W.H., Dai, J.M., Sun, Y.P.: Structural, magnetic, electrical transport properties, and reversible room-temperature magnetocaloric effect in antiperovskite compound AlCMn<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.* **108**, 093925–093931 (2010)
- ÇAkır, O., Acet, M.: Reversibility in the inverse magnetocaloric effect in Mn<sub>3</sub>GaC studied by direct adiabatic temperature-change measurements. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 202404–202409 (2012)
- Song, X., Sun, Z., Huang, Q., Rettenmayr, M., Liu, X.M., Seyring, M., Li, G.N., Rao, G.H., Yin, F.X.: Adjustable zero thermal expansion in antiperovskite manganese nitride. *Adv. Mater.* **23**(40), 4690–4692 (2011)
- Wang, C., Chu, L.H., Yao, Q.R., Sun, Y., Wu, M.M., Ding, L., Yan, J., Na, Y.Y., Tang, W.H., Li, G.N., Huang, Q., Lynn, J.W.: Tuning the range, magnitude, and sign of the thermal expansion in intermetallic Mn<sub>3</sub>(Zn, M)<sub>x</sub>N(M = Ag, Ge). *Phys. Rev. B* **85**(22), 220103–220110 (2012)
- Song, B., Jian, J., Bao, H., Lei, M., Li, H.: Observation of spin-glass behavior in antiperovskite Mn<sub>3</sub>GaN. *Appl. Phys. Lett.* **92**(19), 192511–192517 (2008)
- Huang, R.J., Li, L.F., Cai, F.S., Xu, X.D., Qian, L.H.: Low-temperature negative thermal expansion of the antiperovskite manganese nitride Mn<sub>3</sub>CuN codoped with Ge and Si. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 081902–081907 (2008)
- Toberer, E.S., May, A.F., Scanlon, C.J., Snyder, G.J.: Thermoelectric properties of *p*-type LiZnSb: assessment of *ab initio* calculations. *J. Appl. Phys.* **105**(6), 063701–063706 (2009)
- Chi, E.O., Kim, S., Hur, N.H.: Nearly zero temperature coefficient of resistivity in antiperovskite compound CuNMn<sub>3</sub>. *Solid State Commun.* **120**, 307–310 (2001)
- Takenaka, K., Takagi, H.: Giant negative thermal expansion in Ge-doped anti-perovskite manganese nitrides. *Appl. Phys. Lett.* **87**(2005), 261902–261907 (2005)
- Asano, K., Koyama, K., Takenaka, K.: Magnetostriction in Mn<sub>3</sub>CuN. *Appl. Phys. Lett.* **92**(16), 161909–161916 (2008)
- Kohn, W., Sham, L.S.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A* **140**, 1133–1138 (1965)
- Andersen, O.K.: Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B* **12**, 3060–3083 (1975)
- Schwarz, K., Blaha, P.: Solid state calculations using WIEN2k. *Comput. Mater. Sci.* **28**, 259–273 (2003)
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2K-An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties. Technische Universität Wien, Wien (2001)

23. Rached, H., Bendaoudia, S., Rached, D.: Investigation of Iron-based double perovskite oxides on the magnetic phase stability, mechanical, electronic and optical properties via first-principles calculation. *Mater. Chem. Phys.* **193**, 453–469 (2017)
24. Benmhidi, H., Rached, H., Rached, D., Benkabou, M.: Ab initio study of electronic structure, elastic and transport properties of fluoroperovskite  $\text{LiBeF}_3$ . *J. Electron. Mater.* **46**(4), 2205–2210 (2017)
25. Bentouaf, A., Mebsout, R., Rached, H., Amari, S., Reshak, A.H., Aïssa, B.: Theoretical investigation of the structural, electronic, magnetic and elastic properties of binary cubic C15-Laves phases  $\text{TbX}_2$  ( $X = \text{Co}$  and  $\text{Fe}$ ). *J. Alloys Compd.* **689**, 885–893 (2016)
26. Asfour, I., Rached, H., Benalia, S., Rached, D.: Investigation of electronic structure, magnetic properties and thermal properties of the new half-metallic ferromagnetic full-Heusler alloys  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ : an ab-initio study. *J. Alloys Compd.* **676**, 440–451 (2016)
27. Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.L., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K.: Restoring the density gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406–136422 (2008)
28. Anisimov, V.I., Gunnarsson, O.: Density functional calculation of effective Coulomb interactions in metal. *Phys. Rev. B* **43**, 7570–7574 (1991)
29. Anisimov, V.I., Zaanen, J., Andersen, O.K.: Band theory and Mott insulators: Hubbard  $U$  instead of Stoner. *Phys. Rev. B* **44**, 943–954 (1991)
30. Murnaghan, F.D.: The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244–247 (1944)
31. Zahid, A., Ahmad, I., Shafiq, M., Khan, I.: Magneto-electronic studies of anti-perovskites  $\text{NiNMn}_3$  and  $\text{ZnNMn}_3$ . *Comput. Mater. Sci.* **81**, 141–145 (2014)
32. Madsen, G.K.H., Singh, D.J.: BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Comput. Phys. Commun.* **175**, 67–71 (2006)
33. Kim, J.Y., Oh, M.W., Lee, S., Cho, Y.C., Yoon, J.H., Lee, G.W., Cho, C.R., Park, C.H., Jeong, S.Y.: Abnormal drop in electrical resistivity with impurity doping of with single-crystal Ag. *Sci. Rep.* **4**, 5450–5454 (2014)
34. Scheidemantel, T.J., Ambrosch-Draxl, C., Thonhauser, T., Badding, J.V., Sofo, J.O.: Transport coefficients from first principles calculations. *Phys. Rev. B* **68**(6), 125210–125211 (2003)
35. Na, Y., Wang, C., Tomasella, E., Cellier, J., Xiang, J.: Effect of Cu doping on structural and magnetic properties of antiperovskite  $\text{Mn}_3\text{Ni}(\text{Cu})\text{N}$  thin films. *J. Alloys Compd.* **647**, 35–40 (2015)
36. Bilal, M., Ahmad, S.I., Jalali-Asadabadi, S., Ahmad, R., Shafiq, M.: DFT and post-DFT studies of metallic  $\text{MX}_3$ -type compounds for low temperature TE applications. *Solid State Commun.* **243**, 28–35 (2016)
37. Bilal, M., Ahmad, I., Jalali-Asadabadi, S., Ahmad, R., Maqbool, M.: Thermoelectric properties of metallic antiperovskites  $\text{AXD}_3$  ( $A = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Al}, \text{Zn}, \text{Ga}$ ;  $X = \text{N}, \text{C}$ ;  $D = \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Co}$ ). *Electron. Mater.* **11**, 466–480 (2015)
38. Bilal, M., Jalali-Asadabadi, S., Ahmad, R., Ahmad, I.: Electronic properties of antiperovskite materials from state-of-the-art density functional theory. *J. Chem.* **2015**, 1–11 (2015)
39. Rabin, O., Yu-Ming, L., Dresselhaus, M.S.: Anomalously high thermoelectric figure of merit in  $\text{Bi}_1\text{ÅxSbx}$  nanowires by carrier pocket alignment. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 81–83 (2001)
40. Takeuchi, T.: Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials. *Mater. Trans.* **50**, 2359–2365 (2009)

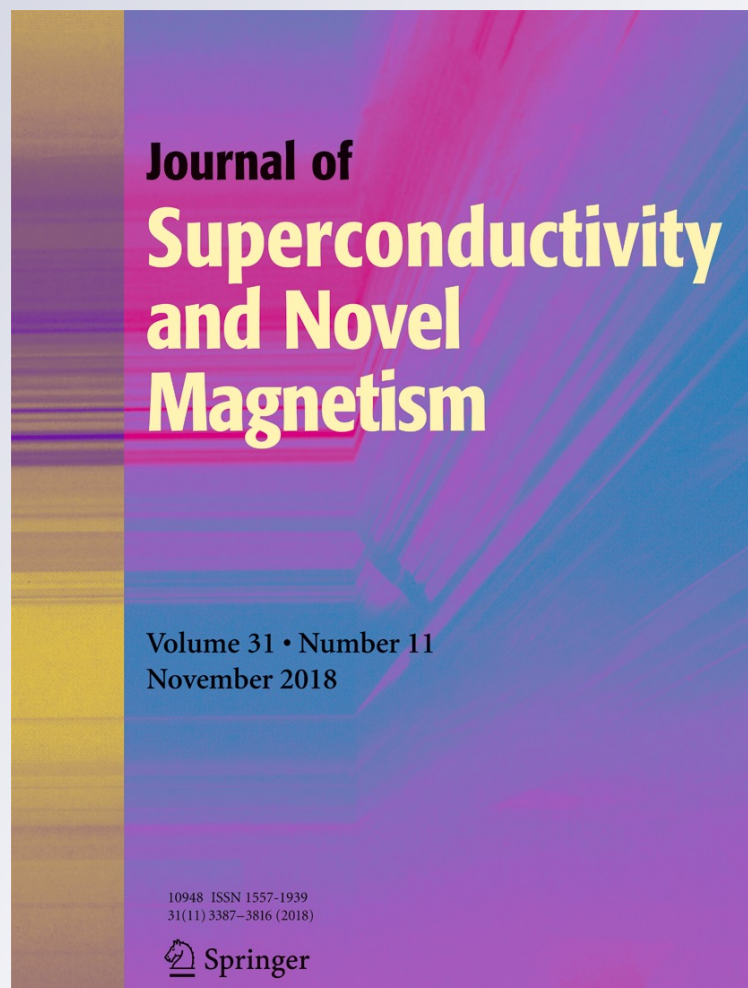
*Investigation of Transport Properties  
of Some Superconductor Nickel-Based  
Antiperovskite  $XNi_3$  ( $X = Mg, Al, Cu, Zn,$   
 $Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt$  and  $Pb$ )*

**Y. Benmalem, A. Abbad, W. Benstaali,  
H. A. Bentounes, T. Seddik & T. Lantri**

**Journal of Superconductivity and  
Novel Magnetism**  
Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939  
Volume 31  
Number 11

J Supercond Nov Magn (2018)  
31:3485-3501  
DOI 10.1007/s10948-018-4647-2



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**



# Investigation of Transport Properties of Some Superconductor Nickel-Based Antiperovskite $XNNi_3$ ( $X = Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt$ and $Pb$ )

Y. Benmalem<sup>1</sup> · A. Abbad<sup>1</sup> · W. Benstaali<sup>1</sup> · H. A. Bentounes<sup>2</sup> · T. Seddik<sup>3</sup> · T. Lantri<sup>1</sup>Received: 4 January 2018 / Accepted: 12 March 2018 / Published online: 21 March 2018  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

## Abstract

We report, in this work, a theoretical study of electronic and transport (thermoelectric) properties of some superconductor nickel-based antiperovskite  $XNNi_3$  ( $X = Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt$  and  $Pb$ ) using first-principles calculations with the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on the density functional theory (DFT) as implemented in the WIEN2k package. Electronic properties are calculated and show that the studied materials are of metallic type which is in good agreement with experimental data. The Seebeck coefficient, thermal conductivity, electrical conductivity and figure of merit were reported. The results obtained show that the zinc (Zn) and silver (Ag) materials are characterized by a high value of the figure of merit at room temperature (300 K) which is respectively 0.86 and 1.02 in a p-type region. In the case of the transition metals, the maximum values of  $S$  increase in going from the Pt atom to the Zn atom and then decrease for the Cd atom. Furthermore, the Wiedemann–Franz law which states that the ratio of thermal to electrical conductivity for metals is constant is well verified in this work. The electric conductivity values are almost invariant with the temperature except for the case of  $MgNNi_3$  and  $AgNNi_3$  compounds in which it increases with  $T$  slightly. So, the superconducting materials based on silver and zinc are the best for the thermoelectric applications at room temperature due to the very important value of the factor of merit and the Seebeck coefficient obtained.

**Keywords** Antiperovskites · Figure of merit · Seebeck coefficient · Thermal conductivity · Electric conductivity

## 1 Introduction

The study of the properties of thermoelectric (transport properties) materials is of great importance for many practical applications. This material turns heat into electricity more efficiently than anything available today. The theory of the generation of thermoelectric energy and thermoelectric refrigeration was presented for the first time by Altenkirch

in 1990 [1]. With the increasing world population and decreasing of conventional energy sources, the demand for electrical energy is growing rapidly [2]. Thermoelectric devices are reliable converters of energy, since they do not have moving mechanical parts and any noise or vibration [3]. Thermoelectricity is based on the principle of the direct conversion of heat to electricity [4], and its efficiency depends on the operating temperatures, the figure of merit and the design configuration including the external load parameter of the device [5].

In thermoelectric (TE) appliances, a sufficient amount of heat can be converted into an amount of useful energy [6]. The dimensionless figure of merit,  $ZT = \sigma S^2 T / k$ , is a key material parameter, linked to the efficiency, where  $\sigma$  is the electrical conductivity,  $S$  is the Seebeck coefficient and  $k$  is the thermal conductivity, composed of electronics and lattice parts [7]. The materials with  $ZT$  above the unit are considered to be excellent candidates for TE applications [8, 9]. A variety of research groups

✉ W. Benstaali  
ben\_wissam@yahoo.fr

<sup>1</sup> Laboratory of Technology and Solids Properties, Abdelhamid Ibn Badis University, 27000 Mostaganem, Algeria

<sup>2</sup> Abdelhamid Ibn Badis University, 27000 Mostaganem, Algeria

<sup>3</sup> Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique, Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria

have synthesized thermoelectric properties of different crystal structures such as skutterudites [10], clathrates [11], full-Heusler alloys [12], chalcogenides [13], oxide complex [14, 15] and perovskites [16, 17]. Many of physical properties of the antiperovskite structure compounds were studied after the discovery of the first antiperovskite superconductor MgCNi<sub>3</sub> in 2001 [18, 19]. The appearance of superconductivity pushed researchers to study Ni-based antiperovskite, especially elastic properties, but no thermoelectric properties were reported before. For this reason, we have taken a series of antiperovskite materials in the form of XNNi<sub>3</sub> (where X = Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt and Pb) to determine the suitable materials for thermoelectric applications. The objective of this study is to predict theoretically and to give a broad understanding of the transport properties of these antiperovskites, since it has not been initiated either by other theories or other experimental tests.

## 2 Calculation

All the calculations of antiperovskite compounds were performed via the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method [16–20], which is known to be a precise and efficient approach to solve the Kohn–Sham equation within a framework of the DFT as implemented in the WIEN2k code [21, 22]. The generalized gradient approximation (GGA) proposed by Wu–Cohen (WC-GGA) [23] was used for exchanges and correlation. The values of lattice constants of these materials are taken from ref [24]. The separation energy between the core and valence states is kept at  $-7.0$  Ry. The wave functions inside the atomic spheres in the fullpotential scheme for these materials are expanded in terms of spherical harmonics up to  $l_{\max} = 10$ .

The convergence parameter  $RMT \times K_{\max}$  is set to 7. One thousand  $k$ -points are used for electronic property calculations. The RMTs used for these materials are presented in Table 1. The compounds have a cubic crystal structure with a space group of Pm-3m (no. 221). In the unit cell, the first atoms (X = Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt and Pb) are found in the corners (0, 0, 0), the second atom (N) is located at the body center (0.5, 0.5, 0.5) and the three atoms (Ni) are located at (0.5, 0, 0), (0, 0.5, 0) and (0; 0; 0.5) positions.

To ensure the convergence of the transport properties, we need a large number of  $k$ -points for the thermoelectric properties of all the compounds and we used 100000  $k$ -points in the irreducible wedge of the Brillouin zone (IWBZ). In this work, the thermoelectric properties such as the Seebeck coefficients, the thermal conductivities and the electrical conductivities are calculated using the BoltzTraP

**Table 1** RMT values for each element of MgNNi<sub>3</sub>, AlNNi<sub>3</sub>, CuNNi<sub>3</sub>, ZnNNi<sub>3</sub>, GaNNi<sub>3</sub>, AgNNi<sub>3</sub>, CdNNi<sub>3</sub>, InNNi<sub>3</sub>, SnNNi<sub>3</sub>, SbNNi<sub>3</sub>, PtNNi<sub>3</sub> and PbNNi<sub>3</sub>

Compound	Elements	RMT
MgNNi <sub>3</sub>	Mg	1.8
	N	1.5
	Ni	2.0
AlNNi <sub>3</sub>	Al	1.8
	N	1.5
	Ni	2.0
CuNNi <sub>3</sub>	Cu	2.0
	N	1.5
	Ni	1.8
ZnNNi <sub>3</sub>	Zn	2.0
	N	1.5
	Ni	1.8
GaNNi <sub>3</sub>	Ga	2.0
	N	1.5
	Ni	1.8
AgNNi <sub>3</sub>	Ag	2.5
	N	1.5
	Ni	1.8
CdNNi <sub>3</sub>	Cd	2.2
	N	1.5
	Ni	1.8
InNNi <sub>3</sub>	In	2.2
	N	1.5
	Ni	1.8
SnNNi <sub>3</sub>	Sn	2.2
	N	1.5
	Ni	1.8
SbNNi <sub>3</sub>	Sb	2.2
	N	1.5
	Ni	1.8
PtNNi <sub>3</sub>	Pt	2.5
	N	1.5
	Ni	1.8
PbNNi <sub>3</sub>	Pb	2.5
	N	1.5
	Ni	1.8

[25] code. Equation (1) interprets the transport coefficients, which are based on the rigid band approach to conductivity

$$\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{\alpha\beta}(i, k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{\delta(\varepsilon)} \quad (1)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, \vec{k}) = e^2 \tau_{i,k} \mathbf{v}_{\alpha}(i, \vec{k}) \mathbf{v}_{\beta}(i, \vec{k}) \quad (2)$$

where  $N$  is the number of  $k$ -points. Equation (2) explains  $K$ -dependent transport tensors, where  $\tau$  is the relaxation time

and  $\mathbf{v}_\alpha(i, \vec{k})$  is the component of group speeds. Depending on the temperature ( $T$ ) and the chemical potential ( $\mu$ ) the transport coefficients as the electrical conductivity, Seebeck coefficient tensors and electronic thermal conductivity can be found by integrating the transport distribution [25, 26]

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[ -\frac{\partial \mathbf{f}_0(T, \varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (3)$$

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[ -\frac{\partial \mathbf{f}_0(T, \varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (4)$$

$$k_{\alpha\beta}^0(T, \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^2 \left[ -\frac{\partial \mathbf{f}_0(T, \varepsilon, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (5)$$

where  $\alpha$  and  $\beta$  are the tensor indices,  $e$  is the electron charge,  $\Omega$  is the volume of the unit cell,  $\mu$  is the carrier concentration and  $\mathbf{f}$  is the Fermi–Dirac distribution function. The relaxation time ( $\tau$ ) is kept constant in this study. The Seebeck coefficient is calculated by the band structure calculation because it does not depend on the relaxation time (under the assumption that relaxation time is constant) but the electrical conductivity must be calculated relative to the relaxation time.

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Electronic Properties

We used the GGA to generate better predictions of the band structure. The band structure diagrams for  $X\text{NNi}_3$  ( $X = \text{Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt}$  and  $\text{Pb}$ ) are shown in Fig. 1. We can see clearly that these antiperovskite materials have a metallic character because of the overlap of the valence bands with the conduction bands and the Fermi level passes through the overlapping regions. We also note from Fig. 2 that the orbitals of the conduction band exceed the Fermi level to be in the valence band as in the case of materials ( $\text{PtNNi}_3$ ,  $\text{SnNNi}_3$ ,  $\text{CuNNi}_3$  and  $\text{SbNNi}_3$ ) which confirms that the studied materials are of metallic type.

To powerfully understand the electronic properties of the antiperovskites studied, we have computed the total density of states using GGA, and to explain the contribution of different states in the band structures, partial densities of states are also calculated and shown in Figs. 3, 4 and 5. For all the compounds studied, one can notice easily strong hybridization between  $\text{Ni-}3d$  and  $\text{N-}2p$  states around the Fermi level which comes to confirm the metallicity of all the materials, except for  $\text{PbNNi}_3$  and  $\text{SnNNi}_3$  where we can

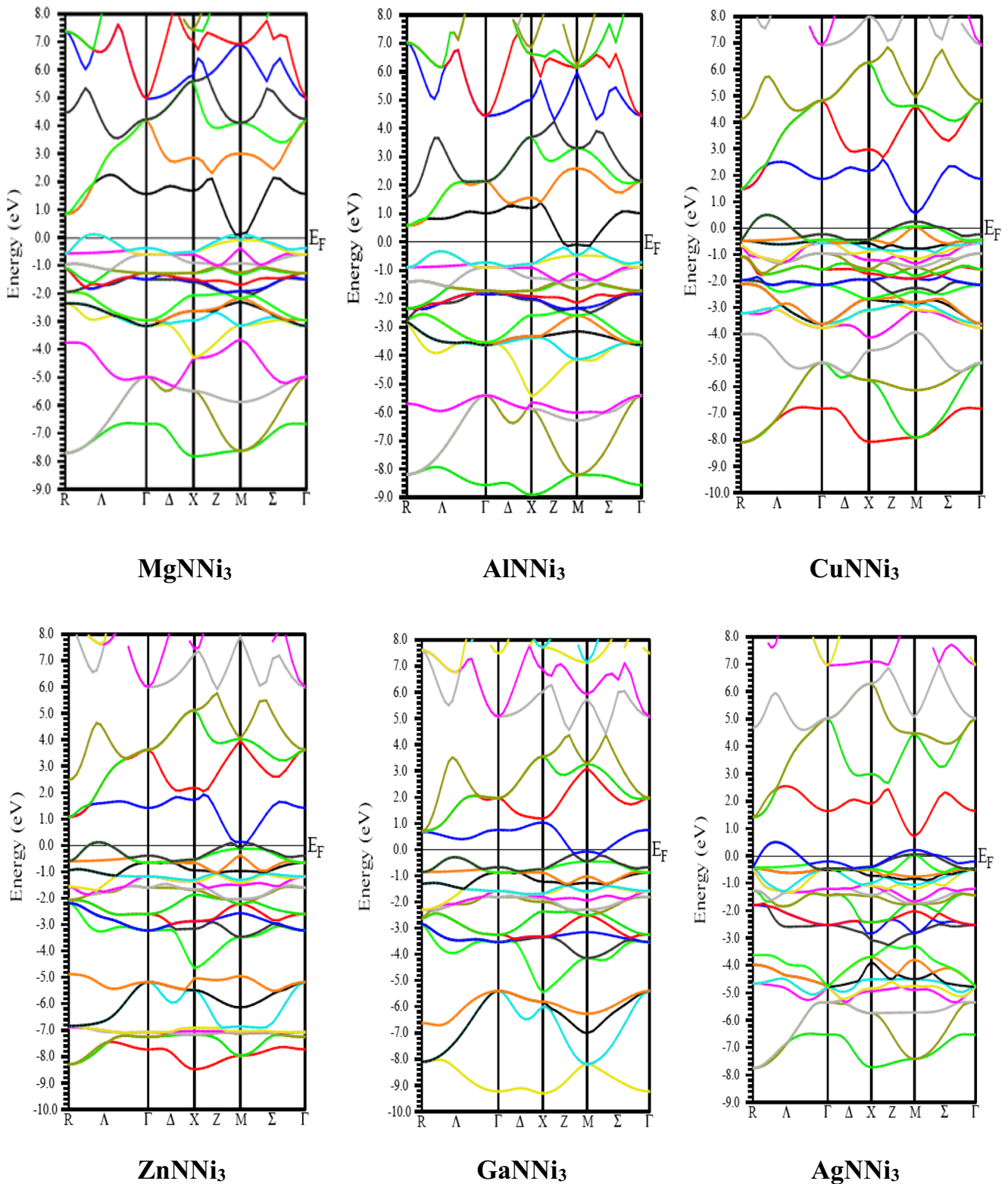
see, in addition, a contribution from  $\text{Pb/Sn-}5s$  states and, for  $\text{PtNNi}_3$ , some  $\text{Pt-}5d$  states. For  $\text{PbNNi}_3$  and  $\text{PtNNi}_3$ , the contribution of  $4f$  states is not shown here since it is very low. In addition, we can see clearly that for some compounds such as  $\text{CuNNi}_3$ ,  $\text{PbNNi}_3$  and  $\text{PtNNi}_3$ , Fermi energy cuts a narrow band, and for others such as  $\text{AlNNi}_3$ ,  $\text{GaNNi}_3$  and  $\text{ZnNNi}_3$ , Fermi energy cuts a narrow band. All these differences will affect the transport properties as we can see later, and the findings will change from a compound to another.

### 3.2 Thermoelectric Properties

The electricity generation in electric thermoelectric generators is based on direct physical conversions of heat into electricity. This physical phenomenon motivated the researchers to find several conventional sources of energy and to search materials characterized by low thermal conductivity as in the glass, and high electrical conductivity as in crystals [27, 28]. The efficiency of thermoelectric devices is determined by the figure of merit ( $ZT$ ), and this coefficient includes the three parameters which describe the thermoelectric materials: Seebeck coefficient ( $S$ ), electric conductivity ( $\sigma / \tau$ ) and thermal conductivity ( $k / \tau$ ).

#### 3.2.1 Seebeck Coefficient

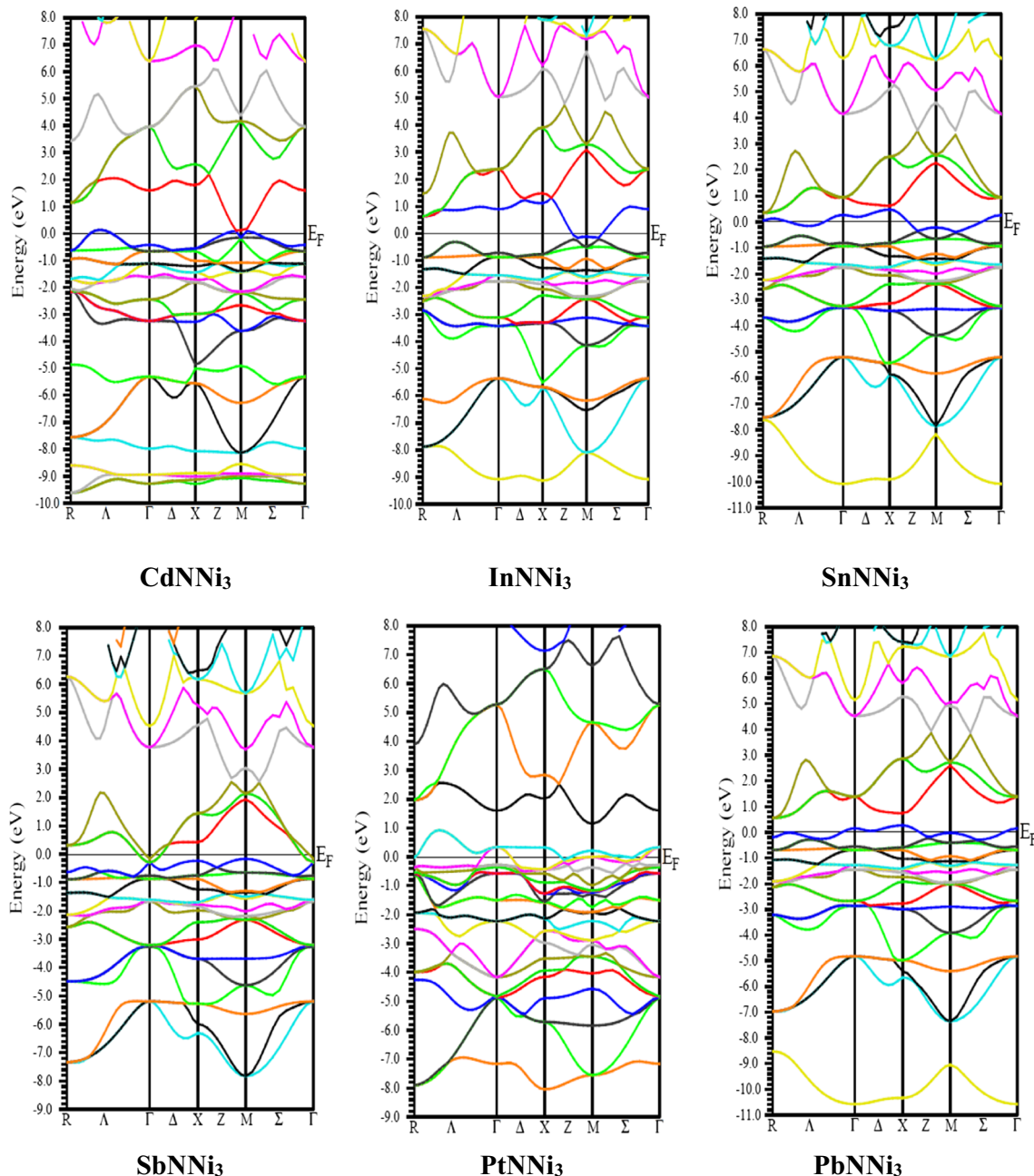
The appearance of a potential difference at the junction of two materials subjected to a temperature difference represents the Seebeck effect. The Seebeck coefficient is defined as the open circuit voltage produced between two points on a conductor, where a uniform temperature difference of 1 K exists between these points. The Seebeck coefficient varies with the level of the temperature at which the temperature difference occurs. For a good thermoelectric device, we need a high Seebeck coefficient. Figures 6 and 7 show the variation of Seebeck coefficient for nickel-based superconducting materials at 300, 600 and 900 K according to the chemical potential. From the analysis of all figures, it is clear that for all title materials, the maximum value of Seebeck coefficient is reached in the p-type region with the highest value achieved by the  $\text{ZnNNi}_3$  compound which is of about  $472 \mu\text{V/K}$  at room temperature. In addition, the low maximum values of Seebeck coefficient in the p-type region is  $30 \mu\text{V/K}$ , which correspond to the  $\text{PtNNi}_3$  compound. Consequently, it is evident that the best thermoelectric response can be realized in the p-type region. However, one can remark that some compounds such as  $\text{AgNNi}_3$  and  $\text{ZnNNi}_3$  present good values of  $S$  in the n-type region, and this highlighted that this two compounds could also be a good n-type thermoelectric when suitably doped with electrons. Since the DOS around the Fermi level plays an important role for transport properties, the



**Fig. 1** Calculated band structures of MgNNi<sub>3</sub>, AlNNi<sub>3</sub>, CuNNi<sub>3</sub>, ZnNNi<sub>3</sub>, GaNNi<sub>3</sub> and AgNNi<sub>3</sub>

Ni-3*d* and N-2*p* states are responsible for the thermoelectric effects. Thus, the presence of the Pt-5*d* states in the Fermi level has directly affected the transport properties

of PtNNi<sub>3</sub> compound which show low maximum values of Seebeck coefficient in the p-type region. On the other hand, the absence of all the states of Zn atom around



**Fig. 2** Calculated band structures of CdNNi<sub>3</sub>, InNNi<sub>3</sub>, SnNNi<sub>3</sub>, SbNNi<sub>3</sub>, PtNNi<sub>3</sub> and PbNNi<sub>3</sub>

the Fermi level make the ZnNNi<sub>3</sub> compound show the highest thermoelectric power. Furthermore, in the case of the transition metals, the maximum values of  $S$  increase in going from the Pt atom to the Zn atom and then decrease for the Cd atom. Conversely, there is a maximum decrease in magnitude as one moves downward within period III, i.e. from Al to In, which is the same case from the Sn atom to the Pb atom. This trend mainly comes from the shift of the Fermi level upward, deeper in the conduction band (see Figs. 6 and 7). At room temperature, Table 2 gives the Seebeck coefficient of all the materials studied in this paper.

### 3.2.2 Electric Conductivity

The electric conductivity depends on the mobility of carriers that is influenced by the impurities and defects. The electrons move in a material from the hot region to the cold one, and the current is produced as a result of this phenomenon. For a good thermoelectric device, the materials must have a high electrical conductivity [29].

Figures 8 and 9 show the electric conductivity of the series of antiperovskites discussed in this paper at 300, 600 and 900 K according to the chemical potential. The

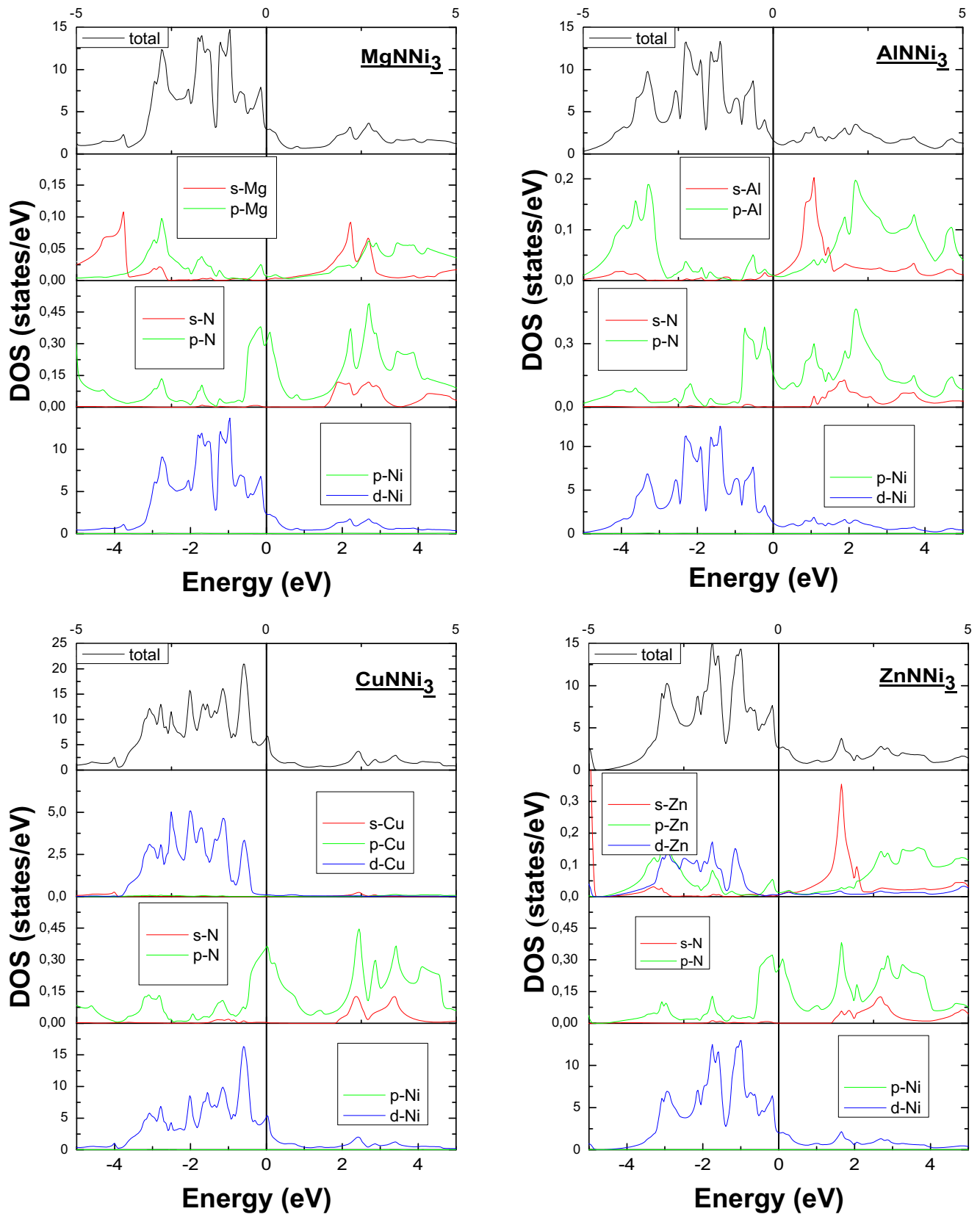


Fig. 3 Total and partial density of states of MgNNi<sub>3</sub>, AlNNi<sub>3</sub>, CuNNi<sub>3</sub> and ZnNNi<sub>3</sub>

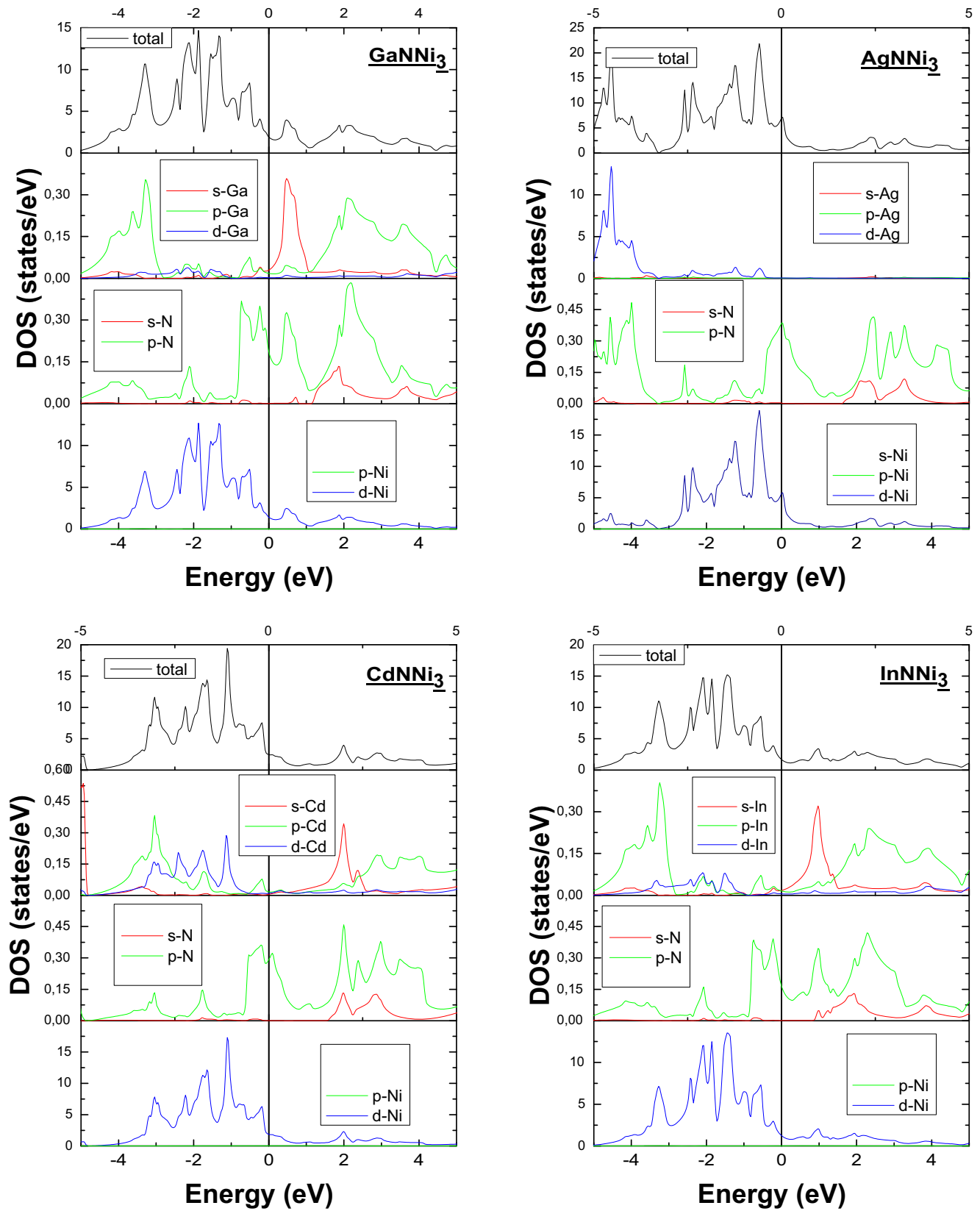


Fig. 4 Total and partial density of states of GaNNi<sub>3</sub>, AgNNi<sub>3</sub>, CdNNi<sub>3</sub> and InNNi<sub>3</sub>

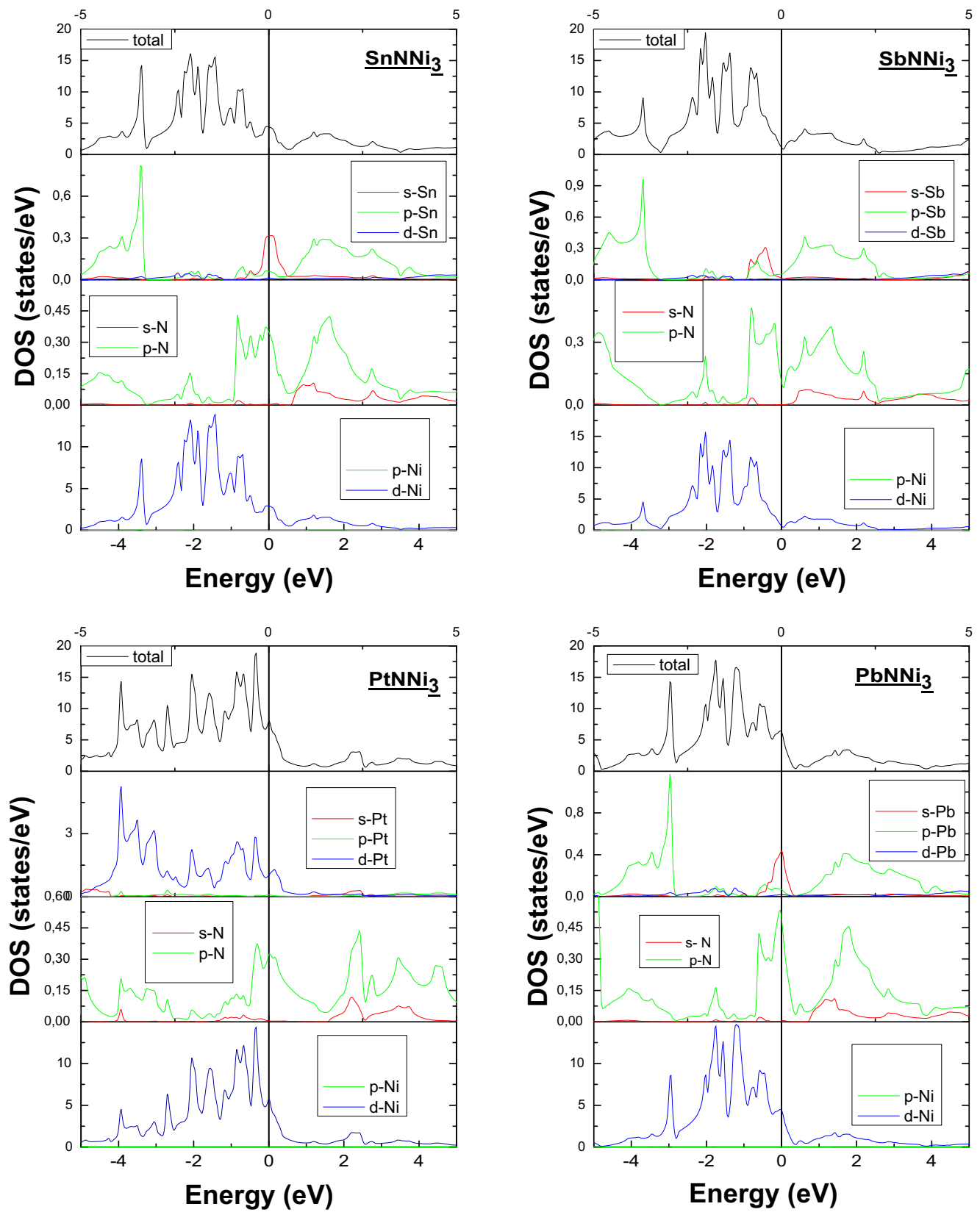
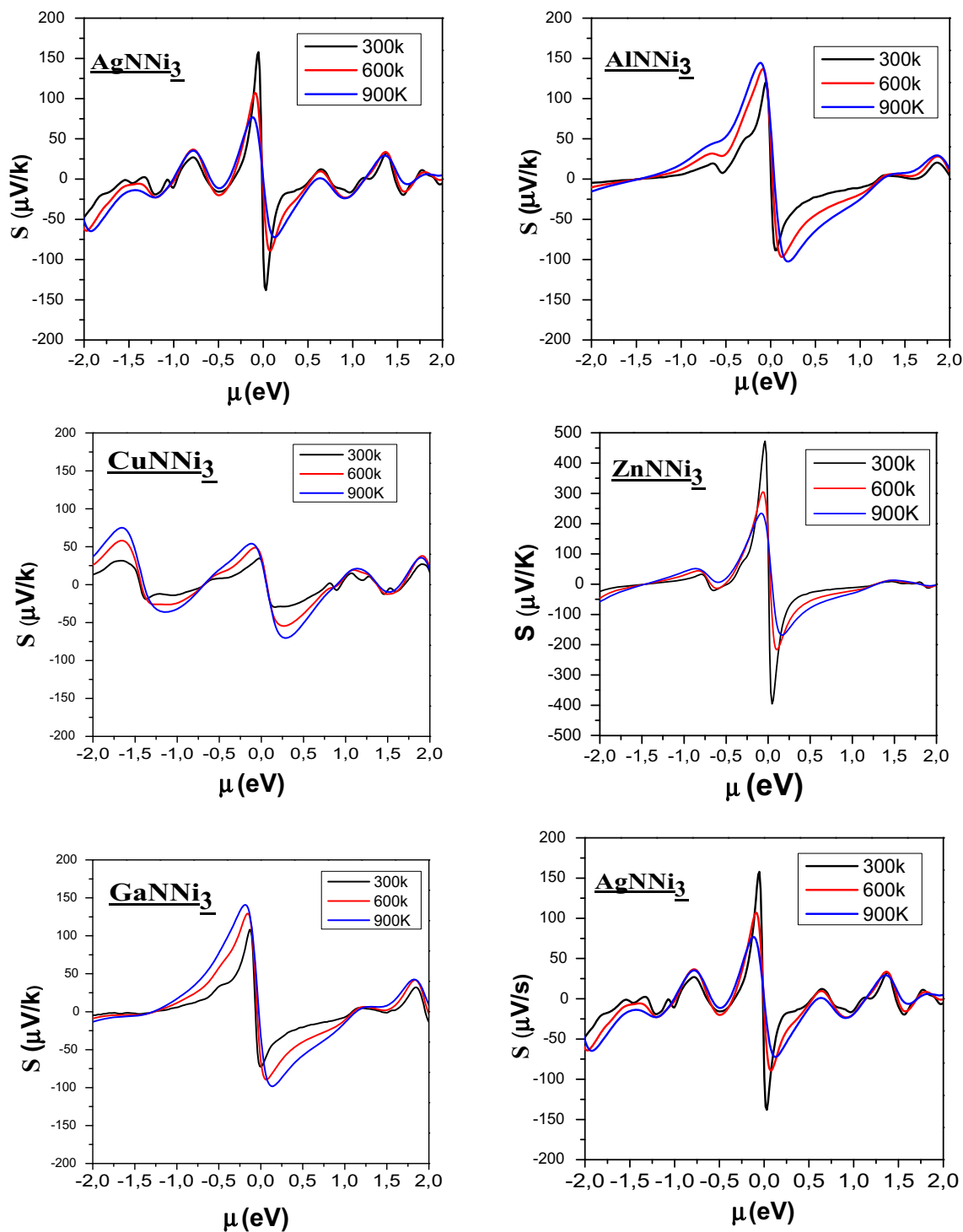


Fig. 5 Total and partial density of states of SnNNi<sub>3</sub>, SbNNi<sub>3</sub>, PtNNi<sub>3</sub> and PbNNi<sub>3</sub>

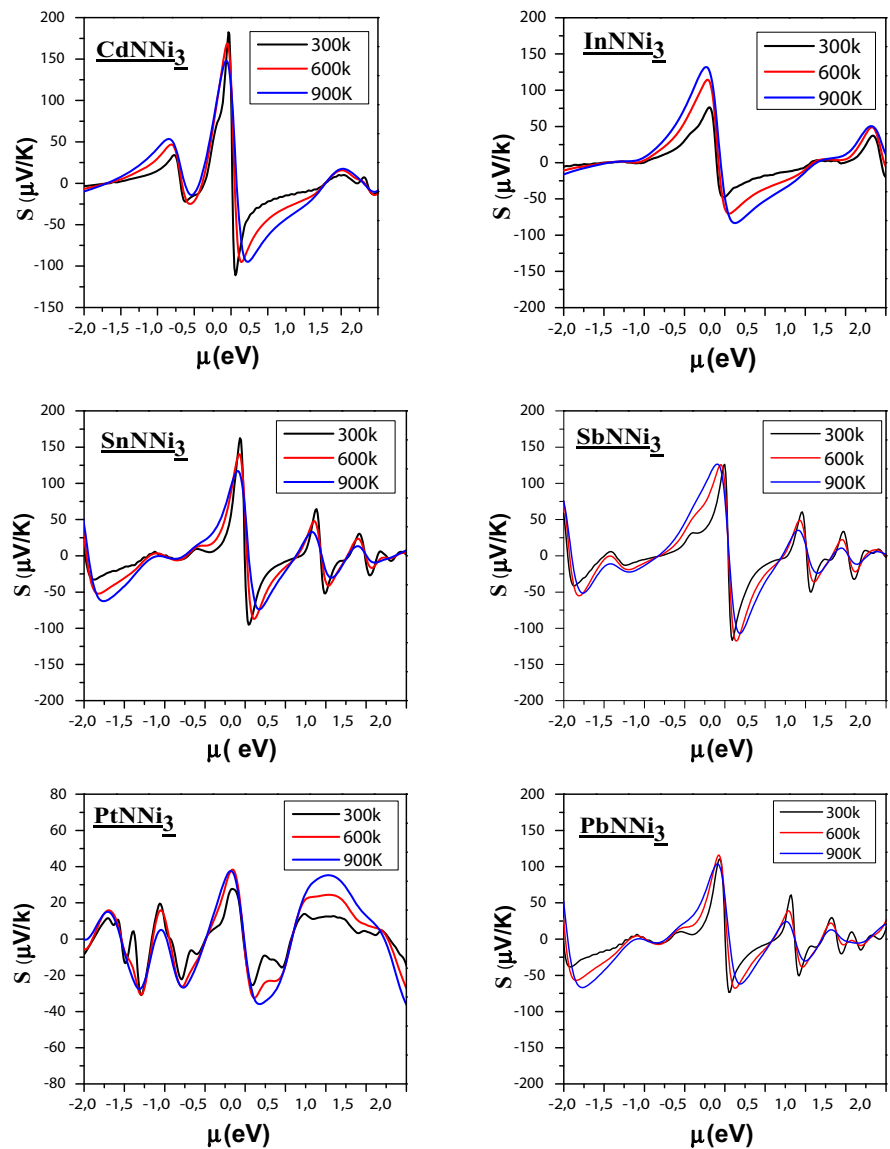


**Fig. 6** Seebeck coefficient of  $\text{MgNNi}_3$ ,  $\text{AlNNi}_3$ ,  $\text{CuNNi}_3$ ,  $\text{ZnNNi}_3$ ,  $\text{GaNNi}_3$  and  $\text{AgNNi}_3$  as a function of chemical potential at 300, 600 and 900 K

figures show clearly that the electrical conductivity for all materials is minimal between  $-0.25\mu$  (eV) and  $0.25\mu$  (eV); beyond this range, the electric conductivity increases with increasing chemical potential. The behavior of all

materials with respect to temperature is almost similar, and the curves for the three temperatures (300, 600 and 900 K) are getting closer. We notice here that according to the approximate expressions of the electrical conductivity,  $\sigma$  is

**Fig. 7** Seebeck coefficient of PtNNi<sub>3</sub>, CdNNi<sub>3</sub>, InNNi<sub>3</sub>, SnNNi<sub>3</sub>, SbNNi<sub>3</sub>, PtNNi<sub>3</sub> and PbNNi<sub>3</sub> as a function of chemical potential at 300, 600 and 900 K



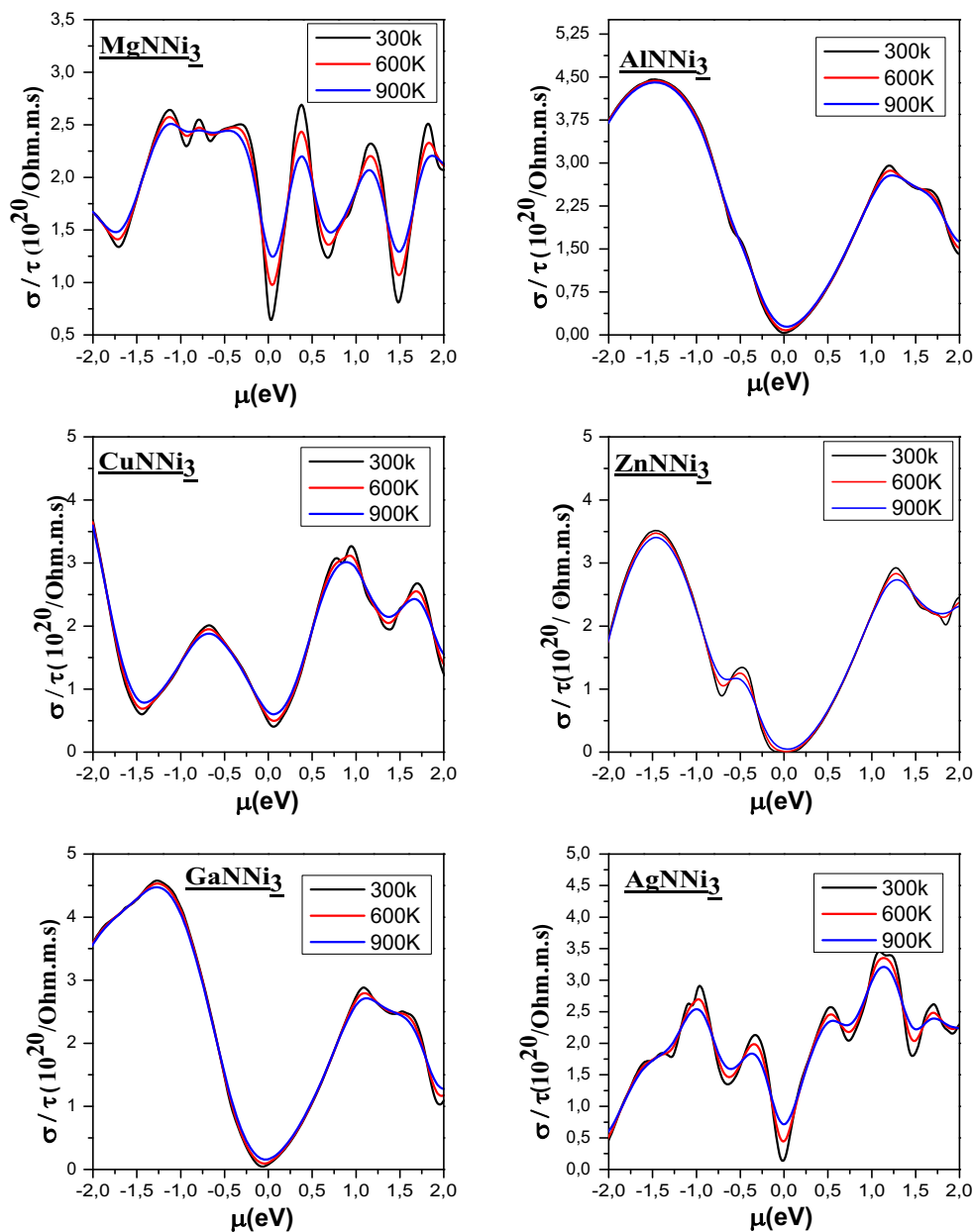
not concerned with  $T$  but depends on the DOS (or transport distribution function). So, as our investigated materials are metallic, when  $T$  increases, the Fermi levels are still within the conduction bands and the DOSs in the Fermi windows ( $\partial f / \partial \epsilon$ ) do not change significantly. Therefore, the  $\sigma$  values are almost invariant except for the case of MgNNi<sub>3</sub> and AgNNi<sub>3</sub> compounds in which the  $\sigma$  increases with  $T$  slightly at  $\mu = 0$ .

We can also observe that the maximum value of electric conductivity at room temperature is obtained for the PtNNi<sub>3</sub> material which ranges up to  $5.6 \times 10^{20} / \Omega\text{ms}$  at  $0.5\mu$  (eV) chemical potential. For the rest of the antiperovskites studied, the maximum value of the electric conductivity reached at room temperature is  $3.45 \times 10^{20} / \Omega\text{ms}$  at  $1\mu$  (eV) chemical potential for AgNNi<sub>3</sub>,  $2.95 \times 10^{20} / \Omega\text{ms}$  at  $1\mu$  (eV) chemical potential for AlNNi<sub>3</sub>,  $4 \times 10^{20} / \Omega\text{ms}$  at  $-1.6\mu$  (eV) chemical potential for CdNNi<sub>3</sub>,  $3.26 \times$

**Table 2** Seebeck coefficient in microvolts per Kelvin, thermal conductivity ( $k/\tau$ ) in  $10^{15}$  W/Kms, electric conductivity ( $\sigma/\tau$ ) in  $10^{20} / \Omega\text{ms}$ , figure of merit ( $ZT$ ) and Lorentz number ( $L$ ) in  $10^{-8}$  W/ $\Omega\text{K}^2$  at room temperature

Compound	$S$	$ZT$	$k/\tau$	$\sigma/\tau$	$L$
MgNNi <sub>3</sub>	70	0.17	1.86	2.67	2.32
AlNNi <sub>3</sub>	112	0.30	3.24	4.46	2.42
CuNNi <sub>3</sub>	34.5	0.04	2.42	3.57	2.25
ZnNNi <sub>3</sub>	472	0.85	2.54	3.55	2.37
GaNNi <sub>3</sub>	103	0.30	3.31	4.57	2.41
AgNNi <sub>3</sub>	157	1.02	2.16	3.17	2.27
CdNNi <sub>3</sub>	179	0.50	3.24	4.46	2.42
InNNi <sub>3</sub>	74	0.18	1.49	2.06	2.41
SnNNi <sub>3</sub>	159	0.50	1.75	2.62	2.22
SbNNi <sub>3</sub>	124	0.35	2.13	2.95	2.40
PtNNi <sub>3</sub>	25	0.02	2.26	3.46	2.17
PbNNi <sub>3</sub>	104	0.32	1.67	2.36	2.35

**Fig. 8** Electric conductivity of  $\text{MgNNi}_3$ ,  $\text{AlNNi}_3$ ,  $\text{CuNNi}_3$ ,  $\text{ZnNNi}_3$ ,  $\text{GaNNi}_3$  and  $\text{AgNNi}_3$  as a function of chemical potential at 300, 600 and 900 K

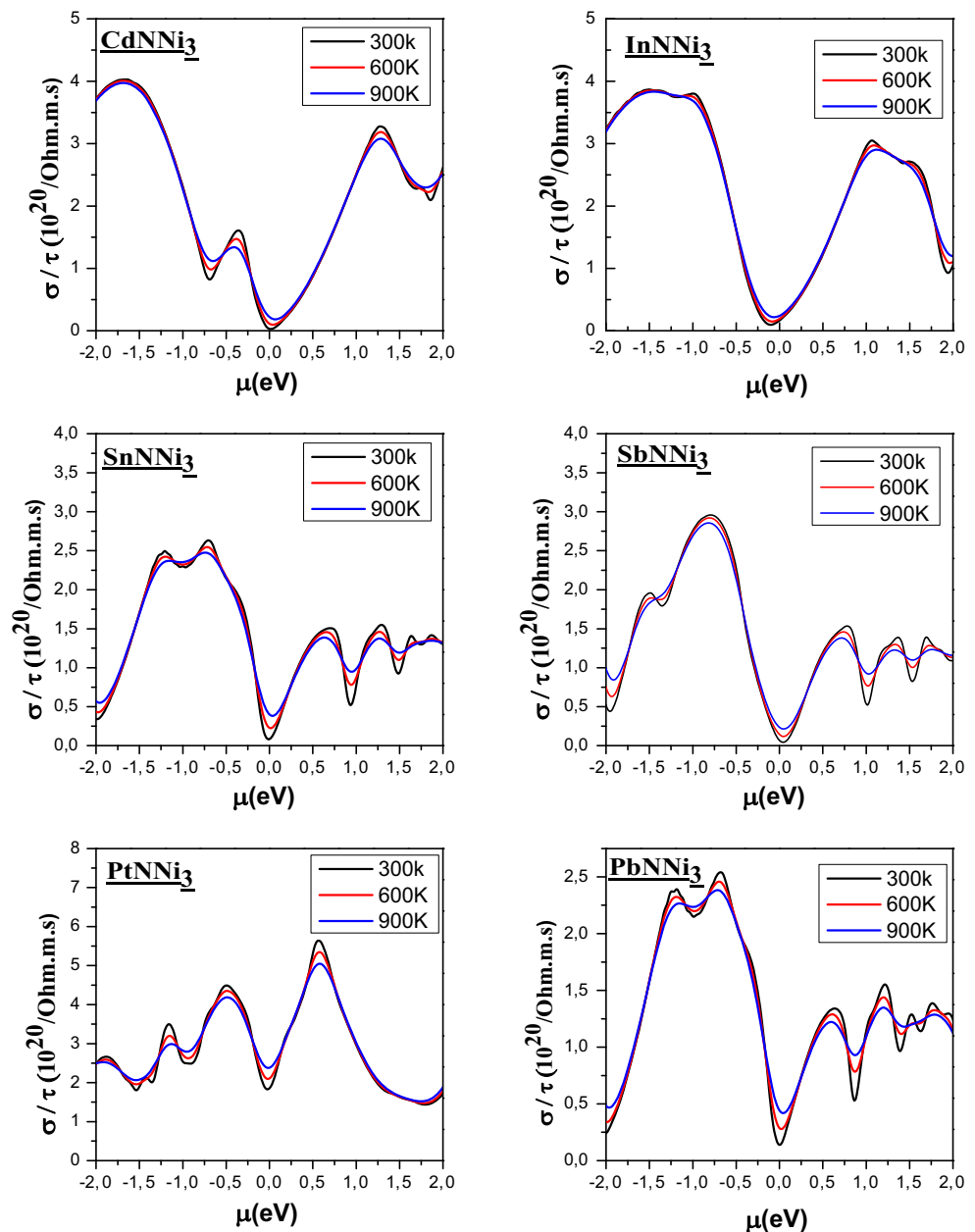


$10^{20}/\Omega\text{ms}$  at  $0.9\mu$  (eV) chemical potential for  $\text{CuNNi}_3$ ,  $4.57 \times 10^{20}/\Omega\text{ms}$  at  $-1.2\mu$  (eV) chemical potential for  $\text{GaNNi}_3$ ,  $3.86 \times 10^{20}/\Omega\text{ms}$  at  $-1.5\mu$  (eV) chemical potential for  $\text{InNNi}_3$ ,  $2.69 \times 10^{20}/\Omega\text{ms}$  at  $0.37\mu$  (eV) chemical potential for  $\text{MgNNi}_3$ ,  $2.54 \times 10^{20}/\Omega\text{ms}$  at  $-0.67\mu$  (eV) chemical potential for  $\text{PbNNi}_3$ ,  $2.95 \times 10^{20}/\Omega\text{ms}$  at  $-0.79\mu$  (eV) chemical potential for  $\text{SbNNi}_3$ ,  $2.63 \times 10^{20}/\Omega\text{ms}$  at  $-0.7\mu$  (eV) chemical potential for  $\text{SnNNi}_3$ , and  $3.51 \times 10^{20}/\Omega\text{ms}$  at  $-1.46\mu$  (eV) chemical potential for  $\text{ZnNNi}_3$ .

### 3.2.3 Thermal Conductivity

The optimization of thermoelectric materials also depends on an important factor called thermal conductivity which is the transfer of energy in the form of heat due to a difference in temperature within a material or between materials. Overall, the thermal conductivity ( $k = k_e + k_l$ ) comprises of the electronic contribution ( $k_e$ ) and the lattice contribution ( $k_l$ ), and this later is insignificant compared to  $k_e$  in

**Fig. 9** Electric conductivity of PtNi<sub>3</sub>, CdNi<sub>3</sub>, InNi<sub>3</sub>, SnNi<sub>3</sub>, SbNi<sub>3</sub>, PtNi<sub>3</sub> and PbNi<sub>3</sub> as a function of chemical potential at 300, 600 and 900 K

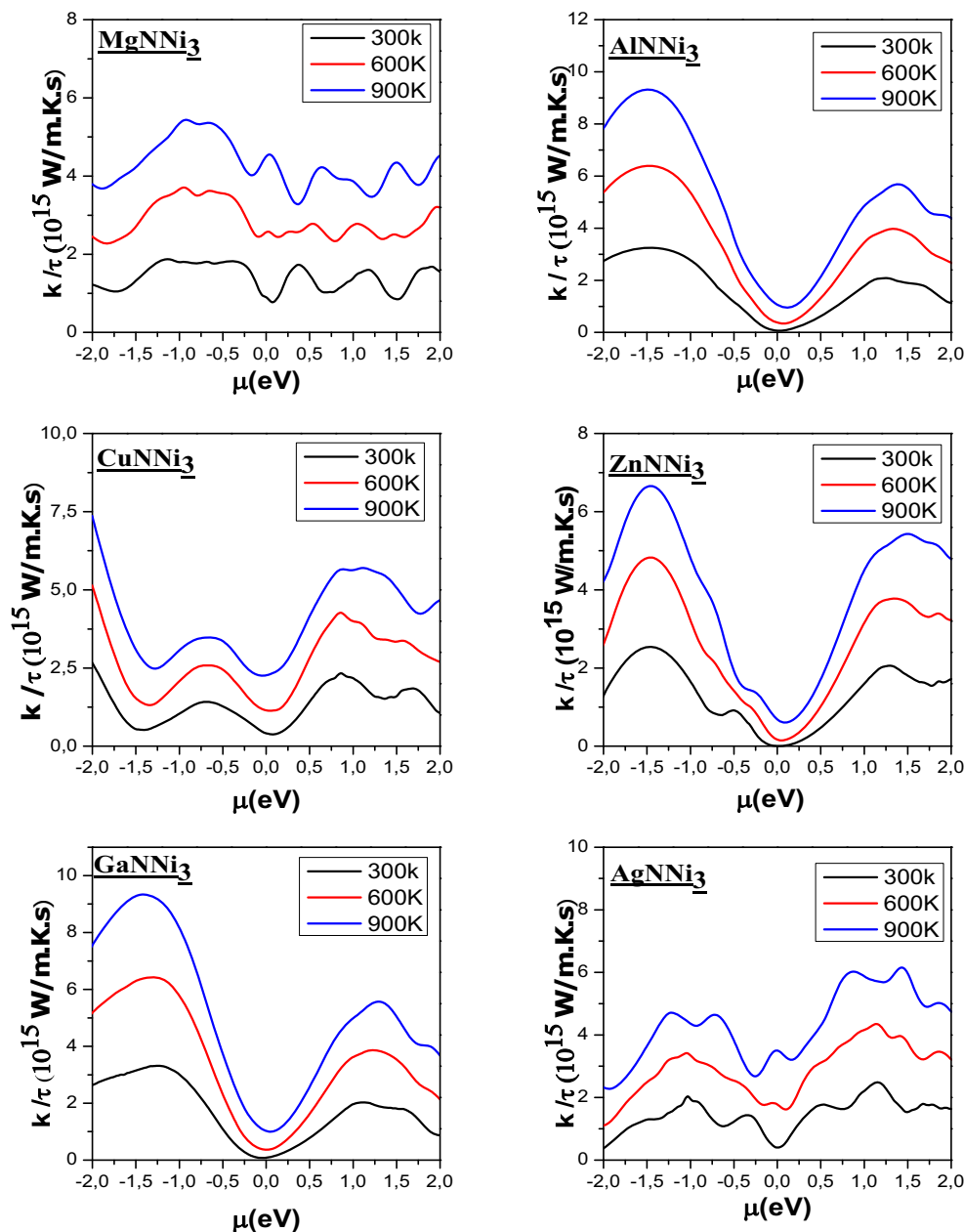


most metals. Besides, the electronic thermal conductivity ( $k_e$ ) is connected to the electronic conductivity via the Wiedemann–Franz law as follows:  $k_e = L\sigma T$ , where  $L$  is the Lorentz number and is equal to  $2.44 \times 10^{-8} \text{ J}^2/\text{K}^2/\text{C}^2$  for free electrons. So, a good thermoelectric material requires a low thermal conductivity, without degrading the electrical conductivity.

Figures 10 and 11 show the evolution of the thermal conductivity according to the chemical potential at 300, 600 and 900 K for all the superconducting materials discussed in this work. From the two figures, we can see that the

thermal conductivity of all nickel-based materials is almost zero between  $-0.25$  and  $0.25 \mu\text{V}$ . It is also observed that the thermal conductivity is proportional to the increase in temperature since following the Wiedemann–Franz law, the electrical conductivity is almost constant and thus the temperature increases are responsible for the enhancing of  $k_e$ . The results obtained in this work indicate a relatively high thermal conductivity value for any material having a fairly high electrical conductivity as shown by the case of the material presented (PtNi<sub>3</sub>) which represents the maximum value of the thermal conductivity; therefore, the

**Fig. 10** Thermal conductivity of  $\text{MgNNi}_3$ ,  $\text{AlNNi}_3$ ,  $\text{CuNNi}_3$ ,  $\text{ZnNNi}_3$ ,  $\text{GaNNi}_3$  and  $\text{AgNNi}_3$  as a function of chemical potential at 300, 600 and 900 K

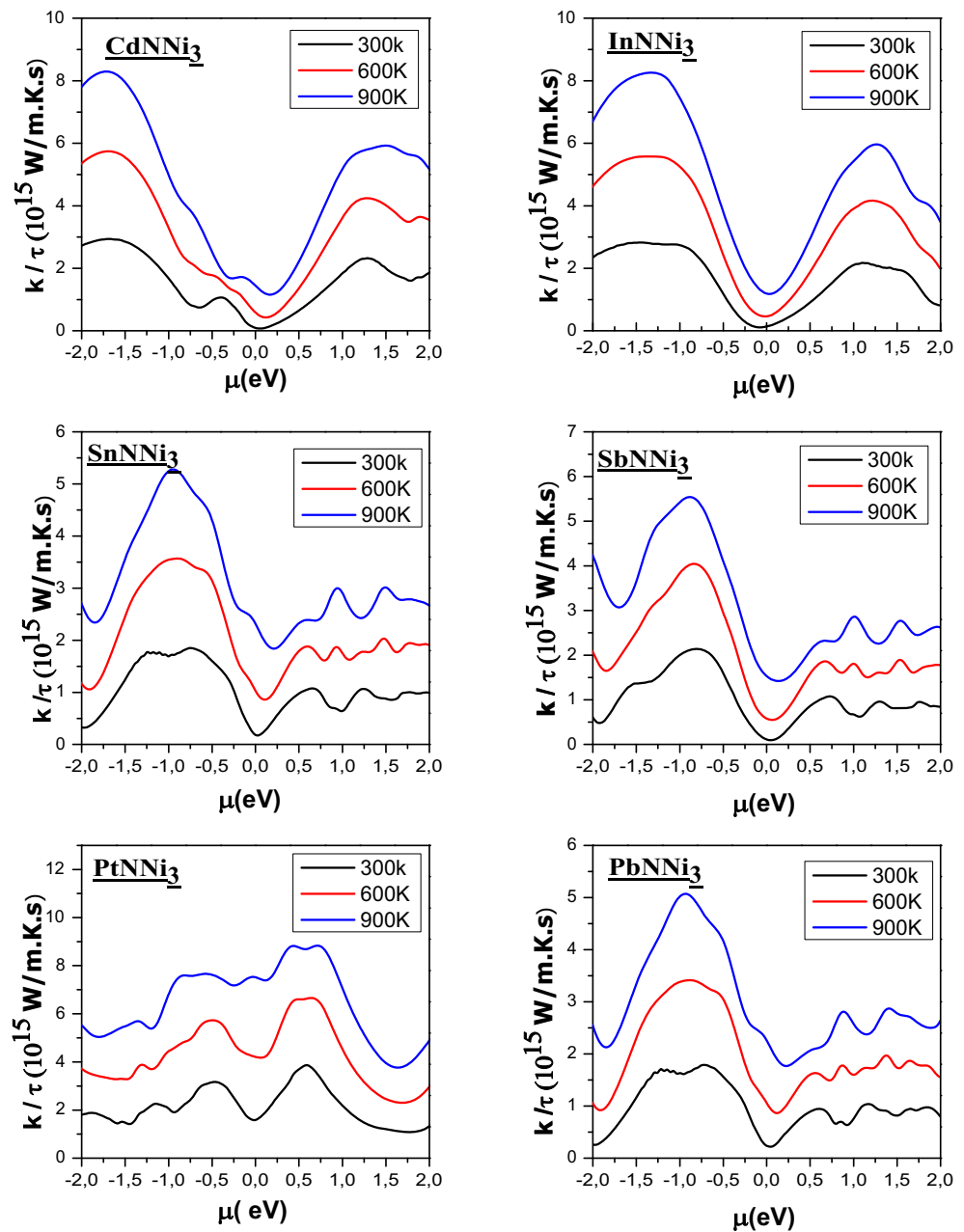


Wiedemann–Franz law is well verified in this work (see Table 2), and our findings confirm the efficiency of the law.

The thermal conductivity increases when one moves away from  $\mu = 0$ . The significance of this increase is related to the definition of the chemical potential that can be described as a force of attraction between the atoms that causes the lattice vibrations; so, an increase of this phenomenon of vibration increases the value of the thermal conductivity of the material. The  $\text{ZnNNi}_3$  compound is a good thermal conductor compared to the other materials studied with the  $5 \times 10^{11} \text{ W/Kms}$  thermal conductivity at

room temperature and at  $0\mu$  (eV) chemical potential and with a maximum value of approximately  $25 \times 10^{14} \text{ W/Kms}$  at  $-1.5\mu$  (eV) chemical potential. Also for  $\text{GaNNi}_3$  and  $\text{AlNNi}_3$ , a low value of  $8 \times 10^{13} \text{ W/Kms}$  is depicted at  $0\mu$  (eV) chemical potential. For the rest of the antiperovskites studied, the minimum thermal conductivity is  $10^{14} \text{ W/Kms}$  for  $\text{CdNNi}_3$ ,  $\text{InNNi}_3$  and  $\text{SbNNi}_3$ ,  $2 \times 10^{14} \text{ W/Kms}$  for  $\text{PbNNi}_3$  and  $\text{SnNNi}_3$ ,  $4 \times 10^{14} \text{ W/Kms}$  for  $\text{AgNNi}_3$  and  $8 \times 10^{14} \text{ W/Kms}$  for  $\text{MgNNi}_3$ , and finally, the high value concerns  $\text{PtNNi}_3$  which is about  $15 \times 10^{14} \text{ W/Kms}$  always at  $0\mu$  (eV) chemical potential.

**Fig. 11** Thermal conductivity of PtNi<sub>3</sub>, CdNi<sub>3</sub>, InNi<sub>3</sub>, SnNi<sub>3</sub>, SbNi<sub>3</sub>, PtNi<sub>3</sub> and PbNi<sub>3</sub> as a function of chemical potential at 300, 600 and 900 K



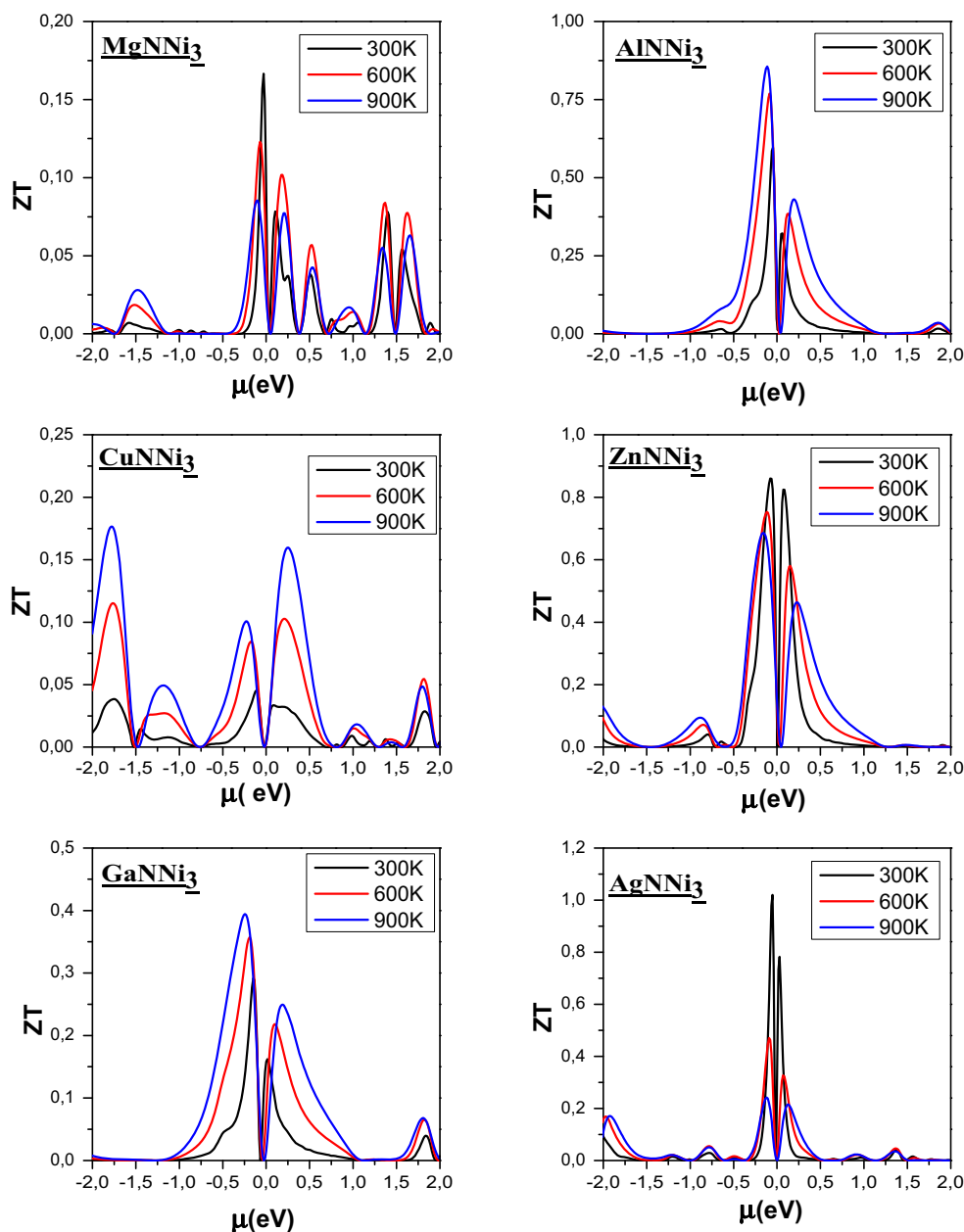
### 3.2.4 Figure of Merit

The figure of merit ( $ZT$ ) represents a dimensionless number that predicts the performances of a thermoelectric material. The figure of merit ( $ZT$ ) is mathematically described by the following relation:  $ZT = \sigma S^2 T / k$  [30], where  $T$  is the absolute temperature (in Kelvin),  $S$  the thermoelectric power (or coefficient of Seebeck),  $\sigma$  the electrical conductivity and  $K$  the thermal conductivity.

The coefficient of merit ( $ZT$ ) is greater for high coefficients of Seebeck ( $S$ ). It is proportional to the ratio of the electrical conductivity ( $\sigma$ ) to the thermal conductivity ( $K$ ).

The material defined by a  $ZT$  greater than or equal to the unit represents the best elements for the thermoelectric devices. Figures 12 and 13 represent the figure of merit according to the chemical potential at 300, 600 and 900 K of XNi<sub>3</sub> (X = Mg, Al, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pt and

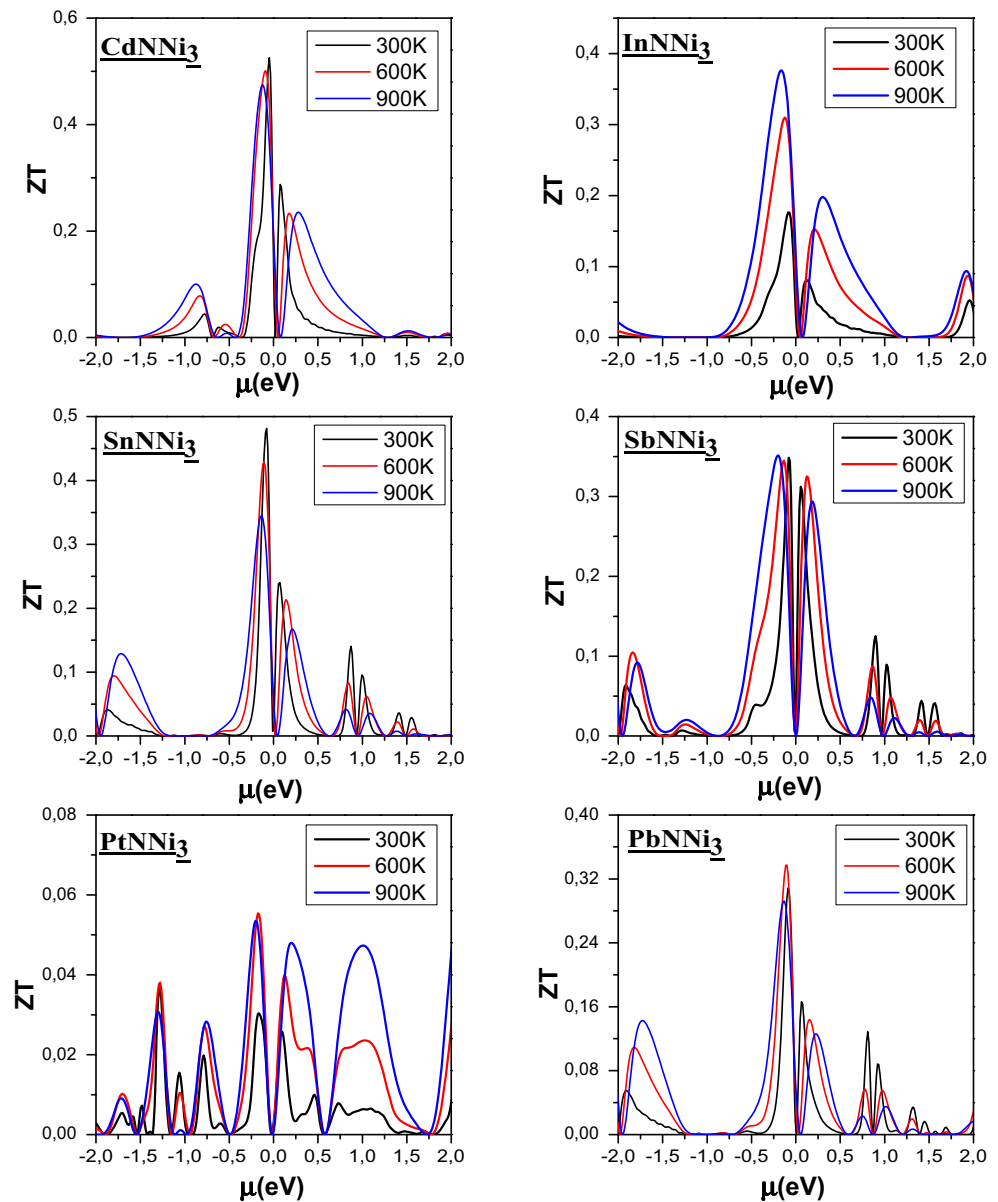
**Fig. 12** Figure of merit of  $\text{MgNNi}_3$ ,  $\text{AlNNi}_3$ ,  $\text{CuNNi}_3$ ,  $\text{ZnNNi}_3$ ,  $\text{GaNNi}_3$  and  $\text{AgNNi}_3$  as a function of chemical potential at 300, 600 and 900 K



Pb). From these figures, we can notice that both materials ( $\text{AgNNi}_3$  and  $\text{ZnNNi}_3$ ) are characterized by high figures of merit of about 1.02 and 0.86 in the p-type region and of about 0.78 and 0.82 in the n-type region, respectively. The figures show also that the value of the figure of merit starts to decrease beyond zero until reaching  $-0.25\mu$  (eV) and  $0.25\mu$  (eV), so this region is the area of the good response of the material where a high Seebeck coefficient and a low thermal conductivity are depicted, the reason why we have

a good factor of merit factor. The zinc and silver materials have almost the same behavior in both n- and p-type regions. For the rest of the nickel-based antiperovskites, the values of the figure of merit found in this work at room temperature are as follows: 0.59, 0.52, 0.04, 0.29, 0.34, 0.17, 0.16, 0.30, 0.03 and 0.48 for  $\text{AlNNi}_3$ ,  $\text{CdNNi}_3$ ,  $\text{CuNNi}_3$ ,  $\text{GaNNi}_3$ ,  $\text{SbNNi}_3$ ,  $\text{InNNi}_3$ ,  $\text{MgNNi}_3$ ,  $\text{PbNNi}_3$ ,  $\text{PtNNi}_3$  and  $\text{SnNNi}_3$ , respectively. We should precise that, for some antiperovskites such as  $\text{AlNNi}_3$ ,  $\text{CuNNi}_3$ ,  $\text{GaNNi}_3$

**Fig. 13** Figure of merit of PtNNi<sub>3</sub>, CdNNi<sub>3</sub>, InNNi<sub>3</sub>, SnNNi<sub>3</sub>, SbNNi<sub>3</sub>, PtNNi<sub>3</sub> and PbNNi<sub>3</sub> as a function of chemical potential at 300, 600 and 900 K



and InNNi<sub>3</sub>, ZT is maximal at 900 K so these materials can be good thermoelectric candidates at high temperature.

#### 4 Conclusion

The use of the BoltzTraP code based on the FPLAPW method allowed us to study a series of nickel-based antiperovskite metallic materials, where we obtained results on their electronic and, for the first time, thermoelectric properties. Since the density of states around the Fermi level plays an important role for transport properties, electronic properties are calculated and show that the studied materials are of metallic type which is in good agreement with experimental reports and the Ni-3*d* and

N-2*p* states are responsible for the thermoelectric effects. For thermoelectric properties, a good behavior of the materials was noted at room temperature, so we found a very strong Seebeck coefficient for the ZnNNi<sub>3</sub> material which is equal to 472  $\mu\text{V}/\text{K}$  at 0  $\mu$  (eV) and even a high electric conductivity with a low thermal conductivity and that between  $-0.25\mu$  (eV) and  $0.25\mu$  (eV) of chemical potential. These parameters resulted in a high merit factor in an order of 1.02 and 0.86 in the p-type region and of about 0.78 and 0.82 in the n-type region for silver- and zinc-based materials, respectively. Also, the Wiedemann–Franz law which states that the ratio of thermal to electrical conductivity for metals is constant is well verified in this work.

Nickel-based superconducting materials can be proposed for thermoelectric applications and considered as a source

of low-temperature energy to produce electricity. PtNNi<sub>3</sub> antiperovskite has a high electrical conductivity but, in the same time, a high thermal conductivity and a very low figure of merit. Also, GaNNi<sub>3</sub> and AlNNi<sub>3</sub> have a low thermal conductivity but a medium figure of merit; as a result, our aim from this study is to give wide information about all the thermoelectric parameters of this series of antiperovskites and the researchers choose the suitable element for it. We specify that our results are open to experimental verifications.

## References

1. Xi, H., Luo, L., Fraisse, G.: *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11**(5), 923 (2007)
2. Budak, S., Alim, M.A., Bhattacharjee, S., Muntele, C.: *Phys. Procedia* **66**, 321 (2015)
3. Riffat, S.B., Xiaoli, M.: *Appl. Therm. Eng.* **23**, 913 (2003)
4. Budak, S., Guner, S., Minamisawa, R.A., Muntele, C.I., Ila, D.: *Appl. Surf. Sci.* **310**, 226 (2014)
5. Sahin, A.Z., Yilbas, B.S.: *Energ. Conver. Manage.* **65**, 26 (2013)
6. Bell, L.E.: *Science* **321**, 1457 (2008)
7. Qu, X., Wang, W., Liu, W., Yang, Z., Duan, X., Jia, D.: *Mater. J. Chem. Phys.* **129**, 331 (2011)
8. Rabina, O., Lin, Y.M., Dresselhaus, M.S.: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 81 (2001)
9. Takeuchi, T.: *Mater. Trans.* **50**, 2359 (2009)
10. Aliabad, H.A.R., Ghazanfari, M., Ahmad, I., Saeed, M.A.: *Comput. Mater. Sci.* **65**, 509 (2012)
11. Blake, N.P., Latturmer, S., Bryan, J.D., Stucky, G.D., Metiu, H.: *J. Chem. Phys.* **115**, 8060 (2001)
12. Gupta, D.C., Ghosh, S.: *J. Supercond. Novel Magn.*, 1 (2017)
13. Harman, T.C., Taylor, P.J., Walsh, M.P., LaForge, B.E.: *Science* **297**, 2229 (2002)
14. Matsubara, I., Funahashi, R., Takeuchi, T., Sodeoka, S.: *Appl. Phys. Lett.* **90**, 462 (2001)
15. Shin, W., Murayama, N., Ikeda, K., Sago, S.: *J. Power Sources* **103**, 80 (2001)
16. Terasaki, I., Sasago, Y., Uchinokura, K.: *Phys. Rev. B* **56**, 12685 (1997)
17. Maignan, A., Wang, L.B., Hebert, S., Pelloquin, D., Raveau, B.: *Chem. Mater.* **14**, 1231 (2002)
18. He, T., Huang, Q., Ramirez, A.P., Wang, Y., Regan, K.A., Rogado, N., Hayward, M.A., Haas, M.K., Slusky, J.S., Inumara, K., Zandbergen, H.W., Ong, N.P., Cava, R.J.: *Nature* **411**, 54 (2001)
19. Bilal, M., Ahmad, I., Rahnamaye-Aliabad, H.A., Jalali-Asadabadi, S.: *Comput. Mater. Sci.* **85**, 310 (2014)
20. Engel, E., Vosko, S.H.: *Phys. Rev. B* **47**, 13164 (1993)
21. Andersen, O.K.: *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975)
22. Kohn, W., Sham, L.: *Phys. Rev. B* **140**, A1133 (1965)
23. Hohenberg, P., Kohn, W.: *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
24. Bannikov, V.V., Shein, I.R., Ivanovskii, A.L.: *Physica B* **405**, 4615 (2010)
25. Madsen, G.K.H., Singh, D.J.: *Comput. Phys. Commun.* **175**, 67 (2006)
26. Scheidemantel, T.J., Ambrosch-Draxl, C., Thonhauser, T., Badding, J.V., Sofo, J.O.: *Phys. Rev. B* **68**, 125210 (2003)
27. Noda, Y., Kon, H., Furukawa, Y., Otsuka, N., Nishida, I.A., Masumoto, K.: *Materials transactions. JIM* **33**, 845 (1992)
28. Slack, G.A.: *Thermoelectric handbook*. Edition. Rowe DM. Chemical Rubber company. Boca Raton, 407 (1995)
29. Rabin, O., Yu-Ming, L., Dresselhaus, M.S.: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 81 (2001)
30. Walia, S., Weber, R., Balendhran, S., Yao, D., Abrahamson, J.T., Zhuiykov, S., Bhaskaran, M., Sriram, S., Strano, M.S., Kalantar-zadeh, K.: *Chem. Commun.* **48**, 7462 (2012)

## Résumé

Ce manuscrit présente une étude théorique ab-initio modélisatrice qui a été effectuée au sein du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code Wien2k pour les approximations GGA et mBJ. Dans ce travail, nous avons calculé et analysé les propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermoélectriques et optiques des composés antipérovskites supraconducteurs métalliques de type :  $XNNi_3$  et les composés antipérovskites semi-conducteur de type  $XNBa_3$ . Les propriétés structurales ont montré que tous les composés examinés sont stables dans la structure cubique. Les propriétés électroniques représentées par les densités d'état et par les structures de bandes nous ont permis d'obtenir des composés à caractère métallique ou semi-conducteur. Les propriétés élastiques nous ont permis de démontrer la stabilité mécanique des composés étudiés. Les propriétés thermoélectriques nous ont montré que les antipérovskites étudiés peuvent être utilisés comme source d'énergie à basse température avec un rendement très élevé. Les propriétés optiques calculées nous ont permis de montrer que les composés peuvent être utilisés dans un large spectre optique passant de l'infrarouge à l'ultraviolet.

## Abstract

This manuscript presents a theoretical ab-initio modeling performed within the density functional theory (DFT) formalism using the Wien2k code for the GGA, and mBJ approximations. In this work, we have calculated and analyzed the structural, elastic, electronic, thermoelectric and optical properties of the antiperovskite superconducting metal compounds of the type:  $XNNi_3$  and the antiperovskite semiconductor compounds of the  $XNBa_3$  type. The structural properties showed that all the compounds examined are stable in the cubic structure. The electronic properties represented by the densities of state and the band structures allowed to obtain metal or semiconductor compounds. The elastic properties demonstrate the mechanical stability of the compounds studied. Thermoelectric properties showed that the studied antiperovskites can be used as a low temperature energy source with a very high efficiency. The optical properties calculated; show that the compounds studied can be used in a large broad optical spectrum from infrared to ultraviolet.

## ملخص

تقدم هذه المخطوطة دراسة للنظرية ab-initio النظرية التي أجريت في إطار النظرية الوظيفية للكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام كود Wien2k لـ GGA ، وتقديرات mBJ. في هذا العمل ، قمنا بحساب وتحليل الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والكهروضوئية والبصرية لمركبات المعادن فائقة التوصيل antiperovskite من النوع:  $XNNi_3$  ومركبات أشباه الموصلات antiperovskite من النوع  $XNBa_3$ . أظهرت الخصائص التركيبية أن جميع المركبات التي تم فحصها مستقرة في الهيكل المكعب. سمحت لنا الخصائص الإلكترونية الممثلة بكثافة الدولة وبهيكل الفرقة بالحصول على مركبات معدنية أو أشباه موصلات. سمحت لنا خصائص المرونة بتوضيح الثبات الميكانيكي للمركبات التي تمت دراستها. وقد أظهرت لنا الخصائص الحرارية أن مضادات التوربينات المدروسة يمكن استخدامها كمصدر طاقة منخفض الحرارة بكفاءة عالية للغاية. مكنتنا الخصائص البصرية المحسوبة من إثبات أن المركبات يمكن استخدامها في طيف ضوئي واسع واسع من الأشعة تحت الحمراء إلى الأشعة فوق البنفسجية