

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى أسطمبولي

معسكر

*Faculté des sciences exactes*

*Département de physique*

*Laboratoire de physique quantique de la matière  
et modélisations mathématiques : LPQ3M*

**THESE**

*Pour obtenir le grade de : Docteur en Physique*

*Spécialité : Physique énergétique*

*Présentée par : BELFARH Toufik*

**Thème**

*Contribution à l'étude des propriétés physiques des  
composés de type Zintl à structure  $LaLi_3Sb_2$*

*Soutenue devant le Jury :*

*Président :*

Mr. S.BENTATA

Pr. UMS/ MASCARA

*Directeur de thèse :*

Mr. R.KHENATA

Pr. UMS/ MASCARA

*Examineurs :*

Mr. H.BALTACH

Pr. UMS/ MASCARA

Mr. H.KHACHAI

Pr. UDL/ Sidi Bel Abbés

Mr. B.BOUADJEMI

MCA. UAIB/ Mostaganem

*Co- Directeur de thèse :*

Mr. T.SEDDIK

MCA. UMS/ MASCARA

*Année Universitaire 2018/2019*



*Eduard Zintl chimiste allemand  
(1898 -1941)*

*Lors de la conférence sur la chimie du Reich de 1938 à Bayreuth, il résuma ses vues sur la recherche:*

*"Cependant, nous poursuivons une politique de la science à long terme, et nous cherchons une théorie globale par la recherche fondamentale, parce qu'elle nous rapproche du but le plus élevé de toutes les sciences. C'est prédire quelque chose de nouveau. En fin de compte, toute la recherche fondamentale deviendra une recherche d'objectif à long terme."*

# *Remerciements*

Le présent travail a été effectué au « Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et Modélisations Mathématiques » à l'université MUSTAPHA Stambouli de Mascara, faculté des sciences exactes, département de Physique.

Je tiens à remercier le Pr. **R.Khenata** pour son encadrement et sa contribution, j'ai appris de lui d'aller toujours du concret vers l'abstrait et du simple vers le complexe, pour tout ce qu'il a fait pour moi, et pour ses conseils précieux le long de ma formation. Je réserve une reconnaissance particulière au Dr. **T.Seddik** qui m'a donné le goût du travail, son esprit critique et ses précieux conseils m'ont aidé dans l'interprétation des résultats et dans la rédaction de cette thèse.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à M<sup>r</sup> **S. BENTATA** Recteur de l'université de Mascara qui m'a honorée en acceptant d'être président de ce jury.

Je remercie aussi très vivement M<sup>r</sup> **H. BALTACH** ; professeur à l'université de Mascara ; M<sup>r</sup> **H. KHACHAI** professeur à l'université de Sidi Bel Abbes ; M<sup>r</sup> **B. BOUADJEMI** maître de conférence (A) à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté d'examiner mon travail, afin de l'enrichir par leurs précieux conseils et d'apporter les critiques nécessaires à la mise en forme finale de cette thèse.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à tous les formateurs ayant contribué à mon parcours avec ma profonde reconnaissance, pour leurs conseils, leurs encouragements et leurs qualités humaines leurs compétences ainsi que leurs expériences dans le domaine qui m'ont été d'une grande utilité.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à ma famille pour son sacrifice et soutien inestimables.

Enfin, mes remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire de physique quantique de la matière et modélisations mathématiques : Dr. **O.Merabiha** ; Dr. **A.Toufik** ; Dr. **S.Messekine** ; Dr **S.M.Djamel-Edine** ; ainsi que mes collègues doctorants : **A.Tabeti** ; et l'élément dynamique de l'équipe **Batouche Mohammed** .Comme je remercie tous ceux qui ont aidé de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

# *Dédicaces*

*À la mémoire de mon père.*

*À ma mère.*

*À toute ma famille et tous mes collègues de travail.*

*À tous ceux qui m'ont aidé pour l'élaboration de cette thèse*

*Toufik Belfarh*

# *Abstract*

We have studied the structural, optical, electronic and thermoelectric properties of the  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $\text{A}=\text{Cd}, \text{Zn}$ ;  $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) compound using the full potential augmented plane wave plus local orbital's method (FP-APW + lo). The exchange correlation potential was treated with both the generalized gradient approximation (WC-GGA), and the local density approximation (LDA) then the modified Becke-Johnson potential (TB-mBJ). Besides, the estimated ground state properties such as the lattice constants and the external parameter agree well with the available experimental data. Using the GGA-TB-mBJ approach, the calculated band structure shows that  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  compounds are semiconductors, with a direct gap ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) of about 1.78 eV, 1.2 eV, respectively. Compounds  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  are also semiconductors, with an indirect gap (M- $\Gamma$ ) of about 1.38 eV, 1.17 eV, respectively.

Optical properties reveal a strong response of these materials in the energy range between the visible light and extreme UV regions make them a good candidate for the optoelectronic devices. Thermoelectric properties such as thermal conductivity, electrical conductivity, Seebeck coefficient, power factor and merit factor are calculated. We note that the all compounds  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  and  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  show promising thermoelectric properties.

## **Keywords**

Zintl compounds; TB-mBJ; structural properties; electronic properties; optical properties; thermoelectric properties.

# Résumé

Nous avons étudié les propriétés structurales, optiques, électroniques et thermoélectriques des composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $\text{A}=\text{Cd}, \text{Zn}$  ;  $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées à potentiel total plus les orbitales locales (FP-APW + lo). Le potentiel d'échange-corrélation a été traité en utilisant à la fois l'approximation de gradient généralisée (WC-GGA), l'approximation de la densité locale (LDA), puis le potentiel de Becke-Johnson modifié (TB-mBJ). Les paramètres structurels estimés, y compris les paramètres de réseau et les coordonnées internes sont en accord avec les données expérimentales disponibles. En utilisant l'approche GGA-TB-mBJ, la structure de bande calculée montre que les composés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  sont des semi-conducteurs, avec des bandes interdites directes ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) de valeur 1.78 eV, 1.2 eV, respectivement. Les composés  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  sont aussi des semi-conducteurs, avec des bandes interdites indirectes (M- $\Gamma$ ) de valeur 1.38 eV, 1.17 eV, respectivement.

Les spectres optiques calculés révèlent une forte réponse de ces matériaux dans la gamme d'énergie entre la lumière visible et les extrêmes régions UV, ce qui en fait des bons candidats pour des applications optoélectroniques. Les paramètres thermoélectriques, tels que la conductivité thermique, la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck, le facteur de puissance et le facteur de mérite sont aussi calculés. Nous notons que les quatre composés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  montrent des propriétés thermoélectriques prometteuses.

## Mots-clés:

Composés Zintl; TB-mBJ; propriétés structurales; propriétés électroniques; propriétés optiques; propriétés thermoélectriques.

# Sommaire

Liste des figures.	ix
Liste des tableaux.	xii
Nomenclature.	Xv
Introduction générale.	01

## Chapitre I

### Généralités sur les phases Zintl

<b>I.1</b>	Introduction.	05
<b>I.2</b>	Historique.	05
<b>I.3</b>	Présentation.	06
<b>I.4</b>	Différents types de structures.	07
<b>I.5</b>	Propriétés de transport électronique.	08
<b>I.6</b>	Familles Zintl dotées de cadres anioniques.	08
<b>I.6.1</b>	Composés 14-1-11.	08
<b>I.6.2</b>	Composés 11-6-12.	10
<b>I.6.3</b>	Composés 5-2-6.	11
<b>I.6.4</b>	Composés 3-1-3.	12
<b>I.6.5</b>	Composés 9-4.5-9.	13
<b>I.7</b>	Phases Zintl 1-2-2.	14
<b>I.7.1</b>	Contexte de la famille Zintl 1-2-2 en tant que thermoélectrique.	15
<b>I.7.2</b>	Méthodes pour améliorer les performances TE de la famille 1-2-2.	16
<b>I.7.2.1</b>	Amélioration des performances en optimisant la concentration de porteurs	17
<b>I.7.2.2</b>	Augmentation de la performance grâce à une solution solide de type p.	17
<b>I.7.2.3</b>	Amélioration des performances grâce à la pureté de la phase.	17
<b>I.8</b>	Conclusion.	19
	<b>Références</b>	20

## Chapitre II

### Méthodes de Calcul

<b>II.1</b>	Introduction.	28
<b>II.2</b>	Equation de Schrödinger.	29
<b>II.3</b>	L'approximation de Born-Oppenheimer.	30
<b>II.4</b>	L'approche de Hartree.	31
<b>II.5</b>	L'Approximation de Hartree-Fock.	32
<b>II.6</b>	Théorème de Hohenberg et Kohn.	33
<b>II.7</b>	L'approche de Kohn et Sham.	34
<b>II.8</b>	Les équations de Kohn et Sham.	35
<b>II.9</b>	Approximation de la Densité locale (LDA).	36
<b>II.10</b>	Approximation du gradient généralisé (GGA).	37
<b>II.11</b>	Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).	37
<b>II.12</b>	La méthode FP-LAPW.	39
<b>II.12.1</b>	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (APW).	39
<b>II.12.2</b>	Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).	41
<b>II.12.3</b>	La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO).	42
<b>II.12.4</b>	La base APW avec les orbitales locales (APW+lo).	43
<b>II.13</b>	Le code WIEN2k.	44
<b>II.13.1</b>	Initialisation.	44
<b>II.13.2</b>	Calcul auto-cohérent.	45
<b>II.13.3</b>	Détermination des propriétés.	45
<b>II.14</b>	Conclusion.	47
	<b>Références</b>	48

## Chapitre III

### Initiations sur la Thermoélectricité

<b>III.1</b>	Introduction.	53
<b>III.2</b>	Aspects historiques.	53
<b>III.3</b>	Les effets thermoélectriques.	54
<b>III.3.1</b>	Effet Seebeck.	54
<b>III.3.2</b>	Effet Peltier.	55



III.3.3	Effet Thompson.	56
III.3.4	Équations fondamentales de la thermoélectricité.	57
III.3.5	Relation entre les coefficients Seebeck, Peltier et Thomson.	58
III.4	Principes de la conversion d'énergie par effet thermoélectrique.	58
III.5	Facteur de mérite adimensionnel ZT.	59
III.6	Applications.	62
III.6.1	Génération de courant.	62
III.6.2	Réfrigération.	63
III.7	Influence de la température sur les matériaux thermoélectriques.	64
III.7.1	Basses températures.	64
III.7.2	Températures ambiantes.	64
III.7.3	Températures intermédiaires.	64
III.7.4	Hautes températures.	64
III.8	Nouveaux matériaux thermoélectriques.	65
III.8.1	Matériaux cages : Skutterudites et Clathrates.	65
III.8.2	Matériaux à structure cristalline complexe, phases de Zintl.	67
III.9	Différentes tendances dans les matériaux thermoélectriques.	68
III.9.1	Direction de nano.	68
III.9.2	Mater design à partir d'atomes.	69
III.9.3	Changement de focalisation du pic local ZT.	69
III.9.4	Au-delà de l'effet Seebeck.	69
III.9.4.1	Effet pyroélectrique.	70
III.9.4.2	Effet thermogalvanique.	70
III.9.4.3	Générateur à vapeur d'eau.	70
III.10	Conclusion.	72
	<b>Références</b>	73

## Chapitre IV

### Résultats et Discussions

IV.1	Introduction.	80
IV.2	Détail du calcul.	80
IV.3	Caractéristiques cristallographiques.	81
IV.4	Propriétés structurelles.	82

<b>IV.5</b>	Propriétés électroniques.	86
<b>IV.5.1</b>	Structure de la bande.	86
<b>IV.5.2</b>	Densité des états DOS.	89
<b>IV.6</b>	Propriétés optiques.	92
<b>IV.7</b>	Propriétés thermoélectriques.	100
<b>IV.8</b>	Conclusion.	113
	<b>Références.</b>	114
	<b>Conclusion générale.</b>	116
	<b>Annexes.</b>	

# Liste des Figures

<b>II.1</b>	Potentiel Muffin-Tin.	40
<b>II.2</b>	Organigramme du code Wien2k.	46
<b>III.1</b>	Schéma explicatif de l'effet Seebeck.	54
<b>III.2</b>	Diffusion de porteur de charge par L'effet Seebeck.	55
<b>III.3</b>	Schéma explicatif de l'effet Peltier.	56
<b>III.4</b>	Schéma explicatif de l'effet Thomson.	57
<b>III.5</b>	Schéma d'un Thermocouple.	58
<b>III.6</b>	Module connecté en série électriquement et en parallèle thermiquement.	59
<b>III.7</b>	Génération d'électricité (effet Seebeck) et réfrigération (effet Peltier).	62
<b>III.8</b>	Montre thermique Seiko.	63
<b>III.9</b>	Structure cristalline des Skutterudites.	66
<b>III.10</b>	Structure cristalline des Clathrates.	66
<b>IV.1</b>	Structure cristalline des composés $\text{CaA}_2\text{X}_2$ ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Cd}$ ; $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ).	82
<b>IV.2(a)</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $\text{CaCd}_2\text{X}_2$ .	85
<b>IV.2(b)</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $\text{CaZn}_2\text{X}_2$ .	86
<b>IV.3(a)</b>	Structures de bande calculées du composé $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ .	87
<b>IV.3(b)</b>	Structures de bande calculées du composé $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ .	87
<b>IV.3(c)</b>	Structures de bande calculées du composé $\text{CaZn}_2\text{P}_2$ .	88
<b>IV.3(d)</b>	Structures de bande calculées du composé $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ .	88

<b>IV.4</b>	graphes de TDOS et PDOS de $\text{CaCd}_2\text{X}_2$ ( $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ) en utilisant l'approche GGA-TB-mBJ.	90
<b>IV.5</b>	graphes de TDOS et PDOS de $\text{CaZn}_2\text{X}_2$ ( $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ) en utilisant l'approche GGA-TB-mBJ.	91
<b>IV.6</b>	Spectre des parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique complexe par rapport à l'énergie du photon pour les composés $\text{CaCd}_2\text{X}_2$ ( $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ).	94
<b>IV.7</b>	Spectre des parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique complexe par rapport à l'énergie du photon pour les composés $\text{CaZn}_2\text{X}_2$ ( $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ).	95
<b>IV.8</b>	Coefficient de réflectivité $R(\omega)$ , Indice de réfraction $n(\omega)$ , Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ pour les composés $\text{CaCd}_2\text{X}_2$ ( $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ) en fonction de l'énergie des photons.	97
<b>IV.9</b>	Coefficient de réflectivité $R(\omega)$ , Indice de réfraction $n(\omega)$ , Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ pour les composés $\text{CaZn}_2\text{X}_2$ ( $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ) en fonction de l'énergie des photons.	97
<b>IV.10</b>	Variations de coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique des composés $\text{CaCd}_2\text{X}_2$ ( $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ).	101
<b>IV.11</b>	Variations de coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique des composés $\text{CaZn}_2\text{X}_2$ ( $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ).	102
<b>IV.12</b>	Variations de : coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance du composé $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ en fonction de la concentration des porteurs de charge.	103
<b>IV.13</b>	Variations de : coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance du composé $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ en fonction de la concentration des porteurs de charge.	103
<b>IV.14</b>	Variations de : coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance du composé $\text{CaZn}_2\text{P}_2$ en fonction de la concentration des porteurs de charge.	104

<b>IV.15</b>	Variations de : coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance du composé $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ en fonction de la concentration des porteurs de charge.	104
<b>IV.16</b>	Variations du facteur de mérite de $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ et de $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ en fonction de la concentration des trous.	107
<b>IV.17</b>	Variations du facteur de mérite de $\text{CaZn}_2\text{P}_2$ et de $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ en fonction de la concentration des trous.	107
<b>IV.18</b>	Variations de : coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance du composé $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ en fonction de la température.	108
<b>IV.19</b>	Variations de : coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance du composé $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ en fonction de la température.	109
<b>IV.20</b>	Variations de : coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance du composé $\text{CaZn}_2\text{P}_2$ en fonction de la température.	109
<b>IV.21</b>	Variations de : coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance du composé $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ en fonction de la température.	110
<b>IV.22</b>	Dépendances à la température du facteur $ZT$ de $\text{CaCd}_2\text{X}_2$ ( $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ).	112
<b>IV.23</b>	Dépendances à la température du facteur $ZT$ de $\text{CaZn}_2\text{X}_2$ ( $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ).	112

# *Liste des Tableaux*

<b>I.1</b>	Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique de : $A_{14}MPn_{11}$ à la température T.	9
<b>I.2</b>	Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique de : $Eu_{11}Cd_6Sb_{12}$ à la température T.	10
<b>I.3</b>	Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique de : $A_5M_2Pn_6$ à la température T.	12
<b>I.4</b>	Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique de : $A_3MPn_3$ à la température T.	13
<b>I.5</b>	Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique de : $A_9M_{4+x}Pn_9$ à la température T.	14
<b>I.6</b>	Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique de : $AB_2X_2$ à la température T.	15
<b>IV.1</b>	Configurations électroniques des éléments : Ca, Cd, P, As et Zn.	81
<b>IV.2(a)</b>	Valeurs des paramètres a et c, du module de compressibilité B, sa dérivée B' et les deux paramètres de la structure interne $z_A$ et $z_X$ pour $CaCd_2X_2$ (X=P, As) avec les données expérimentales disponibles pour la comparaison.	83
<b>IV.2(b)</b>	Valeurs des paramètres a et c, du module de compressibilité B, sa dérivée B' et les deux paramètres de la structure interne $z_A$ et $z_X$ pour $CaZn_2X_2$ (X=P, As) avec les données expérimentales disponibles pour la comparaison.	84
<b>IV.3</b>	Valeurs des distances interatomiques.	85

# *Nomenclature*

<b>A</b>	Constante de réseau
<b>APW</b>	Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave)
<b>As</b>	Arsenic
<b>B</b>	Module de compressibilité
<b>Ba</b>	Baryum
<b>Be</b>	Béryllium
<b>C</b>	Constante de réseau
<b>Ca</b>	Calcium
<b>Cd</b>	Cadmium
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
<b><math>E_F</math></b>	Energie de Fermi (Fermi Energy)
<b>FP</b>	Plein potentiel (Full Potential)
<b><math>\vec{G}</math></b>	Vecteur d'onde dans l'espace réciproque
<b>Ge</b>	Germanium
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)
<b>H</b>	Opérateur hamiltonien
<b><math>\vec{K}</math></b>	Vecteur d'onde dans la zone de Brillouin
<b>K</b>	Conductivité thermique
<b>K</b>	Coefficient d'extinction
<b>LAPW</b>	Onde plane augmentée et linéarisée (Linearized Augmented Plane Wave)

<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)
<b>Lo</b>	Orbitales locales (Local Orbital)
<b>Mg</b>	Magnésium
<b>N</b>	Indice de réfraction
<b>P</b>	Phosphore
<b>R</b>	Coefficient de réflectivité
<b>Ra</b>	Radium
<b>S</b>	Coefficient de Seebeck
<b>Sb</b>	Antimoine
<b>Si</b>	Silicium
<b>Sr</b>	Strontium
<b>T</b>	Température
<b>TB-mBJ</b>	potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (Potential Becke and Johnson modified by Tran and Blaha)
<b>TE</b>	Thermoélectrique
<b>T<sub>e</sub></b>	Energie cinétique des électrons
<b>T<sub>n</sub></b>	Energie cinétique des noyaux
<b>V<sub>ee</sub></b>	Energie potentielle de répulsion électron-électron
<b>V<sub>ne</sub></b>	Energie potentielle d'attraction électron-noyau
<b>V<sub>nn</sub></b>	Energie potentielle de répulsion noyau-noyau
<b>V<sub>0</sub></b>	Volume d'équilibre
<b>ZT</b>	Facteur de mérite
<b><math>\pi</math></b>	Coefficient de Peltier
<b><math>\tau</math></b>	Coefficient de Thomson



$\Psi$	Fonction d'onde
$P$	Résistivité électrique
$\Sigma$	Conductivité électrique
$A$	Coefficient d'absorption

# *Introduction générale*

**L**e développement des matériaux est l'une des grandes clés de l'avancement de la technologie, ces matériaux peuvent donc devenir des catalyseurs ou des goulets d'étranglement pour le progrès scientifique et technologique ; parmi eux on a choisit la famille des composés Zintl [1] dont il n'existe que très peu d'études à notre connaissance, concernant ces matériaux.

Un exemple de manuel pour la compréhension des phases Zintl, NaTl, est supposé avoir un transfert d'électrons de valence complète du Na plus électropositif aux atomes de Tl plus électronégatifs formés dans quatre liaisons covalentes entre Tl et Tl [2]. Klemm a développé cette idée puissante en un concept polyvalent et général [3], formulé comme  $A_nX_m$  pour de tels composés (A = métal actif (électropositif) des groupes 1 et 2 et X = métal noble (électronégatif) ou semi-métallique des groupes 13, 14. et 15). Pour NaTl, les quatre liaisons covalentes Tl-Tl peuvent être rationalisées en appliquant la règle des octets 8-N (N étant le nombre total d'électrons de valence).

Les phases Zintl ont récemment suscité un intérêt pour une utilisation dans des dispositifs thermoélectriques pour la production d'énergie, principalement en raison de leur nature intrinsèque «cristal électronique, phonon» [4]. La possibilité d'utiliser la thermoélectricité pour générer de l'électricité est envisagée par Rayleigh qui calcule pour la première fois, l'efficacité d'un générateur thermoélectrique. Vers la fin des années 40, le développement des semi conducteurs motivé par de nombreuses recherches, relance la thermoélectricité. A la fin des années 80, et pour l'intérêt environnemental, la production d'énergie propre exige l'utilisation des générateurs de conversion thermoélectrique, ce qui motive les scientifiques à développer leurs recherches sur les composés Zintl qui ont des performances thermoélectriques.

**P**our comprendre les phénomènes qui régissent le comportement des matériaux, les scientifiques développent et réalisent généralement d'innombrables expériences visant à déterminer les propriétés d'intérêt telles que : propriétés physiques, structurelles, optiques, thermoélectriques et bien d'autres, alors qu'il y a plusieurs méthodes théoriques peuvent être utilisées pour calculer ces propriétés. Les atouts de ces méthodes sont leur prédictibilité, la

possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et elles sont susceptibles de remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables à l'état actuel dans les laboratoires. Parmi ces techniques de calcul mises au point au cours ces dernies temps, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes.

**E**n effet, dans cette thèse, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées à potentiel total plus orbitales locales (FP-APW+lo) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k [5], dans le but de rapporter à l'étude des structures électroniques; propriétés optiques et thermoélectriques des composés ternaires  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Cd}$  ;  $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ) cristallisants avec la structure de type  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . (Le type de structure  $\text{LaLi}_3\text{Sb}_2$ , est une version remplie du type de structure  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ ) [6- 8]

**P**our ce fait, nous avons subdivisé ce manuscrit en quatre chapitres comme suit: au premier chapitre, une vue générale sur les phases Zintl et leurs caractéristiques en tant que composés thermoélectriques. Le deuxième chapitre, est consacré à une description de la théorie de la densité fonctionnelle DFT. L'onde plane augmentée à potentiel total plus orbitales locales (FP-APW+lo), l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA), l'approche GGA-TB-mBJ et l'approximation de densité locale (LDA) sont utilisés dans la présente étude. Le troisième chapitre fait l'objet de la théorie des matériaux thermoélectriques où nous avons présenté leurs effets, leurs applications, le principe de conversion et les méthodes d'amélioration du facteur de mérite ZT.

**L**es résultats de calcul obtenus pour les propriétés structurales, électroniques, ainsi que pour les propriétés thermoélectriques des composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Cd}$  ;  $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ) sont présentés et discutés au chapitre IV. Enfin, on termine avec une conclusion générale.

## Références

---

- [1] F. Laves, *Naturwissenschaften* 29 .244-255. (1941)
- [2] E. Zintl, *Angew. Chem.* 52 .1-6. (1939)
- [3] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. Lond.* 329-341. (1958)
- [4] S.M. Kauzlarich, S.R. Brown, G. Jeffrey Snyder, *Dalton Trans.* 21 .2099-2107. (2007)
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).
- [6] O.Dickson Ojwang, B.Svilen. *Inorganics*, 6, 109. (2018)
- [7] E. S. Toberer, A. F. May, B. C. Melot, E. Flange-Larsen, G. J. Snyder, *Dalton Trans.*, 39, 1046–1054. (2010)
- [8] I. Grund, H.-U. Schuster, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 515, 151–158. (1984)

# Chapitre I

## Généralités sur les phases Zintl

I.1 Introduction.

I.2. Historique.

I.3. Présentation.

I.4 Différents types de structures.

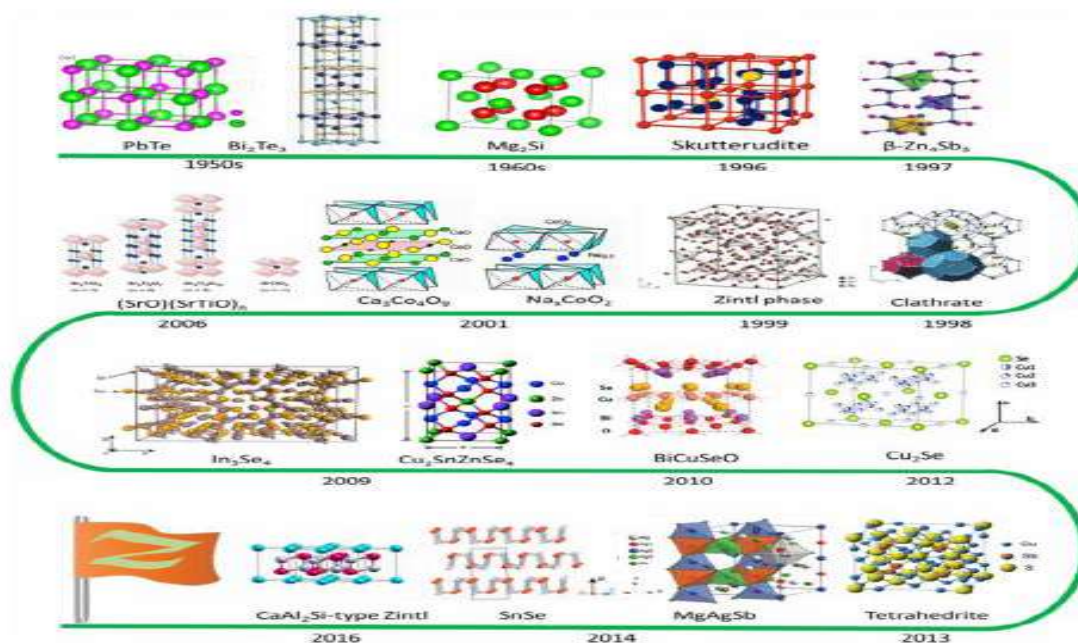
I.5 Propriétés de transport électronique.

I.6 Familles Zintl dotées de cadres anioniques.

I.7 Phases Zintl 1-2-2.

I.8 Conclusion.

Références.



## I.1.Introduction

Les matériaux thermoélectriques ont suscité un intérêt considérable au cours des deux dernières décennies en raison de leurs applications potentielles dans la récupération de la chaleur résiduelle des procédés industriels, des automobiles et des sources d'énergie renouvelables. Parmi les divers matériaux candidats, les Zintl ont récemment acquis un intérêt significatif en raison de leur facteur de mérite thermoélectrique (ZT) élevé pour une utilisation potentielle dans la production d'énergie thermoélectrique. [1]

Dans ce chapitre, et après un bref historique, nous résumons brièvement quelques-unes des familles Zintl, leurs caractéristiques générales, les plus diverses structures anioniques, ainsi que la discussion de leurs défis et des possibilités d'amélioration. Les phases Zintl de type  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  en couches 2D sont discutées plus en détail, de la structure cristalline fondamentale et de la structure de la bande électronique aux approches qui ont été utilisées avec succès pour améliorer les performances thermoélectriques.

En fin, nous donnons un aperçu des progrès récents dans les matériaux Zintl thermoélectriques, en particulier le développement de ZT, ce qui peut être attendu pour faire progresser cette classe dans des applications pratiques. Puis nous donnons une préface sur les matériaux étudiés dans cette thèse.

## I.2. Historique

Eduard Zintl chimiste allemand, né le 21 janvier 1898 à Weiden dans le Haut-Palatinat, Zintl a reçu son doctorat en 1923 avec la thèse "Révision du poids atomique du brome par synthèse complète du bromure d'argent". [2]

Peu distrait par des événements hors de la recherche, Eduard Zintl a développé un sujet qui reste attaché son nom au domaine des phases intermétalliques (composés de deux métaux ou plus) plus précisément, les ions plus tard, qui porte son nom (Zintl phases).

Zintl est mort le 17 janvier 1941 d'une maladie grave et n'a pas vécu avec lui le déménagement dans son institut prévu. Lors de sa commémoration le 21 janvier 1942, le nouveau bâtiment Zintl a été baptisé «Institut Eduard Zintl de chimie inorganique et physique».

Eduard Zintl a découvert la sous-classe des composés intermétalliques, appelée «phase Zintl» par Laves en 1941 [3], qui est devenue l'un des sujets les plus étudiés de la science des matériaux au siècle dernier. Les liaisons ioniques et covalentes dans les phases intermétalliques ont été considérées comme les principales caractéristiques de Zintl, un modèle présenté par Eduard Zintl à partir des valences chimiques de cette classe intermétallique spéciale.

Cependant, les composés thermoélectriques Zintl ont attiré peu d'attention jusqu'en 2005 avec la découverte des propriétés thermoélectriques décentes dans  $\text{Yb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$  par Gascoin et al. [4]. Un an plus tard, ZT, même supérieur à 1, a été observé dans Zintl  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  [5]. Ces dernières années, des études approfondies ont été menées sur ces deux familles, ainsi que sur diverses familles émergentes.

### I.3. Présentation

Les phases typiques de Zintl sont formées de métaux alcalins ou alcalino-terreux et de métalloïdes groupes 13, 14 ou 15 [6]. Pour la compréhension des phases de Zintl, on prend comme exemple le composé binaire  $\text{NaTl}$ , qui subit un transfert d'électrons de valence complète du sodium (Na) plus électropositif au thallium (Tl) plus électronégatifs formés dans quatre liaisons covalentes entre Tl et Tl [7]. Klemm a développé cette idée puissante en un concept polyvalent et général [8].

D'un point de vue structurel, ces matériaux sont composés de complexes anioniques polyatomiques entourés d'un réseau d'anions, un transfert de charge s'opérant des éléments électropositifs vers les éléments électronégatifs de la structure (concept de Zintl Klemm). Il est également possible d'étendre ce concept au cas de structures contenant des métaux de transition pour lesquelles de précieuses informations sur leurs propriétés électroniques peuvent ainsi être obtenues [9]. Cela a été réalisé par Zintl et est devenu la base de la rationalisation de la structure électronique et de la liaison dans la nouvelle classe de composés, maintenant appelé phases Zintl.

En effet, à l'heure actuelle, ces matériaux constituent une des familles les plus attractives d'un point de vue thermoélectrique. [10,11]

Plus tard, Nesper [12] et Schafer *et al.* [13], ont proposé l'extension de la définition originale, dans laquelle le transfert d'électrons est essentiellement terminé, et ont développé le concept Zintl-Klemm dans un autre schéma important de comptage d'électrons de valence avec large utilisation parmi les disciplines moléculaires et à l'état solide. Par exemple, au cours des dernières décennies, la définition historique des phases de Zintl s'est étendue des phases binaires aux phases ternaires et s'est élargie pour inclure les métaux de transition et les terres rares [12,14].

De nombreux composés de ce type ont déjà été synthétisés et caractérisés, avec de nouveaux types de structure et des motifs de liaison inhabituels, ainsi qu'une variété de propriétés physiques intéressantes [15]. Par exemple, une seule famille de phases Zintl, la série  $A_{14}BX_{11}$  (14-1-11; A = Ca, Sr, Ba, Yb ou Eu; B = Zn, Cd, Mn; X = As, Sb ou Bi), offre un large éventail de propriétés, telles que les propriétés optiques non linéaires [16], la supraconductivité [17], la magnétorésistance colossale [18] et, au cours des dernières années, la thermoélectricité [19].

Les phases Zintl ont les caractéristiques générales suivantes [12,20]:

1. contiennent un métal alcalin ou alcalino-terreux et un élément (ou des éléments) qui est un métal, un semi métal ou un semi-conducteur à faible gap.
2. sont électroniquement équilibrés ou composants à coquille fermée, c'est-à-dire le nombre d'électrons fourni par les éléments constitutifs est égal au nombre d'électrons nécessaires pour la liaison covalente dans la structure.
3. avoir une largeur d'homogénéité très étroite ou nulle, c'est-à-dire ce sont des composés linéaires.
4. sont des semi-conducteurs ou des mauvais conducteurs.
5. sont diamagnétiques ou montrent un paramagnétisme très faible, indépendant de la température.
6. sont fragile.

#### **I.4. Différents types de structures**

Parmi les phases de Zintl avec des applications thermoélectriques potentielles, la plupart pourraient être classées en composés Zintl 0D, 1D et 2D (Les cadres 3D tels que les Clathrates et les Skutterudites ne sont pas inclus car ils sont suffisamment uniques pour former les branches indépendantes de recherche), basé sur la nature de leurs cadres liés par



covalence [5]. Ces différents types de structures subcovalentes sont supposés jouer un rôle majeur dans l'influence de la performance thermoélectrique. Par exemple, Zintl  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  avec des sous-structures 0D, contenant des tétraèdres  $\text{Sb}^{3-}$ ,  $[\text{MnSb}_4]^{9-}$  isolés et une fraction linéaire  $[\text{Sb}_3]^{7-}$ , présente l'une des plus faibles conductivités thermiques de réseau [5].

### I.5 Propriétés de transport électronique

En ce qui concerne les propriétés de transport électronique,  $\text{EuMg}_2\text{Bi}_2$  avec des couches 2D présente une des mobilités les plus élevées ( $\sim 170 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), principalement en raison de sa direction privilégiée pour le transport de charge dans le plan des plaques covalentes  $[\text{Mg}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  [21]. En revanche, une mobilité extrêmement faible des porteurs ( $\sim 5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) est observée dans  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  et une mobilité équitable des porteurs ( $\sim 30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) est observée dans les composés 1D (par exemple  $\text{Sr}_3\text{GaSb}_3$ ) [5,22]. De plus, il est très probable que les sous-structures 0D, 1D et 2D génèrent des propriétés de transport anisotropes dans des monocristaux. Cependant, malgré les différentes méthodes de fabrication appliquées aux différentes familles de Zintl, la plupart d'entre elles sont préparées sous forme d'échantillons polycristallins de faible granulométrie, ce qui conduit à des caractéristiques anisotropes moins évidentes. Par exemple, les propriétés de transport anisotrope ont été étudiées dans  $\text{Sr}_3\text{GaSb}_3$  à 1D et  $\text{CaMg}_2\text{Bi}_{1.98}$  à 2D et les mesures de la propriété de transport sur des disques coupés dans des directions différentes (perpendiculaires et parallèles à la direction de pressage à chaud) montrent des résultats similaires dans les limites de l'erreur expérimentale [22,23].

### I.6. Familles Zintl dotées de cadres anioniques

#### I.6.1. Composés 14-1-11

L'un des meilleurs matériaux Zintl thermoélectriques de type p qui a été longtemps étudié est  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ , avec  $ZT \sim 1$  à 1200 K [5]. Son premier analogue de Zintl,  $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ , a été rapporté en 1984 [24], et des dizaines de dérivés partageant le même type de sous-structure 0D ont été découverts depuis cette année [18, 24,25]. La formule générale peut être représentée par  $\text{A}_{14}\text{MPn}_{11}$ , où A est un élément alcalino-terreux plus lourd ou un élément de terre rare de 2+ (Ca, Sr, Ba, Eu ou Yb), M est un élément principal ou un métal de transition (Al, Mn, Zn, Ga, Nb, In ou Cd) et Pn provient du groupe 15 (P, As, Sb ou Bi). A ce jour, la majorité des travaux rapportés sur les composés 14-1-11 s'est concentrée sur l'optimisation du matériau de base  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  [26]. Ce travail est résumé dans le tableau **I.1**

Compte tenu de nombreuses compositions connues partageant le même type de structure, particulièrement inspirées par les récentes performances TE élevées de  $\text{Yb}_{14}\text{MgSb}_{11}$  et d'autres nouvelles potentielles Zintl thermoélectriques  $\text{Sr}_{14}\text{MgSb}_{11}$  et  $\text{Eu}_{14}\text{MgSb}_{11}$ , il est probable que plusieurs analogues du 14-1-11 devrait avoir de bonnes propriétés TE avec un ajustement fin de la composition et des conditions de traitement [27,28]. De plus, la recherche de routes de synthèses plus simples et plus efficaces pour améliorer encore les performances de TE est toujours nécessaire.

**Tableau I.1 : Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique de  $\text{A}_{14}\text{MPn}_{11}$  à la température T. [26]**

Année	$\text{A}_{14}\text{MPn}_{11}$ [Réf]	R (m $\Omega$ cm)	S ( $\mu\text{VK}^{-1}$ )	K ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	ZT	T(K)
2006	$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ [5]	5.4	180	0.8	1.0	1223
2008	$\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Sb}_{11}$ [69]	4.2	190	0.95	1.1	1275
2008	$\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Sb}_{11}$ [70]	10	250	0.5	1.3	1223
2008	$\text{Yb}_{13.6}\text{La}_{0.4}\text{MnSb}_{11}$ [71]	8.5	230	0.68	1.15	1150
2010	$\text{Yb}_{13}\text{CaMnSb}_{11}$ [72]	5.5	200	0.8	0.9	1175
2011	$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (BM + HP) [73]	6.0	220	0.5	1.3	1275
2012	$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_{0.07}$ [74]	6.7	220	0.8	1.11	1240
2015	$\text{Yb}_{13.82}\text{Pr}_{0.18}\text{Mn}_{1.01}\text{Sb}_{10.99}$ [75]	7.5	230	1.0	1.2	1275
2015	$\text{Yb}_{13.80}\text{Sm}_{0.19}\text{MnSb}_{11.02}$ [75]	6.0	200	0.97	1.0	1275
2015	$\text{Yb}_{14}\text{MgSb}_{11}$ [27]	10	280	0.7	1.02	1100
2015	$\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1.05}\text{Sb}_{11}$ (BM + SPS) [33]	6	220	0.75	1.2	1000
2016	$\text{Yb}_{13.6}\text{Y}_{0.4}\text{MnSb}_{11}$ [76]	7	220	0.9	1.05	1200
2016	$\text{Yb}_{13.6}\text{Sc}_{0.4}\text{MnSb}_{11}$ [76]	6	230	1.0	1.05	1200

### I.6.2. Composés 11-6-12

Le type de structure  $\text{Sr}_{11}\text{Cd}_6\text{Sb}_{12}$  a été rapporté en 2004 avec une tentative initiale de fabrication des analogues de  $\text{Sr}_2\text{MnSb}_2$  stables à l'air par substitution de Cd [29]. Plus tard,  $\text{Ba}_{11}\text{Cd}_6\text{Sb}_{12}$  a été synthétisé en 2008 avec l'isostructure de  $\text{Sr}_{11}\text{Cd}_6\text{Sb}_{12}$  [30]. Cette structure pourrait être considérée comme étant composée de rubans polyanioniques  $[\text{Cd}_6\text{Sb}_{12}]^{22-}$  et de cations divalents  $\text{Ba}^{2+}$  (ou  $\text{Sr}^{2+}$ ), qui satisfait aux critères formels pour les phases de Zintl.

Le premier rapport sur les performances TE par n'importe quel composé 11-6-12 n'est apparu qu'à la fin de l'année 2014, lorsque le composé  $\text{Eu}_{11}\text{Cd}_6\text{Sb}_{12}$  a été rapporté comme matériau TE [31].  $\text{Eu}_{11}\text{Cd}_6\text{Sb}_{12}$  se comporte comme un matériau semi-conducteur dégénéré de type p avec une bande interdite ( $E_g$ )  $\sim 0,15$  eV. La valeur ZT de  $\sim 0,5$  a été atteinte dans l'échantillon  $\text{Eu}_{11}\text{Cd}_{4,5}\text{Zn}_{1,5}\text{Sb}_{12}$  optimisé [26] (Tableau I.2).

Les recherches sur cette famille ne faisaient que commencer, les propriétés de transport peuvent être affinées et optimisées pour une meilleure performance thermoélectrique à l'avenir. Il convient également de mentionner que la méthode de préparation de la série  $\text{Eu}_{11}\text{Cd}_6\text{Sb}_{12}$  est la technique de synthèse de flux Sn, similaire à la méthode traditionnelle de la famille 14-1-11[32]. Les résultats montrent la présence de flux de Sn résiduel dans tous les échantillons, ce qui rend difficile l'étude sûr de l'effet de dopage ou l'identification précise d'autres effets. Par conséquent, une méthode de synthèse nanoflux alternative pourrait être nécessaire pour exclure la fusion de Sn pour de meilleures propriétés TE [33].

**Tableau I.2 : Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique de  $\text{Eu}_{11}\text{Cd}_6\text{Sb}_{12}$  à la température T. [26]**

Année	$\text{Eu}_{11}\text{Cd}_6\text{Sb}_{12}$ [Réf]	R (mΩcm)	S ( $\mu\text{VK}^{-1}$ )	K ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	ZT	T(K)
2014	$\text{Eu}_{11}\text{Cd}_6\text{Sb}_{12}$ [31]	10	125	0.68	0.23	773
2015	$\text{Eu}_{11}\text{Cd}_{4,5}\text{Zn}_{1,5}\text{Sb}_{12}$ [32]	7	185	0.65	0.5	800

### I.6.3. Composés 5-2-6

Comme dans l'historique des deux phases de Zintl discutées ci-dessus, les propriétés structurales et physiques des composés de formule générale  $A_5M_2Pn_6$  (A = métaux alcalino-terreux ou terres rares divalents M = métaux trivalents et Pn = pnictogènes) ont été étudiées il y a des décennies [34,35], mais leur potentiel en tant que matériaux thermoélectriques n'a été étudié que très récemment [36]. Parmi les composés de la famille 5-2-6, la plupart sont soit des Structures de  $Ca_5Ga_2As_6$  ou de  $Ca_5Al_2Bi_6$ . Les représentants du type de structure  $Ca_5Ga_2As_6$  comprennent  $Ca_5M_2Sb_6$  avec M=Al, Ga ou In et  $A_5In_2Sb_6$  avec A= Sr, Ba ou Eu [37]. Les autres composés de type  $Ca_5Al_2Bi_6$  sont formés par plusieurs bismuthides ou antimoniures contenant Yb (par exemple,  $Yb_5M_2Sb_6$ , M=Al, Ga ou In) [38].

Bien que certaines propriétés de transport aient été étudiées dès 2000 pour certains Zintl des terres rares 5-2-6 [39], les mesures complètes des propriétés thermoélectriques n'ont été rapportées que 10 ans plus tard en 2010 pour les échantillons  $Ca_5Al_2Sb_6$  [36]. Il y a aussi une série d'explorations dans cette famille, à la fois expérimentalement et par calcul [37,40,41]. Un aperçu des composés étudiés expérimentalement avec ZT prometteur, dont les valeurs sont présentées dans le tableau **I.3**.

Parmi ceux-ci, les composés  $Ca_5M_2Sb_6$  (M = Al, Ga ou In) cristallisés dans la structure de type  $Ca_5Ga_2As_2$  ont reçu le plus d'attention. Des valeurs ZT record de  $\sim 0,7$  au tour de 900, 1000 K sont observées dans les solutions solides  $Ca_5In_{1,9}Zn_{0,1}Sb_6$  et  $Ca_5Al_{0,95}In_{0,95}Zn_{0,1}Sb_6$  [42,43].

Contrairement au comportement semi-conducteur observé dans les composés  $Ca_5Ga_2As_6$ , la plupart des spécimens du second type de structure (à savoir, les analogues  $Yb_5M_2Sb_6$  contenant Yb) présentent un comportement semi-métallique [38,39]. La résistivité électrique relativement faible, le faible coefficient de Seebeck et les conductivités thermiques totales élevées limitent leur potentiel en tant que matériaux thermoélectriques.

**Tableau I.3 : Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique de  $A_5M_2Pn_6$  à la température T. [26]**

Année	$A_5M_2Pn_6$ [Réf]	R (m $\Omega$ cm)	S ( $\mu$ VK $^{-1}$ )	K (W.m $^{-1}$ K $^{-1}$ )	ZT	T(K)
2010	Ca <sub>4.75</sub> Na <sub>0.25</sub> Al <sub>2</sub> Sb <sub>6</sub> [36]	10	200	0.7	0.6	1000
2011	Ca <sub>4.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Al <sub>1.8</sub> Sb <sub>6</sub> [77]	6	150	1	0.4	773
2012	Ca <sub>5</sub> Al <sub>1.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> Sb <sub>6</sub> [78]	10.5	210	0.85	0.4	900
2013	Ca <sub>5</sub> Ga <sub>1.9</sub> Zn <sub>0.1</sub> Sb <sub>6</sub> [79]	41	150	1.1	0.35	773
2013	Ca <sub>5</sub> In <sub>1.9</sub> Zn <sub>0.1</sub> Sb <sub>6</sub> [42]	6	180	0.8	0.7	973
2014	Ca <sub>5</sub> Al <sub>0.95</sub> In <sub>0.95</sub> Zn <sub>0.1</sub> Sb <sub>6</sub> [43]	8	200	0.7	0.7	900
2015	Yb <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> Sb <sub>6</sub> [38]	0.5	48	2.6	0.13	900
2015	Sr <sub>5</sub> In <sub>1.9</sub> Zn <sub>0.1</sub> Sb <sub>6</sub> [80]	20	270	0.8	0.4	750
2015	Eu <sub>5</sub> In <sub>1.9</sub> Zn <sub>0.1</sub> Sb <sub>6</sub> [81]	10	180	0.9	0.4	660

L'optimisation des composés 5-2-6 est encore à ses débuts et le ZT autour de l'unité n'a pas encore été atteint. On peut s'attendre à ce que des expériences de substitution augmentent les performances de TE à l'avenir. Par exemple, des études théoriques indiquent que Ca<sub>5</sub>In<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub> dopé au Pb est un candidat potentiel pour des performances thermoélectriques plus élevées [41].

#### I.6.4. Composés 3-1-3

Une autre classe bien connue de phases Zintl à chaîne 1D sont les composés avec une stœchiométrie  $A_3MPn_3$  (A=Ca, Sr ou Ba; M=Al, Ga ou In; Pn=P, As ou Sb). Trois types distincts de structures ont été découverts par Cordier et al. Dans les années 1980 [44,45]. À ce jour, les propriétés de transport de cette famille, ont été rapportées et des propriétés thermoélectriques relativement bonnes ont été obtenues dans certains composés (Tableau I.4).

Étant donné qu'il n'y a pas eu beaucoup d'activité sur la famille 3-1-3, une substitution optimale pourrait réaliser le plein potentiel de ces systèmes en tant que matériaux thermoélectriques. Shi et *al.* ont pu également attendre à ce qu'un ZT plus élevé soit atteint dans cette famille si un semi-conducteur de type n pouvait être réalisé [46,47].

**Tableau I.4 : Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique de  $A_3MPn_3$  à la température T. [26]**

Année	$A_3MPn_3$ [Réf]	R (mΩcm)	S (μVK <sup>-1</sup> )	K (W.m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	ZT	T(K)
2011	Ca <sub>2.94</sub> Na <sub>0.06</sub> AlSb <sub>3</sub> [82]	18	260	0.7	0.78	1050
2012	Ca <sub>3</sub> Al <sub>0.99</sub> Zn <sub>0.01</sub> Sb <sub>3</sub> [83]	20	250	0.68	0.5	900
2012	Sr <sub>3</sub> Ga <sub>0.93</sub> Zn <sub>0.07</sub> Sb <sub>3</sub> [22]	8	210	0.6	0.94	1000
2013	Sr <sub>3</sub> AlSb <sub>3</sub> [84]	200	470	0.55	0.15	800

En ce qui concerne la dimensionnalité, les structures de chaîne 1D dans cette famille et la famille 5-2-6 discutée ci-dessus peuvent être considérées comme un lien entre les fractions covalentes isolées de la famille 14-1-11 et les surfaces covalentes (2D) de la famille 1-2-2[48]

### I.6.5. Composés 9-4.5-9

L'histoire des composés avec la formule nominale «9-4-9» peut être retracée à la fin des années 1970 quand Ca<sub>9</sub>Mn<sub>4</sub>Bi<sub>9</sub> a été synthétisé pour la première fois [49]. Plus de deux décennies plus tard, en 2001, l'isostructure Yb<sub>9</sub>Zn<sub>4</sub>Bi<sub>9</sub> a été signalée et notée comme étant un électron plus riche par rapport à son analogue Ca<sub>9</sub>Zn<sub>4</sub>Bi<sub>9</sub> [50]. En 2004, cette famille a été réexaminée et une position interstitielle précédemment négligée a été découverte dans Ca<sub>9</sub>Zn<sub>4+x</sub>Sb<sub>9</sub> et Yb<sub>9</sub>Zn<sub>4+x</sub>Sb<sub>9</sub> (0,2 <x <0,5) [51]. Les découvertes récentes ont soulevé des questions quant à la nature stœchiométrique générique du A<sub>9</sub>M<sub>4</sub>Pn<sub>9</sub>, qui pourrait être considéré comme composé de [M<sub>4</sub>Pn<sub>9</sub>]<sup>19-</sup> et 9 M<sup>2+</sup> et est donc déficient en un électron. Par conséquent, la famille entière doit être décrite par la formule générale rétablie A<sub>9</sub>M<sub>4+x</sub>Pn<sub>9</sub>, où A = alcalino-terreux (Ca ou Sr) ou les terres rares Eu ou Yb, M = métal de transition et Pn = pnictogène. Yb<sub>9</sub>Mn<sub>4.2</sub>Sb<sub>9</sub>, dévié de la composition 9-4.5-9 précise de la valence, est le premier membre de cette famille étudié pour les propriétés TE [52] (Tableau I.5).

Récemment, les propriétés thermoélectriques de  $\text{Ca}_9\text{Zn}_{4.5}\text{Sb}_9$  ont également été étudiées par Wu et al. avec une valeur ZT maximale de 0,37 à 823 K. Une substitution supplémentaire par Cu au site de Zn diminue efficacement la résistance électrique sans sacrifier le coefficient de Seebeck, résultant en une valeur de ZT supérieure de 0,72 dans la solution solide  $\text{Ca}_9\text{Zn}_{4.35}\text{Cu}_{0.15}\text{Sb}_9$  [53].

**Tableau I.5 : Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique de  $\text{A}_9\text{M}_{4+x}\text{Pn}_9$  à la température T. [26]**

Année	$\text{A}_9\text{M}_{4+x}\text{Pn}_9$ [Réf]	R (mΩcm)	S ( $\mu\text{VK}^{-1}$ )	K ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	ZT	T(K)
2014	$\text{Yb}_9\text{Mn}_{4.2}\text{Sb}_9$ [52]	7.8	185	0.58	0.7	950
2015	$\text{Eu}_9\text{Cd}_{3.75}\text{Ag}_{1.42}\text{Sb}_9$ [85]	2	85	1	0.32	750
2016	$\text{Ca}_9\text{Zn}_{4.35}\text{Cu}_{0.15}\text{Sb}_9$ [53]	3	140	0.8	0.72	873
2017	$\text{Ca}_9\text{Zn}_{4.6}\text{Sb}_9$ [86]	11	270	0.48	1.1	873

Une étude très récente indique que les combinaisons de certains éléments provoquent même des variations de structures. Par exemple, la structure du composé  $\text{Ca}_9\text{Mn}_{4+x}\text{Sb}_9$  se transforme de manière inattendue en un autre type cristallisant dans le groupe spatial:  $\text{pnma } n^\circ 62$  [54]. Compte tenu des nombreux choix de composition avec différents niveaux professionnels du site interstitiel, le long voyage d'exploration de cette famille se poursuivra. En examinant les différents éléments et en ajustant l'étendue de l'occupation sur le site interstitiel, on peut envisager des matériaux ayant des propriétés thermoélectriques optimisées [53]

### I.7. Phases Zintl 1-2-2

Les familles de Zintl qui méritent une attention particulière dans ce chapitre sont :

- La phase Zintl de type  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  (Le type de structure  $\text{LaLi}_3\text{Sb}_2$ , est une version remplie du type de structure  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  [55-57]).
- La phase Zintl de type  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  à deux dimensions.

Dans ce qui suit, nous présentons d'abord le fond thermoélectrique de la famille 1-2-2, les structures de bande et les caractéristiques de liaison chimique, suivie par des approches

pour une amélioration significative des performances thermoélectriques des propriétés de transport électronique et phononique.

### I.7.1. Contexte de la famille Zintl 1-2-2 en tant que thermoélectrique

Il y a plus de 30 ans, cette structure était parfaitement comprise en étant formulée en stoechiométrie  $AB_2X_2$  [58,59]. Le site A contient un élément alcalino-terreux ou de terre rare divalent tel que Ca, Ba, Sr, Yb ou Eu; B est un métal de transition d0, d5 ou d10 (Mn, Zn ou Cd) ou un élément du groupe principal tel que Mg; tandis que X appartient aux groupes 14 ou 15, tels que Sb, Bi, P ou As. Suivant le concept de Zintl-Klemm, B et X forment des feuilles anioniques avec une liaison covalente due à la même électronégativité, tandis que les cations  $A^{2+}$  donnent des électrons au cadre  $(B_2X_2)^{2-}$ . Les candidats thermoélectriques  $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$  avec une structure de type  $CaAl_2Si_2$  ont été synthétisés pour la première fois par Gascoin et al. en 2005, montrant des valeurs prometteuses de ZT d'environ 0,56 [4]. Inspirés par ces travaux, de nombreuses autres phases Zintl 1-2-2 ont été étudiées au cours de la dernière décennie. Le tableau I.6 résume la plupart des structures en couches 1-2-2 signalées.

Les résultats indiquent que de meilleures performances thermoélectriques sont attendues dans les compositions en solution solide, qui conduisent à une conductivité thermique de réseau faible. Parmi ces composés, les antimoniures (par exemple,  $YbCd_{1.6}Zn_{0.4}Sb_2$ ,  $EuZn_{1.8}Cd_{0.2}Sb_2$ , etc.) auraient une valeur de ZT supérieure à l'unité [60,61].

**Tableau I.6 : Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique de  $AB_2X_2$  à la température T. [26]**

Année	$AB_2X_2$ [Réf]	R (mΩcm)	S ( $\mu VK^{-1}$ )	K ( $W.m^{-1}K^{-1}$ )	ZT	T(K)
2005	$Ca_{0.25}Yb_{0.75}Zn_2Sb_2$ [87]	3.7	170	1.4	0.56	773
2007	$BaZn_2Sb_2$ [88]	6.1	185	1.25	0.33	673
2008	$YbZn_{1.9}Mn_{0.1}Sb_2$ [89]	1.5	150	1.6	0.65	726
2008	$EuZn_2Sb_2$ [90]	1.8	180	1.45	0.9	713
2009	$YbCd_{1.6}Zn_{0.4}Sb_2$ [60]	1.06	180	1.1	1.2	650
2010	$Yb_{0.6}Ca_{0.4}Cd_2Sb_2$ [91]	4.4	240	0.9	0.96	700



2010	$\text{Yb}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Cd}_2\text{Sb}_2$ [61]	4	240	1	0.97	650
2010	$\text{EuZn}_{1.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Sb}_2$ [61]	2	200	1.4	1.06	650
2011	$\text{YbCd}_{1.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_2$ [92]	5.7	145	0.6	1.14	650
2012	$\text{YbMg}_2\text{Bi}_2$ [93]	5	180	1.8	0.44	650
2013	$\text{Mg}_3\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}$ [94]	40	400	0.58	0.6	750
2014	$\text{Mg}_3\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}$ [95]	28.6	280	0.28	0.84	773
2014	$\text{Yb}_{0.99}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ [62]	1.3	160	1.7	0.85	800
2015	$\text{Mg}_{2.9875}\text{Na}_{0.0125}\text{Sb}_2$ [96]	5.4	200	0.95	0.6	773
2016	$\text{YbCd}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Sb}_2$ [97]	3.3	280	1.02	1.08	650
2016	$\text{Ca}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Mg}_2\text{Bi}_2$ [98]	2.8	187	1.08	1	873
2016	$\text{Ca}_{0.995}\text{Na}_{0.005}\text{Mg}_2\text{Bi}_{1.98}$ [23]	3	200	1.25	0.9	873
2016	$\text{Eu}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_2\text{Bi}_2$ [99]	3.5	215	0.92	1.3	875
2017	$\text{Mg}_{2.985}\text{Ag}_{0.015}\text{Sb}_2$ [100]	9	205	0.65	0.51	725
2017	$\text{Mg}_{3.2}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Te}_{0.01}$ [66]	6	-280	0.8	1.5	716
2017	$\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.48}\text{Bi}_{0.48}\text{Te}_{0.04}$ [101]	10	-205	0.73	1.6	750
2017	$\text{Mg}_{3.05}\text{Nb}_{0.15}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Te}_{0.01}$ [67]	4.5	-277	0.84	1.57	700

### I.7.2. Méthodes pour améliorer les performances thermoélectriques de la famille 1-2-2

Pour améliorer efficacement les performances thermoélectriques de cette famille de matériaux, nous allons décrire diverses approches y compris l'ajustement des lacunes, l'optimisation de la concentration en porteurs de charges via le dopage, l'amélioration des performances via une solution solide, l'obtention de la pureté de la phase par la méthode de broyage à billes et de pressage à chaud.

### **I.7.2.1. Amélioration des performances en optimisant la concentration de porteurs dans le type p 1-2-2**

La chimie de Zintl suggère que les propriétés des matériaux peuvent être ajustées par des défauts (par exemple, des lacunes). Les concentrations de porteurs de type p extrêmement élevées observées dans la plupart des phases Zintl ternaires (par exemple,  $\text{AZn}_2\text{Sb}_2$  et  $\text{AMg}_2\text{Bi}_2$ ) pourraient résulter des lacunes sur les sites A (cation donneurs d'électrons), comme on pouvait s'y attendre dans la plupart des phases de Zintl [62- 64]. Le calcul de la théorie de la fonction de densité établit également que les sites A sont les plus favorables sur le plan énergétique pour les défauts ponctuels et que la concentration des lacunes dépend fortement de l'électronégativité de A [64]. Une autre stratégie largement utilisée pour contrôler la concentration de porteurs consiste à utiliser les dopants appropriés. En général, les semi-conducteurs dopés présentent de bonnes performances thermoélectriques, il est important de pouvoir contrôler la concentration de porteurs dans les composés de Zintl par dopage [26].

### **I.7.2.2. Augmentation de la performance grâce à une solution solide de type p**

Bien que la conductivité thermique de la famille primitive Zintl soit intrinsèquement faible, une réduction supplémentaire reste possible. Comme le montre le tableau **I.6**, la meilleure performance des phases Zintl de type  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  avec  $ZT$  supérieure à l'unité est directement liée à la conductivité thermique en réseau faible provoquée par une forte diffusion de phonons dans des alliages ou des solutions solides. En général, la mobilité des porteurs chuterait dans les solutions solides en raison de la dispersion des désordres chimiques, qui affecterait inversement les propriétés de transport électrique. Afin d'améliorer la valeur  $ZT$ , la réduction de la conductivité thermique devrait l'emporter sur la diminution des propriétés de transport électrique. [26]

### **I.7.2.3. Amélioration des performances grâce à la pureté de la phase via le fraisage à billes et le pressage à chaud pour le type p**

Il est bien connu que les propriétés thermoélectriques dépendent de la composition chimique et de la microstructure sensibles au procédé de préparation. Depuis que les composés Zintl prometteurs  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$  ont été signalés en 2005, la méthode de préparation dominante pour les composés Zintl  $\text{AB}_2\text{X}_2$  a été en train de fondre [4]. En variante, un alliage mécanique par le procédé de broyage à billes à haute énergie a été utilisé pour la synthèse de cette famille Zintl. Par exemple, avec un contrôle précis du rapport

molaire dans les phases Zintl  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ , des phases Zintl pures de toutes les compositions ont été obtenues [62]. Les échantillons préparés par le procédé de broyage à billes et de pressage à chaud ont montré des concentrations de porteurs plus faibles, avec un maximum de  $8,75 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  dans  $\text{Ca}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ , environ la moitié de celle de  $\text{YbZn}_2\text{Sb}_2$  par fusion. La valeur du  $ZT \sim 0,9$  la plus élevée a été atteinte dans  $\text{Ca}_{0,25}\text{Yb}_{0,75}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$  préparé par broyage à billes plus un pressage à chaud, une amélioration d'environ 50% par rapport à celle du meilleur échantillon signalé précédemment par fusion[26]. Par conséquent, on pouvait s'attendre à ce que ce procédé de fabrication soit appliqué avec succès à d'autres familles 1-2-2 Zintl ou à n'importe quel autre matériau thermoélectrique pour une amélioration supplémentaire des propriétés. Notant qu'il ya d'autres méthodes de performance telle que la haute performance thermoélectrique du Zintl de type n avec Mg supplémentaire et dopage approprié [66], le réglage du mécanisme de diffusion de la porteuse pour améliorer les performances TE dans la famille n-type 3-2[66,67].

## I.8. Conclusion

Ce chapitre résume quelques-uns des Zintl thermoélectriques les plus étudiés au cours des dernières décennies. Parmi ces familles Zintl populaires, les composés Zintl 1-2-2 cristallisés dans  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ . On a discuté également la façon dont les propriétés de transport peuvent être manipulées au moyen de diverses stratégies basées sur des composés Zintl 1-2-2. Nous avons présenté également les caractéristiques générales des phases Zintl, les différents types de leurs structures, les familles Zintl dotées de cadres anioniques uniques et variés basant sur le contexte de la famille Zintl 1-2-2 en tant que thermoélectrique, afin d'aboutir aux méthodes pour améliorer les performances thermoélectriques de cette famille. Vu l'importance des applications thermoélectriques des phases Zintl, on a choisi d'étudier les propriétés des composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Cd}$  ;  $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ) qui nous intéressent dans cette thèse.

## Références

---

- [1] J.B. Vaney Thèse de doctorat « *Contribution à l'étude des propriétés thermoélectriques de vitrocéramiques et verres de chalcogénures semi-conducteurs* » Université de Lorraine(2014)
- [2] O. Hönigschmid. "*Eduard Zintl's Lehrjahre in München*". Reports of the German Chemical Society. **75** (5): A40–A44(1942)
- [3] F. Laves, *Naturwissenschaften* 29 .244-255. (1941)
- [4] F. Gascoin, S. Ottensmann, D. Stark, S.M. Haïle, G.J. Snyder, *Adv. Funct. Mater*15 .1860-1864. (2005)
- [5] S.R. Brown, S.M. Kauzlarich, F. Gascoin, G.J. Snyder, *Chem. Mater* 18 .1873-1877. (2006)
- [6] E. Zintl, *Intermetallische Verbindungen. Angew. Chem.* 52 .1. (1939)
- [7] E. Zintl, *Angew. Chem.* 52 .1-6. (1939)
- [8] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. Lond.* 329-341. (1958)
- [9] Kauzlarich S.M., Brown S.R., Snyder G.J., *Dalton Transactions*, 2099 (2007).
- [10] ] Brown S. R., Kauzlarich S.M., Gascoin F., Snyder G.J., *Chem. Mater.*, 18, 1873 (2006).
- [11] Toberer E.S., Cox C.A., Brown S. R., Ikeda T., Kauzlarich S.M., Snyder G.J., *Appl. Phys. Lett.*, 93, 062110 (2008).
- [12] R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.* 20 .1-45(1990)
- [13] H. Schafer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* 12 .694 -712. (1973)
- [14] H. Schafer, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 15 .1 -42. (1985)
- [15] T. Fehner, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Molecular Clusters: a Bridge to Solid-state Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, (2007).
- [16] J. Wang, M. Yang, M.-Y. Pan, S.-Q. Xia, X.-T. Tao, H. He, G. Darone, S. Bobev, *Inorg. Chem.* 50 .8020-8027. (2011)

- [17] L. Deakin, R. Lam, F. Marsiglio, A. Mar, J. Alloys Compd. 338 .69-72. (2002)
- [18] J.Y. Chan, S.M. Kauzlarich, Chem. Mater. 9 .3132-3135. (1997)
- [19] S.M. Kauzlarich, S.R. Brown, G. Jeffrey Snyder, Dalton Trans. 21 .2099-2107. (2007)
- [20] Intermetallic Compounds: Vol. 3, Principles and Practice. Edited by I. H. Westbrook and R. L. Fleischer John Wiley & Sons, Ltd. (2002)
- [21] J. Shuai, H. Geng, Y. Lan, Z. Zhu, C. Wang, Z. Liu, J. Bao, C.-W. Chu, J. Sui, Z. Ren, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 113. E4125-E4132. (2016)
- [22] A. Zevalkink, W.G. Zeier, G. Pomrehn, E. Schechtel, W. Tremel, G.J. Snyder, Energy Environ. Sci. 5 .9121-9128. (2012)
- [23] J. Shuai, H.S. Kim, Z. Liu, R. He, J. Sui, Z. Ren, Appl. Phys. Lett. 108 .183901-183905. (2016)
- [24] T.Y. Kuromoto, S.M. Kauzlarich, D.J. Webb, Chem. Mater 4 .435-440(1992)
- [25] H. Kim, P. Klavins, S.M. Kauzlarich, Chem. Mater 14 .2308-2316. (2002)
- [26] J. Shuai, J. Mao, S. Song, Q. Zhang, G. Chen, Z. Ren Materials Today Physics 1. 74-95(2017)
- [27] Y. Hu, J. Wang, A. Kawamura, K. Kovnir, S.M. Kauzlarich, Chem. Mater 27 .343-351. (2015)
- [28] W.-J. Tan, Y.-T. Liu, M. Zhu, T.-J. Zhu, X.-B. Zhao, X.-T. Tao, S.-Q. Xia, Inorg. Chem. 56 .1646-1654. (2017)
- [29] S.-M. Park, S.-J. Kim, J. Solid State Chem. 177 .3418-3422. (2004)
- [30] S.-Q. Xia, S. Bobev, J. Comput. Chem. 29 .2125-2133. (2008)
- [31] N. Kazem, W. Xie, S. Ohno, A. Zevalkink, G.J. Miller, G.J. Snyder, S.M. Kauzlarich, Chem. Mater 26 .1393-1403. (2014)
- [32] N. Kazem, A. Hurtado, F. Sui, S. Ohno, A. Zevalkink, J.G. Snyder, S.M. Kauzlarich, Chem. Mater 27 .4413-4421. (2015)

- [33] J.H. Grebenkemper, Y. Hu, D. Barrett, P. Gogna, C.-K. Huang, S.K. Bux, S.M. Kauzlarich, *Chem. Mater* 27 .5791-5798. (2015)
- [34] P. Verdier, P. L'Haridon, M. Maunaye, Y. Laurent, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 .726-728. (1976)
- [35] G. Cordier, H. Schafer, M. Stelter, *Z. Für Naturforsch. B* 40 .5-8. (1985)
- [36] E.S. Toberer, A. Zevalkink, N. Crisosto, G.J. Snyder, *Adv. Funct. Mater* 20 .4375-4380. (2010)
- [37] Y.L. Yan, Y.X. Wang, G.B. Zhang, *Comput. Mater. Sci.* 85 .88-93. (2014)
- [38] U. Aydemir, A. Zevalkink, A. Ormeci, H. Wang, S. Ohno, S. Bux, G.J. Snyder, *Dalton Trans.* 44 .6767-6774. (2015)
- [39] S.-J. Kim, J.R. Ireland, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* 155 .55-61. (2000)
- [40] Y.L. Yan, Y.X. Wang, G.B. Zhang, *J. Mater. Chem.* 22 .20284-20287. (2012)
- [41] Z. Feng, Y. Wang, Y. Yan, G. Zhang, J. Yang, J. Zhang, C. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 .15156-15164 (2015)
- [42] A. Zevalkink, J. Swallow, G.J. Snyder, *Dalton Trans.* 42 .9713-9717. (2013)
- [43] A. Zevalkink, J. Swallow, S. Ohno, U. Aydemir, S. Bux, G.J. Snyder, *Dalton Trans.* 43. 15872-15878 (2014)
- [44] G. Cordier, G. Savelsberg, H. Schafer, *Z. Für Naturforsch. B* 37 .975-980. (1982)
- [45] G. Cordier, Schafer H., Stelter M., 42 .1268 -1272. (1987)
- [46] Q. Shi, Z. Feng Y. Yan, Y. Xu Wang, *Appl. Phys. Lett.* 104 .012104-012105. (2014)
- [47] Q. Shi, Z. Feng, Y. Yan and Y. X. Wang, *RSC Adv.* 5 .65133-65138. (2015)
- [48] A. Zevalkink, U. Aydemir, G.J. Snyder, in: C. Uher (Ed.), *Materials Aspect of Thermoelectricity*, CRC Press, pp. 385-404. (2016)
- [49] E. Brechtel, G. Cordier, H. Schafer, *Z. Elektrochem.* 32B .1229-1233. (1979)

- [50] S.-J. Kim, J. Salvador, D. Bilc, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* 123. 12704-12705. (2001)
- [51] S. Bobev, J.D. Thompson, J.L. Sarrao, M.M. Olmstead, H. Hope, S.M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* 43 .5044-5052. (2004)
- [52] S.K. Bux, A. Zevalkink, O. Janka, D. Uhl, S. Kauzlarich, J.G. Snyder, J.-P. Fleurial, *J. Mater. Chem. A* 2 .215-220. (2014)
- [53] Z. Wu, J. Li, X. Li, M. Zhu, K.-C. Wu, X.-T. Tao, B.-B. Huang, S.-Q. Xia, *Chem. Mater* 28. 6917-6924(2016)
- [54] X.-C. Liu, Z. Wu, S.-Q. Xia, X.-T. Tao, S. Bobev, *Inorg. Chem.* 54 .947-955. (2015)
- [55] O. Dickson Ojwang, B. Svilen. *Inorganics*, 6, 109. (2018)
- [56] E. S. Toberer, A. F. May, B. C. Melot, E. Flange-Larsen, G. J. Snyder, *Dalton Trans.*, 39, 1046–1054. (2010)
- [57] I. Grund, H.-U. Schuster, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 515, 151–158. (1984)
- [58] C. Zheng, R. Hoffmann, R. Nesper, H.G. Von Schnering, *J. Am. Chem. Soc.* 108 .1876-1884. (1986)
- [59] J.K. Burdett, G.J. Miller, *Chem. Mater* 2 .12-26. (1990)
- [60] X.-J. Wang, M.-B. Tang, H.-H. Chen, X.-X. Yang, J.-T. Zhao, U. Burkhardt, Y. Grin, *Appl. Phys. Lett.* 94 .092106-4. (2009),
- [61] H. Zhang, M. Baitinger, M.-B. Tang, Z.-Y. Man, H.-H. Chen, X.-X. Yang, Y. Liu, L. Chen, Y. Grin, J.-T. Zhao, *Dalton Trans.* 39 .1101-1104. (2010)
- [62] A. Zevalkink, W.G. Zeier, E. Cheng, J. Snyder, J.-P. Fleurial, S. Bux, *Chem. Mater* 26. 5710-5717. (2014)
- [63] J. Shuai, Y. Wang, Z. Liu, H.S. Kim, J. Mao, J. Sui, Z. Ren, *Nano Energy* 25 .136-144(2016)
- [64] G.S. Pomrehn, A. Zevalkink, W.G. Zeier, A. van de Walle, G.J. Snyder, *Angew. Chem.* 53 .3422-3426. (2014)



- [65] D. Tuomi, J. Electrochem. Soc. 131. 2101-2105. (1984)
- [66] H. Tamaki, H.K. Sato, T. Kanno, Adv. Mater 28 .10182-10187. (2016)
- [67] J. Shuai, J. Mao, S. Song, Q. Zhu, J. Sun, Y. Wang, R. He, J. Zhou, G. Chen, D.J. Singh, Z. Ren, Energy & Environ. Sci. 10 .799-807. (2017)
- [68] Y.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov, “*Semiconducting Lead Chalcogenides*”, Springer US, Boston, MA, (2013).
- [69] S.R. Brown, E.S. Toberer, T. Ikeda, C.A. Cox, F. Gascoin, S.M. Kauzlarich, G.J. Snyder, Chem. Mater 20 . 3412-3419. (2008)
- [70] E.S. Toberer, C.A. Cox, S.R. Brown, T. Ikeda, A.F. May, S.M. Kauzlarich, G.J. Snyder, Adv. Funct. Mater 18. 2795-2800. (2008)
- [71] E.S. Toberer, S.R. Brown, T. Ikeda, S.M. Kauzlarich, G. Jeffrey Snyder, Appl. Phys. Lett. 93. 062110-062114. (2008)
- [72] C.A. Cox, S.R. Brown, G.J. Snyder, S.M. Kauzlarich, J. Electr. Mater. 39. 1373-1375. (2010)
- [73] J.-A. Paik, E. Brandon, T. Caillat, R. Ewell, J.-P. Fleurial, Life Testing of Yb<sub>14</sub>MnSb<sub>11</sub> for High Performance Thermoelectric Couples, NM, (2011).
- [74] T. Yi, M.N. Abdusalyamova, F. Makhmudov, S.M. Kauzlarich, J. Mater. Chem. 22, 14378-7 (2012)
- [75] Y. Hu, S.K. Bux, J.H. Grebenkemper, S.M. Kauzlarich, J. Mater. Chem. C 3 . 10566-10573 (2015)
- [76] J.H. Grebenkemper, S. Klemenz, B. Albert, S.K. Bux, S.M. Kauzlarich, J. Solid State Chem. 242 . 55-61. (2016)
- [77] A. Zevalkink, E.S. Toberer, T. Bleith, E. Flage-Larsen, G.J. Snyder, J. Appl. Phys. 110. 013721-013726. (2011)
- [78] A. Zevalkink, J. Swallow, G.J. Snyder, J. Electr. Mater. 41 .813-818. (2012)
- [79] S.I. Johnson, A. Zevalkink, G.J. Snyder, J. Mater. Chem. A 1. 4244-4246. (2013)

- [80] S. Chanakian, A. Zevalkink, U. Aydemir, Z.M. Gibbs, G. Pomrehn, J.-P. Fleurial, S. Bux, G.J. Snyder, *J. Mater. Chem. a Mater. Energy Sustain.* 3. 10289-10295. (2015)
- [81] S. Chanakian, U. Aydemir, A. Zevalkink, Z.M. Gibbs, J.-P. Fleurial, S. Bux, G.J. Snyder, *J. Mater. Chem. C* 3. 10518-10524. (2015)
- [82] A. Zevalkink, E.S. Toberer, W.G. Zeier, E. Flage-Larsen, G.J. Snyder, *Energy & Environ. Sci.* 4. 510-518. (2011)
- [83] W.G. Zeier, A. Zevalkink, E. Schechtel, W. Tremel, G.J. Snyder, *J. Mater. Chem.* 22, 9826-5. (2012)
- [84] A. Zevalkink, G. Pomrehn, Y. Takagiwa, J. Swallow, G.J. Snyder, *ChemSusChem* 6. 2316-2321 (2013)
- [85] N. Kazem, J.V. Zaikina, S. Ohno, G.J. Snyder, S.M. Kauzlarich, *Chem. Mater* 27 . 7508-7519. (2015)
- [86] S. Ohno, U. Aydemir, M. Amsler, J.-H. Pohls, S. Chanakian, A. Zevalkink, M.A. White, S.K. Bux, C. Wolverton, G.J. Snyder, *Adv. Funct. Mater* 321, 1606361-10. (2017)
- [87] F. Gascoin, S. Ottensmann, D. Stark, S.M. Haïle, G.J. Snyder, *Adv. Funct. Mater* 15. 1860-1864 (2005)
- [88] X.-J. Wang, M.-B. Tang, J.-T. Zhao, H.-H. Chen, X.-X. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 90, 232107-4. (2007)
- [89] C. Yu, T.J. Zhu, S.N. Zhang, X.B. Zhao, J. He, Z. Su, T.M. Tritt, *J. Appl. Phys.* 104. 013705-013706. (2008)
- [90] H. Zhang, J.-T. Zhao, Y. Grin, X.-J. Wang, M.-B. Tang, Z.-Y. Man, H.-H. Chen, X.- X. Yang, *J. Chem. Phys.* 129 .164713-164716. (2008)
- [91] Q.-G. Cao, H. Zhang, M.-B. Tang, H.-H. Chen, X.-X. Yang, Y. Grin, J.-T. Zhao, *J. Appl. Phys.* 107 .053714-053716 (2010)
- [92] K. Guo, Q.-G. Cao, X.-J. Feng, M.-B. Tang, H.-H. Chen, X. Guo, L. Chen, Y. Grin, J.-T. Zhao, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011 .4043-4048. (2011)

- [93] A.F. May, M.A. McGuire, D.J. Singh, J. Ma, O. Delaire, A. Huq, W. Cai, H. Wang, *Phys. Rev. B* 85. 035202-035210. (2012)
- [94] A. Bhardwaj, A. Rajput, A.K. Shukla, J.J. Pulikkotil, A.K. Srivastava, A. Dhar, G. Gupta, S. Auluck, D.K. Misra, R.C. Budhani, *RSC Adv.* 3 .8504-8513 (2013)
- [95] A. Bhardwaj, D.K. Misra, *RSC Adv.* 4 .34552-34560 (2014)
- [96] J. Shuai, Y. Wang, H.S. Kim, Z. Liu, J. Sun, S. Chen, J. Sui, Z. Ren, *Acta Mater.* 93. 187-193. (2015)
- [97] Q. Cao, J. Zheng, K. Zhang, G. Ma, *J. Alloys Compd.* 680 .278-282. (2016)
- [98] J. Shuai, Z. Liu, H.S. Kim, Y. Wang, J. Mao, R. He, J. Sui, Z. Ren, *J. Mater. Chem. A* 4.4312-4320 (2016)
- [99] J. Shuai, H. Geng, Y. Lan, Z. Zhu, C. Wang, Z. Liu, J. Bao, C.-W. Chu, J. Sui, Z. Ren, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 113 .E4125-E4132. (2016)
- [100] L. Song, J. Zhang, B.B. Iversen, *J. Mater. Chem. a Mater. Energy Sustain.* 6. 08316. (2017).
- [101] J. Zhang, L. Song, S.H. Pedersen, H. Yin, Le Thanh Hung, B.B. Iversen, *Nat. Commun.* 8. 13901. (2016)

## Chapitre II

### Méthodes de calcul

---

II.1 Introduction.

II.2. Equation de Schrödinger.

II.3.L'approximation de Born-Oppenheimer.

II.4.L'approche de Hartree.

II.5.L'Approximation de Hartree-Fock.

II.6. Théorème de Hohenberg et Kohn.

II.7.L'approche de Kohn et Sham.

II.8. Les équations de Kohn et Sham.

II.9.Approximation de la Densité locale (LDA).

II.10. Approximation du gradient généralisé (GGA).

II.11. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).

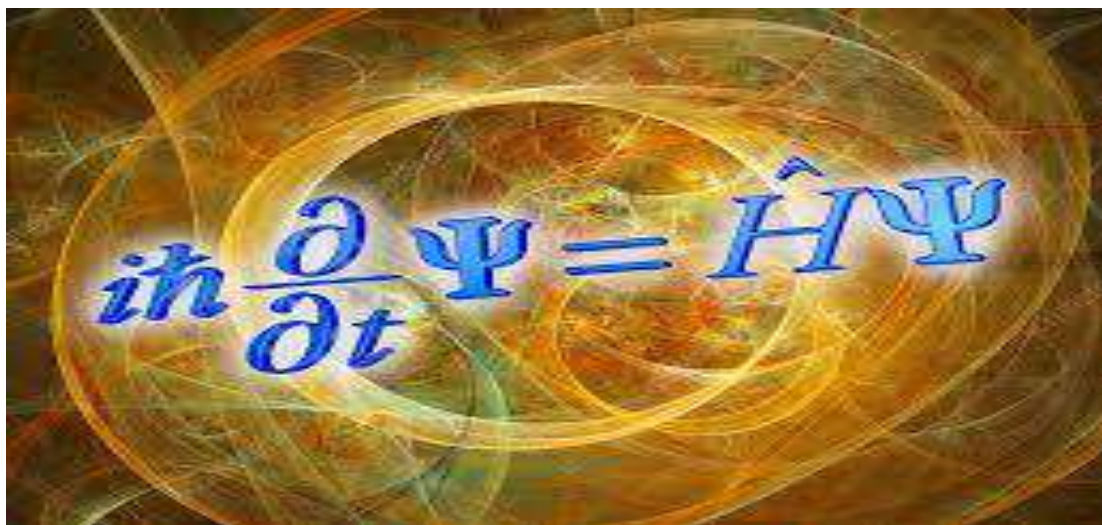
II.12.La méthode FP-LAPW.

II.13.Le code WIEN2k.

II.14. Conclusion.

Référence.

---



## II.1. Introduction

Les sciences des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Elles sont intimement liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. La connaissance des propriétés physiques des métaux, alliages et semi-conducteurs permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électroniques, vibrationnelles, thermiques et optiques dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes.

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925, appelée depuis équation de Schrödinger. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en fortes interactions, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. Et puis d'après l'expression employée par P.A.M. Dirac en 1929:

*«Les lois physiques fondamentales nécessaires à la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de la totalité de la chimie sont ainsi complètement connues, et la difficulté est seulement que l'application exacte de ces lois mène à des équations beaucoup trop complexes pour être résolues».* [1]

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater ; c'est le cas de la méthode de Hartree-Fock.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (**DFT** : *Density Functional Theory*) forme alors l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) autant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas [2] et Enrico Fermi [3] à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham [4,5] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base la densité électronique pour la

description du système. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

## II.2.L'équation de Schrödinger

Les propriétés physiques d'un matériau, dépendent du comportement de sa structure électronique constitué par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons, dont la connaissance des ces propriétés nécessite la détermination de son énergie interne. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés où la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique qui fournit le cadre idéal à cette étude dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs corps :

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

$\Psi$  : représente la fonction d'onde totale du système.

H : est l'opérateur hamiltonien exact du système.

Avec :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad \text{II-2}$$

$$(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee})\Psi = E\Psi \quad \text{II-3}$$

$T_n$ : l'énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2m_a} \sum_a \nabla_a^2 \quad \text{II-4}$$

$T_e$  : l'énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad \text{II-5}$$

$V_{nn}$  : l'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau :

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{a<b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} = Const. \quad \text{II-6}$$

$V_{ne}$  : l'énergie d'attraction électrons-noyaux :

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{ia} \frac{Z_a}{R_{ia}} \quad \text{II-7}$$

$V_{ee}$  : l'énergie potentielle de répulsion électron-électron :

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{II-8}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m_a} \sum_a \nabla_a^2 - \frac{1}{2m_a} \sum_a \nabla_a^2 + \sum_{a<b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \sum_{ia} \frac{Z_a}{R_{ia}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{II-9}$$

En général, L'équation (II-1) reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données, ce qui impose le recours à des approximations. Dans la suite du chapitre nous efforcerons de suivre le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle densité électronique (DFT).

### II.3.L'approximation de Born-Oppenheimer

Notre objectif est de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les énergies les plus basses, ce qui est équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnelle approprié. On constate que les seules différences notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Notant que la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps apparier impossible dès que le nombre de corps est supérieur ou égal à deux. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire. Sachant que la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile dite : **Approximation de Born-Oppenheimer**. C'est cette approximation qui réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction  $\Psi$ .

Les noyaux s'étendent sur une échelle de plusieurs ordres de grandeur plus petite que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent, il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [6] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux...

Suivant Born et Oppenheimer [7], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires.

Le problème passe donc d'un système de Ne+Nm particules en interaction à un système de Ne électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux.

L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc [6] :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II-10})$$

Cette approximation ne suffit cependant pas elle à seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [8] qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres.

#### II.4.L'approche de Hartree

Partant du constat qu'un atome avec un cortège électronique est un système complexe à étudier, et on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il faut alors chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique :  $H_1^1$ . Une des premières approches est celle de Hartree qui a considéré la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-11})$$

L'approche développée par Hartree [8,9] consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif  $V_{\text{Hartree}}$  agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons, défini par:

$$V_{\text{Hartree}} = \sum_j \int dr \psi_j^*(r) \psi_j(r) \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (\text{II-12})$$

L'approximation de Hartree [10] est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est surestimée.



- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de Hartree-Fock [11] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

### II.5.L'Approximation de Hartree-Fock

On a vu dans l'approximation de Hartree que le système électronique est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multi-électronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{II-13})$$

Ceci est parce que les électrons sont des Fermions (spin 1/2) et obéissent à une distribution de Fermi-Dirac.

Le problème de nombreuses particules est remplacé par le problème à un électron: l'électron se déplace dans un champ potentiel effectif. L'hamiltonien d'un système de N électrons en présence de K noyaux avec la charge Z est donné par l'équation :

$$H_{el} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{Z_n e^2}{|r_i - R_n|} \quad (\text{II-14})$$

Résoudre l'équation de Schrödinger avec ce Hamiltonien est très difficile. Considérons le cas de N électrons sans interaction. Nous allons chercher une approximation où chaque électron est traité séparément et l'effet de tous les autres électrons est inclus de façon moyenne.

Dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [12], on ne fait aucune approximation sur l'hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n fonctions d'onde mono électroniques  $\Psi_i$  pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli :

$$\Psi_{el}(r) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \Psi_n(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_n) & \cdots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II-15})$$

## II.6. Théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn, fait de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps.[4] L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe  $V_{ext}$  est donné par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II-16})$$

Hohenberg et Kohn affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels  $V_{ext}(r_i)$  et celui des densités minimisant l'équation (II-1), se basant sur les points suivants :

1°) Premièrement :

L'énergie totale de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant, est une fonctionnelle unique de la densité électronique.

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{nn}(\vec{R}) \\ &= F_{HK}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{nn}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (\text{II-17})$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{2\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[\rho] \quad (\text{II-18})$$

$G[\rho]$  est une fonctionnelle qui représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique  $F[\rho]$  et  $G[\rho]$  sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

2°) Deuxièmement:

Obtenir la densité  $n_0(r)$  minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien (II-1) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système, principe qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\vec{R}, \rho(\vec{r})) \quad (\text{II-19})$$

Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_s = T + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_s(r_i) \quad (\text{II-20})$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

$$[-\nabla^2 + V_s(r)]\psi_j(k, r) = E_j\psi_j(k, r) \quad (\text{II-21})$$

Où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{jk}^{occ} |\psi_j(k, r)|^2 \quad (\text{II-22})$$

### II.7.L'approche de Kohn et Sham

Cette approche proposée par Kohn et Sham (KS) [5] en 1965 a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. Elle remplace le système à particules interagissantes entre elles qui obéit à l'Hamiltonien, par un système moins complexe facilement résolu. En regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_S[n] + E_H[n] + E_{XC}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) \quad (\text{II-23})$$

$T_S$ : Est l'énergie cinétique d'un système de particules noyées dans un potentiel effectif du système réel.

$E_H$ : Est l'énergie de Hartree associée à l'auto interaction de la densité électronique.

$E_{XC}$  : Est l'énergie d'échange-corrélation.

$$T_S[n] = \langle \Psi_{NI} | \hat{T}_e | \Psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (\text{II-24})$$

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II-25})$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II-26})$$

A l'exception de  $T_S$  qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie  $E_{xc}[n]$ .

## II.8. Les équations de Kohn et Sham

On peut faire varier les fonctions d'onde afin de déduire l'équation variationnelle :

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \varphi_i^*(r)} + \left[ \frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (\text{II-27})$$

Ce qui nous donne la forme de Kohn et Sham pour l'équation de Schrödinger :

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i)\varphi_i(r) = 0 \quad (\text{II-28})$$

$\varepsilon_i$  Représentent les valeurs propres.

$\hat{H}_{KS}$  Représente l'Hamiltonien effectif.

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (\text{II-29})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (\text{II-30})$$

Les équations (II-28), (II-30) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant.

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [13,14] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transitions.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [14,15] mieux adaptées, aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type d'ondes planes augmentées (APW) [16] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [17,18] applicables à une plus grande variété de matériaux.

- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [19] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

## II.9.Approximation de la Densité locale (LDA)

La première approximation qui va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham est celle connue par LDA, (Local Density Approximation). C'est l'approximation sur laquelle reposent pratiquement toutes les approches actuellement employées, elle est assez radicale, et repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ .

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r))dr \quad (\text{II-31})$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique [20,21].

Ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme.

Le calcul de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille par la LDA est sous-estimé, mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont en jeu.

Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène, et ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}^{LDA}[\rho]$  n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace.

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.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [22], ainsi que ceux de Moruzzi et *al.* [23]. Il existe à présent

d'excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [24], Callaway et March [25], Dreizler et Provincia [26], Parr et Yang [27]).

### II.10. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale.

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [28] parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première).. :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla_{\rho(r)}] d^3r \quad (\text{II-32})$$

Ou encor :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla_{\rho_{\uparrow}}, \nabla_{\rho_{\downarrow}}) d^3r \quad (\text{II-33})$$

La logique voudrait que l'on utilise une meilleure description de l'énergie  $E_{xc}$ , ce qui a été réalisé par différents auteurs (J. P. Perdew et Smrcka [29], J. P. Perdew et al [30], J. P. Perdew et Wang [31], J. P. Perdew [32] et les références incluses).

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 désirée, elle aurait dû améliorer les résultats obtenus par la LDA.

### II.11. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Becke et Johnson [33] ont proposé une nouvelle version du potentiel d'échange, qui a été récemment publiée par Tran et Blaha [34]. Il s'agit du potentiel mBJ «*modified Becke Johnson Potentiel*» .Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson, ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combine au potentiel de corrélation de la LDA donne toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un

bon accord avec d'autres approches plus couteuses telles que les fonctionnels hybrides [35,36, 37] et la méthode GW [38-40].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [34] a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II-34})$$

Ou :

$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$  :Présente la densité des électrons.

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r)$  : Présente la densité de l'énergie cinétique.

$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left( 1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right)$  :Présente le potentiel de Becke-Roussel (BR) [44] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

Le terme  $x_\sigma$  dans cette équation 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 :

$$b_\sigma(r) = \left[ \frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-35})$$

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

Dans l'équation (II.34),  $c$  a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{\nabla\rho_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}$  [45] :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-36})$$

$\alpha$  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 unitaire.

L'équation (II.36) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA

$U_x^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho(r))^{\frac{1}{3}}$  (Quelle que soit la valeur de  $c$ ) pour une densité d'électrons constante. En plus, le potentiel BR  $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$  est pris égal au potentiel de Slater  $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ , qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [46] ( $U_{x,\sigma}^{BR}(r) \simeq U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ ). Il en résulte que le potentiel BR se réduit à 3/2 du potentiel  $U_x^{LDA}$ , et le second terme de l'équation (II.36) (sans  $(3c-2)$ ) se réduit en  $\frac{1}{2}U_x^{LDA}$  puisque

$$t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right) (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\rho_\sigma)^{\frac{5}{3}} \quad \text{Pour une densité constante.}$$

Pour  $c=1$ , le potentiel BJ original est reproduit. En variant  $c$  pour un matériau donné, il a été constaté [34] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à  $c$ . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps,  $c_{opt}$  (la valeur de  $c$  qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large,  $c_{opt}$  est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7).

En s'inspirant du principe des fonctionnels hybrides crantés (Screened Hybrid Functional, HSE) [42], Tran et Blaha [34] ont utilisé l'équation (II.42) pour ajuster la valeur de  $c$  par rapport à la valeur de  $c_{opt}$ . Donc, l'équation (II.42) est considérée comme étant une sorte de potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par  $c$ .

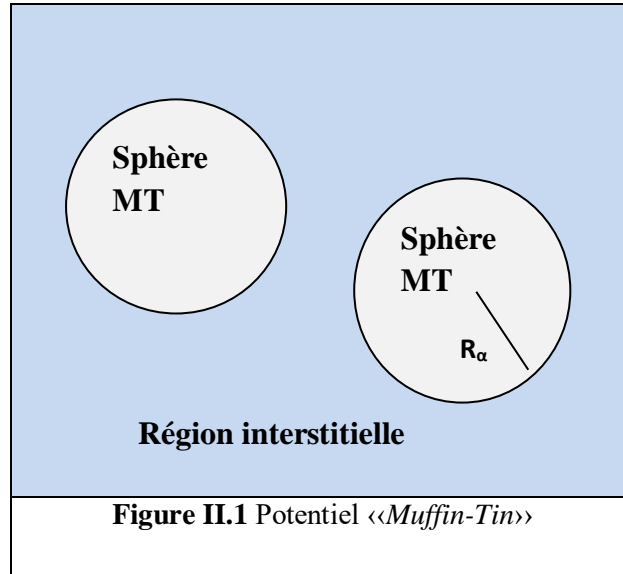
## II.12. La méthode FP-LAPW

### II.12.1. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (APW)

Les méthodes utilisant la DFT diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, à la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde et également par le traitement des états électroniques de cœur, et de valence. Ces états sont traités séparément, sachant que l'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées " Full Potential Linearized Augmented Plane Wave" (FP- LAPW) [44] ».



Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article, il a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale ce qui fait introduire l'approximation de *Muffin tin* dont le système se divise en deux régions [19]. (Figure II.1). La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées, la seconde décrit la région interstitielle restante.



Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\varnothing(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k})r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-37})$$

Où :  $\Omega$  est le volume de la cellule.

$C_G$  et  $A_{lm}$  sont des coefficients d'expansion.

$r$  est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère.

$\vec{k}$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ).

$\vec{G}$  est le vecteur de l'espace réciproque.

$U_l$  est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie  $E_l$  :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-38})$$

$V(r)$  représente le potentiel *Muffin-Tin* et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-38) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [36] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-39})$$

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

En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

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

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

### II.12.2.Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

Pour la résolution des équations de la DFT, il y a plusieurs méthodes de calculs de structures électroniques. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. En 1975, Andersen [45] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), où les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre  $E_l$ . Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW.

En effet si on a calculé  $u_l$  pour une certaine énergie  $E_i$  alors on peut faire un développement de Taylor [46] :

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) \frac{\partial u_l(r, E)}{\partial E} + \theta [(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad (\text{II-40})$$

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) + \dot{u}(E_i, r) + \theta [(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad (\text{II-41})$$

C'est une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie

Pour l'énergie  $E_0$  fixe, la substitution des deux premiers termes du développement et leur remplacement dans la (APW), donne définition à LAPW.

Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW, mais l'énergie  $E_1$  est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] y_{lm} & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G, \vec{k})r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-42})$$

Cette condition présente la définition finale de LAPW où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{u}_l$ , sont de la même nature que  $A_{lm}$ .

La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{u}_l(r)$  donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_1$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie.

Takeda et Kubler [47] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées.

Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [34] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

### II.12.3. La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_1$  [46].

C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur qui participent à la liaison mais avec une faible contribution à cause des hybridations électroniques. La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_1$  [36]

et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes

Pour traiter cette situation, on utilise un développement en orbitales locales (LO) qui sont ajoutées dans la base LAPW [53].

L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [47], Srnrccka [49], Petru [32] et Schanghnessy [50]. Récemment Singh [34] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm}^{LO}(r) = \begin{cases} [A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{2,l}) + C_{lm}^{LO} U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ 0 & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-43})$$

Où :  $C_{lm}^{LO}$  sont des coefficients possédant la même nature des coefficients  $A_{lm}^{LO}$  et  $B_{lm}^{LO}$ .

Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque l et m. Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin-tin* à laquelle se rapporte. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW et lui augmente la taille de la base LAPW.

Le problème de la méthode APW est la dépendance en énergie des fonctions de base. Cette dépendance est écartée dans la méthode LAPW+LO, mais au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande, ceci impose des limitations aux méthodes APW et LAPW+LO.

#### II.12.4. La base APW avec les orbitales locales (APW+lo)

La base APW+lo contient des deux types de fonctions d'ondes. Le premier étant les ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergie  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k})r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-44})$$

Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO. L'utilisation d'une base d'énergies fixées ne permet pas une bonne description des fonctions propres, on y ajoute alors un deuxième type de fonctions, appelé :

orbitales locales « lo », qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

### II.13. Le code WIEN2k

Pour avoir de bons résultats, nous avons utilisé le code de calcul *Wien2k* [44] dont la méthode FP-LAPW a implémenté un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [51]. Ce code a permis de traiter les systèmes supraconducteurs à hautes températures [52], les minéraux [53], les surfaces des métaux de transition [54], les oxydes non ferromagnétiques [55], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [56]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure II.2.

Pour la précision du calcul, il convient de déterminer une énergie  $\Delta E$  pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence, un paramètre essentiel est  $R_{MT} K_{max}$  qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de  $K$  qui déterminent la base d'ondes planes dans une sphère de rayon  $K_{max}$ , enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Grâce à *Wien2k*, il est possible d'avoir accès à diverses propriétés physiques, ainsi que de tracer différents spectres comme les densités d'états (DOS), la structure de bandes, . . . La procédure de calcul passe par trois étapes :

#### II.13.1 Initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

**NN** : est un sous-programme qui donne les distances entre plus proches voisins et qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande .et détermine les matrices de rotation locale.

**SYMMETRY** : permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** : il génère le nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin.

**DSTART** : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART, un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié.

### II.13.2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

**LAPW0** : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

**LAPW1** : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres trouvés par LAPW1 (solution de l'équation de Kohn –Sham).

**LCORE** : il calcule les états et les densités de cœur de la partie sphérique du potentiel total.

**MIXER** : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

### II.13.3. Détermination des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

**TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.

**SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

**OPTIC** : calcule les propriétés optiques.

**XSPEC** : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X

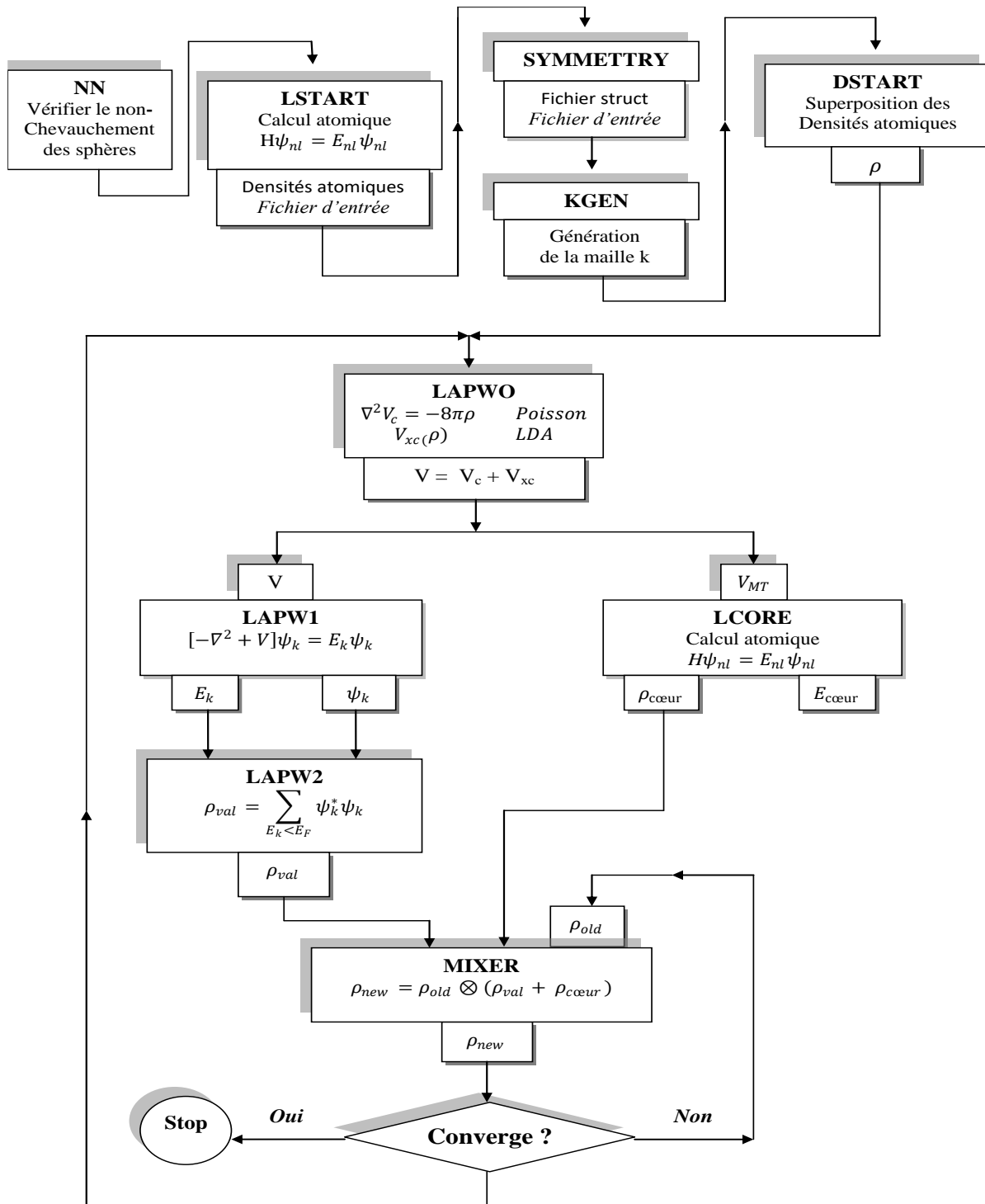


Figure. II.2. Organigramme du code Wien2k [44]

## II.14. Conclusion

Pour résoudre le problème des électrons multiples, nous avons vu que nous pouvons utiliser deux types d'approche, la première est la méthode de Hartree-Fock, la seconde est la théorie de la densité fonctionnelle DFT développée par Hohenberg et Khon. Cette méthode est très puissante et peut donner une nouvelle reformulation au problème des corps multiples basée sur la densité électronique. Pour cette raison, Khon et Sham ont proposé une nouvelle équation appelée équation de KS. Il s'agit d'une équation de Schrödinger avec le potentiel externe remplacé par le potentiel effectif qui dépend de la densité. Cette densité elle-même dépend de l'état de particule unique

L'équation KS nous permet de déduire tout le potentiel sauf le potentiel d'échange et de corrélation qui nécessite une approche pour le déterminer. Il existe deux choix pour traiter ce potentiel: le premier est l'approximation de densité locale LDA et le second est l'approximation du gradient généralisé GGA. Becke et Johnson ont proposé une nouvelle version, il s'agit du potentiel mBJ «*modified Becke Johnson Potential*». Tran et Blaha ont testé le potentiel proposé par Becke et Johnson, ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combine au potentiel de corrélation de la LDA donne toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses telles que les fonctionnels hybrides.

Nous avons vu que la méthode FP-LAPW est l'une des méthodes développées pour résoudre l'équation de KS. L'origine de cette méthode est la méthode APW développée par Slater, qui repose sur la séparation de l'espace et sur l'utilisation de fonctions de base pour différentes régions de l'espace qui sont modifiées par la méthode LAPW afin d'éviter le problème de non linéarité et la continuité dans la méthode APW. De plus, une autre méthode a été développée, qui combine les avantages de (APW) et de (LAPW + LO). L'ensemble de base dépendra de l'énergie et aura toujours la même taille que dans la méthode APW et le problème de description des fonctions propres dans la méthode APW est traité en ajoutant une nouvelle orbite locale (lo) Cette méthode s'appelle (APW + lo).

En fin, l'utilisation du code de calcul Wien2k, dont la méthode FP-LAPW a implémenté un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs, peut donner de bons résultats.



# Références

---

- [1] P.A.M. Dirac, proc. Roy. Soc. (Londres), 123, 714 (1929).
- [2] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc., 23:542, (1927).
- [3] E. Fermi. Z. Phys., 48: i 3, (1928).
- [4] P. Hohenberg and W.Kohn. Phys. Rev. B, 136:864, (1964).
- [5] W.Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [6] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457(1927).
- [7] M. Cardona, Phys. Stat. Solidi (b) 81, 9-47 (1963).
- [8] D.R. Hartree. “*The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field*”. Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89–110 (1928).
- [9] D. R. Hartree, *The Calculation of Atomic Structure*, John Wiley and Sons, New York, 86 (1957).
- [10] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [11] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62,795 (1930).
- [12] V. Fock: Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1), 126-148, (1930).
- [13] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [14] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [15] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [16] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [17] J. Korrynga, Physica 13, 392 (1947).
- [18] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [19] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).

- [20] S.J.Vosko, L.Wilk, M.Nusair. *Can. J. Phys.* 58, 1200–1211 (1980).
- [21] J.P. Perdew, Y.Wang. *Phys. Rev. B* 45, 13244–13249 (1992).
- [22] A. Zunger and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 15, 5049 (1977)
- [23] V.L. Moruzzi, J.F. Janak and A.R. Williams, «*calculated electronic properties of metals* », pergamon, New York (1978).
- [24] S. Lundqvist, and N.H. March, « *neoiy of the znhomogenous electron gas* », Plenum, New York, (1983).
- [25] J. Callaway and N.H. March, *Solid State Physics*, 38, 135 (1984).
- [26] R.M. Dreizler and J. Provincia, « *density functional methods in physics* », Plenum, New York, (1985).
- [27] R.G. Parr and W. Yang, « *Density functional theory of atoms and molecules* », Oxford University Press, New York, (1989).
- [28] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [29] J. P. Perdew and L. Srnrccka, *Czech. J. Phys. B* 35, 62 (1985).
- [30] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [31]. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [32]. J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, *Academie Verlag, Berlin*, 11(1991).
- [33] Becke A D and Johnson E R, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [34] Tran F and Blaha P, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [35] Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L, *J. Chem. Phys.* 123, 174101 (2005).
- [36] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, *J. Chem. Phys.* 124, 154709 (2006).

- [37] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, J. Chem. Phys. 125, 249901 (2006).
- [38] Aulbur W G, Stadele M, and Gorling A, Phys. Rev. B 62, 7121 (2000).
- [39] Faleev S V, Schilfgaard M V and Kotani T, phys. Rev. Lett. 93, 126406 (2004).
- [40] Shishkin M, Marsman M and Kresse G, Phys. Rev. Lett. 99, 246403 (2007).
- [41] Zahia AYAT., thèse de magister, université d’Ouargla (2006)
- [42] Krukau A V, Scuseria G E, Perdew J P and Savin A, J. Chem. Phys, 129, 124103 (2008)
- [43] Slater J C, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [44] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [45] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [46] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, (2004).
- [47] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [48] D.J. Singh Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [49] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [50] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671 (1987).
- [51] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, Vienna, (1993)
- [52] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev. B, 42, 2051 (1990).
- [53] B.Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, “*Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite*“, Am. Mineralogist, 81, 545 (1996).

[54] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1387 (1995).

[55] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1038 (1998).

[56] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.*, 75, 3545 (1995).

## Chapitre III

### Initiations sur la thermoélectricité

---

III.1. Introduction.

III.2. Aspects historiques.

III.3. Les effets thermoélectriques.

III.4. Principes de la conversion d'énergie par effet thermoélectrique.

III.5. Facteur de mérite adimensionnel  $ZT$ .

III.6. Applications.

III.7. Influence de la température sur les matériaux thermoélectriques.

III.8. Nouveaux matériaux thermoélectriques.

III.9. différentes tendances dans les matériaux thermoélectriques.

III.10. Conclusion.

Références.

---



### III.1. Introduction

Il est très utile de trouver de nouvelles sources d'énergie non polluantes, ce qui est devenue un enjeu majeur de nos sociétés, c'est l'objectif de la génération d'électricité à partir de la chaleur perdue par le biais de dispositifs de conversion thermoélectrique par l'effet Seebeck qu'on va voir par la suite, qui apparaît à ce jour comme un réservoir d'énergie propre.

Les dispositifs thermoélectriques peuvent convertir l'énergie directement entre la chaleur et l'électricité [1,2]. Contrairement à l'approche conventionnelle qui utilise différents types de moteurs, les générateurs thermoélectriques ont un avantage distinct en fonctionnant sans pièces mobiles car les porteurs de charge sont directement entraînés par le flux de chaleur à travers le matériau, fournissant ainsi un dispositif compact et silencieux pouvant fonctionner durant de très longues périodes sans entretien particulier et ne générant aucune vibration puisque le système ne comporte aucune partie mobile.

En outre, alors que les générateurs classiques produisent de la chaleur en tant que sous-produit de la combustion ou de la désintégration radioactive, les thermoélectriques respectent l'environnement en utilisant des sources de chaleur renouvelables provenant de la chaleur perdue de l'industrie ou de l'automobile [3].

### III.2. Aspects historiques [4,5]

En 1828, le physicien allemand Thomas Johann Seebeck a remarqué qu'une aiguille métallique est déviée quand elle est positionnée entre deux conducteurs de natures différentes liés par des jonctions à leurs extrémités et soumis à un gradient thermique, Il explique ce phénomène par l'apparition d'un champ magnétique, et croit ainsi fournir une explication à l'existence du champ magnétique terrestre. Quelques années plus tard, en 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit qu'une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de natures différentes soumis à un courant électrique. En 1838, Lenz explique ce phénomène, Il conclut que selon la direction du courant, la chaleur est absorbée ou générée au niveau de la jonction entre les deux conducteurs et en fit la démonstration en gelant de l'eau au niveau d'une jonction en bismuth puis en la faisant fondre en inversant la direction du courant. En 1851, le physicien anglais William Thomson montra qu'un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur

avec le milieu extérieur. Réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur.

Les deux dernières décennies ont vu une augmentation significative des activités académiques et des intérêts industriels dans les matériaux thermoélectriques. La croissance annuelle de la publication, est une échelle simple pour ce développement continu, qui est passée de 500 articles en 1996 à 2 800 articles en 2016 (d'après la base de données Web of Science [6]).

### III.3. Les effets thermoélectriques

#### III.3.1. Effet Seebeck

Soit 2 matériaux A et B de nature différente reliés entre eux par 2 jonctions de température  $T$ . Une des jonctions est portée à la température  $T_1$  tel que  $T_1 > T$ . Une différence de tension apparaît alors entre les jonctions froide et chaude. (Figure III.1).

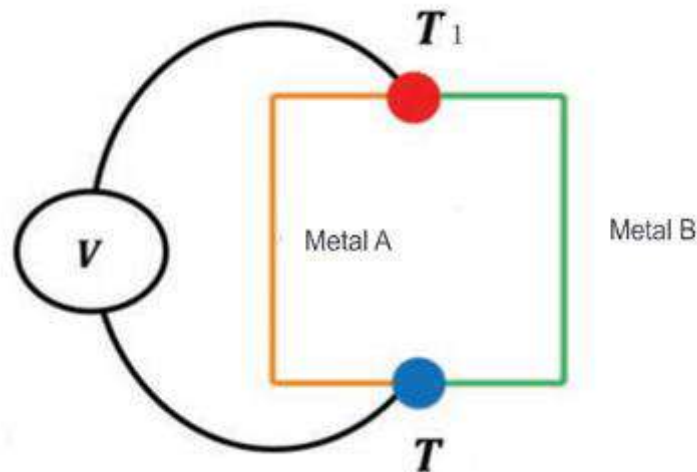
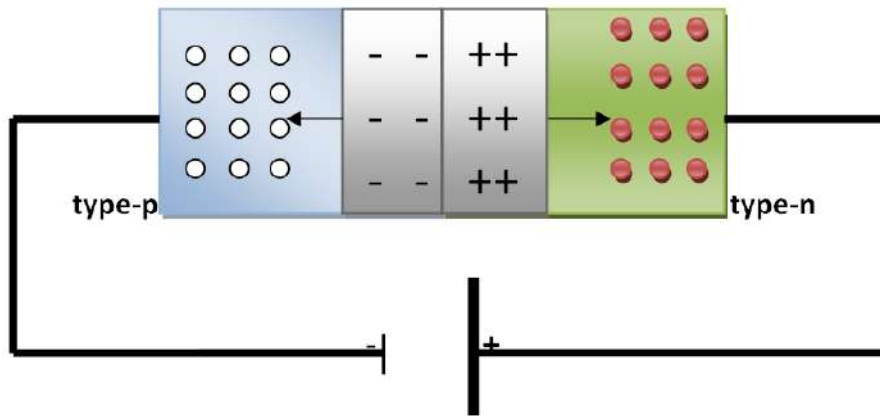


Figure III.1 Schéma explicatif de l'effet Seebeck. [7]

Considérons maintenant A et B comme des semi-conducteurs respectivement de type n et de type p. L'effet Seebeck s'explique par la diffusion de porteur de charge, (électrons) ou (trous) du côté chaud vers le côté froid. Pour un circuit ouvert les électrons se massent dans la partie froide du matériau de type n alors que les trous se massent dans la partie froide du matériau de type p. La partie froide du semi-conducteur n sera donc polarisée négativement et celle du semi-conducteur p positivement. (Figure III.2).



**Figure III.2** Diffusion de porteurs de charge par L'effet Seebeck.

Nous sommes donc en présence d'une différence de charges qui a pour effet de créer une différence de potentiel entre les 2 extrémités froides de ces matériaux.

$$S_{ab} = \frac{dV}{dT} \quad (\text{III-1})$$

Où : S est le coefficient Seebeck, aussi nommé « Pouvoir Thermoélectrique » s'exprime en  $V.K^{-1}$  (ou :  $\mu V.K^{-1}$ ).

Les coefficients Seebeck des deux matériaux sont reliés au coefficient Seebeck du couple selon :

$$S_{ab} = S_a - S_b \quad (\text{III-2})$$

L'application principale de l'effet Seebeck est la mesure de température. En effet pour 2 matériaux donnés la différence de tension ne dépend que de la différence de température. On peut donc déduire de la f.é.m mesurée l'écart de température entre les 2 jonctions.

### III.3.2. Effet Peltier

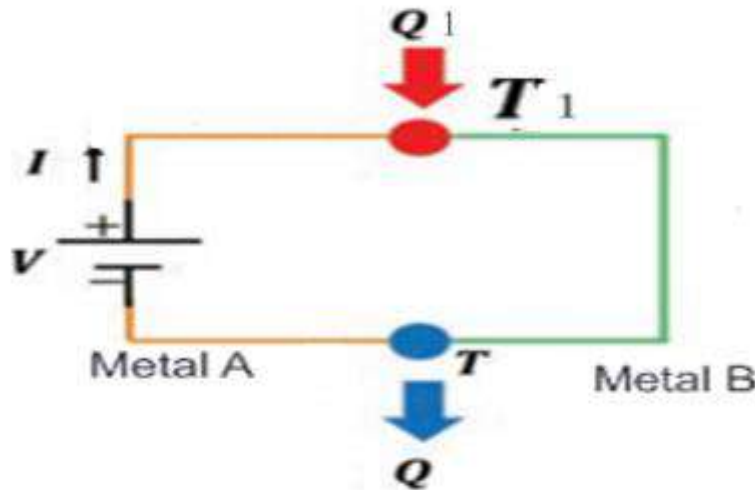
Dans le cas de l'effet Peltier, un courant électrique I est imposé de deux matériaux, ce qui entraîne une libération de chaleur Q à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre jonction (Figure III.3), selon :

$$\Pi_{ab} = \frac{Q}{I} \quad (\text{III-3})$$

Où :  $\Pi$  est le coefficient de Peltier.  $[J.A^{-1}]$



Considérons maintenant A et B comme des semi-conducteurs respectivement de type n et de type p. La jonction qui absorbe de la chaleur est alors celle dans laquelle le courant passe du matériau de type n (b) au matériau de type p (a) soit la jonction à la température  $T_1$ . Inversement celle qui la restitue est la jonction dans laquelle le courant passe du matériau de type p (a) au matériau de type n (b) soit la jonction à la température  $T$ . On a donc  $T > T_1$



**Figure III.3** Schéma explicatif de l'effet Peltier. [7]

Les applications les plus intéressantes de cet effet se trouvent dans le domaine de la réfrigération miniaturisée de faible puissance et en particulier dans l'aéronautique et l'électronique.

### III.3.3. Effet Thomson

Quand sont présents simultanément un gradient de température et un courant électrique, il y a génération ou absorption de chaleur dans chaque segment de matériau pris individuellement. Soit une absorption de la chaleur du milieu extérieur quand le courant circule dans le sens inverse de la différence de température, et un dégagement de chaleur quand le courant circule dans le sens de la différence de température. Réciproquement un courant électrique est généré si le matériau est soumis à un gradient de température et à un flux de chaleur. Le gradient de flux thermique au sein du matériau est alors donné par :

$$\frac{dQ}{dx} = I \frac{dT}{dx} \tau \quad (\text{III-4})$$

Où :  $x$  est la coordonnée spatiale et  $\tau$  est le coefficient Thomson du matériau.

Cet effet est différent des effets Peltier et Seebeck. Ce dernier existe pour un seul matériau et ne nécessite pas de jonction (Figure III.4).

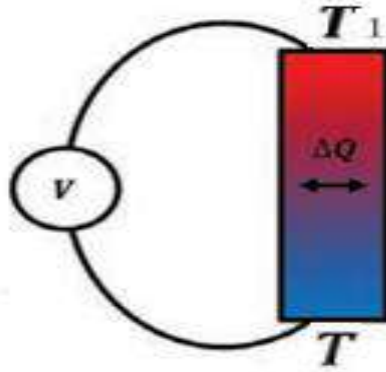


Figure III.4 Schéma explicatif de l'effet Thomson. [7]

### III.3.4. Équations fondamentales de la thermoélectricité :

Dans le milieu thermoélectrique, il est possible de relier chaque flux à une force au sens général (gradient de température, gradient de potentiel,...) dans ce même milieu. Appliquée à la thermoélectricité, et dans une approximation linéaire (on considère des forces de faible amplitude), les phénomènes décrits précédemment peuvent être réunis dans les deux équations fondamentales suivantes :

$$\begin{cases} \vec{E} = \rho \vec{j} + S \nabla T \\ \vec{q} = \pi \vec{j} - \kappa \nabla T \end{cases} \quad \text{(III-5)}$$

Où :  $E$  : Le champ électrique en l'absence de gradient thermique. [V/m]

$q$  : La puissance thermique. [W]

$\rho$  : La résistivité électrique. [ $\Omega \cdot m$ ]

$\kappa$  : La conductivité thermique. [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ]

$S$  : Coefficient de Seebeck. [V/K]

$\pi$  : Coefficient de Peltier. [ $j \cdot s^{-1} \cdot A^{-1}$ ]

$\vec{j}$  : Le flux de courant. [ $A \cdot m^{-2}$ ]

$\nabla T$  : Le gradient de température. [K]

A partir de ces équations, il devient possible de relier entre les trois coefficients thermoélectriques. Les relations de réciprocité d'Onsager [8] permettent d'aboutir à la relation entre les coefficients Seebeck et Peltier.

### III.3.5. Relation entre les coefficients Seebeck, Peltier et Thomson

En appliquant la loi de conservation de l'énergie qui permet d'aboutir à une relation supplémentaire impliquant le coefficient de Thomson, Kelvin a démontré que les trois coefficients Seebeck, Peltier et Thomson ne sont pas indépendants les uns et des autres, ils sont liés entre eux par les relations de Kelvin suivantes :

$$\Pi_{ab} = S_{ab}T \quad (\text{III-6})$$

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad (\text{III-7})$$

### III.4. Principes de la conversion d'énergie par effet thermoélectrique

Pour convertir l'énergie par effets thermoélectriques, on n'utilise pas un matériau unique mais des assemblages de matériaux que l'on appelle « modules thermoélectriques », c'est la base d'applications de réfrigération et de génération d'électricité, où le module est constitué de couples connectés électriquement. L'architecture la plus répandue et la plus avantageuse est basée sur un thermocouple comme élément principal (Figure III.5).

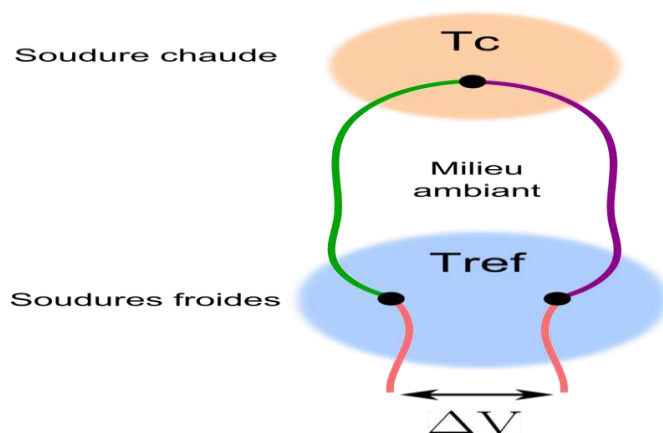


Figure III.5 Schéma d'un Thermocouple. [9]

Ce thermocouple associe un matériau semi-conducteur de type n avec un matériau semi-conducteur de type p, ces deux matériaux sont joints par un matériau conducteur dont le pouvoir thermoélectrique est supposé nul. Pour permettre l'optimisation du flux thermique qui

traverse le module et sa résistance électrique, les deux branches du couple sont connectées en série électriquement et en parallèle thermiquement. (Figure III.6).

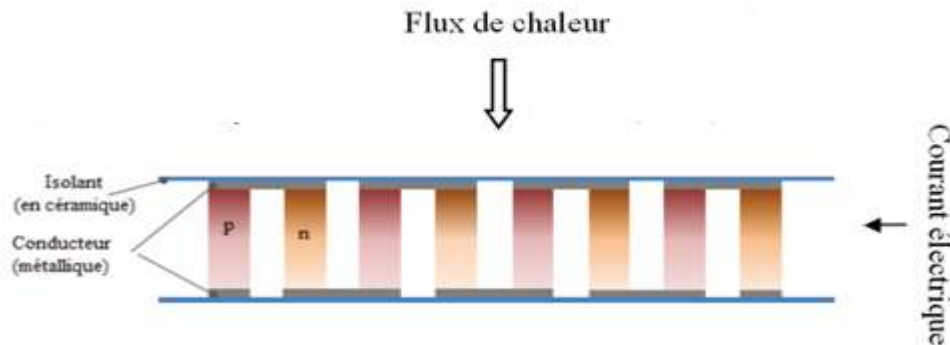


Figure III.6 Module thermoélectrique connecté en série électriquement et en parallèle thermiquement. [10]

### III.5. Facteur de mérite adimensionnel ZT

Il est possible d'associer un coefficient de performance ( $\phi$ ) au réfrigérateur thermoélectrique ainsi qu'un rendement ( $\eta$ ) au générateur thermoélectrique, le coefficient ( $\phi$ ) se définit par le rapport entre la chaleur absorbée du côté froid et la quantité de travail fourni par la source d'énergie, alors que le rendement ( $\eta$ ), toujours inférieur à l'unité, se définit par le rapport entre la puissance électrique fournie par le module et la quantité de chaleur fournie par la source chaude.

Le bilan d'énergie effectué sur chacun des deux systèmes permet, sous certaines hypothèses (absence de résistances de contact, non dépendance en température des propriétés de transport des matériaux) et en optimisant les propriétés géométriques de chacune des branches des thermocouples ainsi que le courant (pour le réfrigérateur) où la résistance de charge (pour le générateur), d'obtenir l'expression du coefficient  $\phi$  et du rendement  $\eta$  [11] :

$$\phi_{max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \cdot \frac{(1 + Z_{np} T_m)^{1/2} - \frac{T_c}{T_f}}{(1 + Z_{np} T_m)^{1/2} + 1} \quad (III-8)$$

$$\eta_{max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \cdot \frac{(1 + Z_{np} T_m)^{1/2} + 1}{(1 + Z_{np} T_m)^{1/2} - \frac{T_c}{T_f}} \quad (III-9)$$

Où :  $T_c$  : Température de la source chaude. [K]

$T_f$  : Température de la source froide. [K]

$T_m$  : La moyenne des deux températures précédentes. [K]

Le facteur  $Z_{np}$  qui apparaît dans les expressions (III-8) et (III-9) est appelé facteur de mérite du thermocouple et s'exprime de la manière suivante :

$$Z_{np} = \frac{(S_n - S_p)^2}{[\sqrt{\rho_p \kappa_p} + \sqrt{\rho_n \kappa_n}]^2} \quad (\text{III-10})$$

Où :

Les indices  $n$  et  $p$  représentent les propriétés des matériaux des branches  $n$  et  $p$ , respectivement. Le facteur  $Z_{np}$  s'exprime en  $K^{-1}$ .

$\rho$  et  $\kappa$  représentent la résistivité électrique et la conductivité thermique, respectivement.

Bien que la dérivation des équations (III-8) et (III-9) sont basés sur un modèle approximatif avec coefficient de Seebeck indépendant de la température, conductivité électrique et conductivité thermique, il n'a pas empêché que l'indicateur  $ZT$ , devient la boussole pour guider le progrès des matériaux thermoélectriques d'un domaine relativement petit dans un sujet vaste de recherche.

Le produit ( $Z_{np} \cdot T_m$ ) s'appel facteur de mérite adimensionnel du couple, il détermine la performance d'un dispositif thermoélectrique. Dans la pratique, il n'est pas nécessairement approprié d'utiliser ce facteur, qui dépend des propriétés des deux matériaux constituant le thermocouple, lorsqu'on n'étudie qu'une seule des deux branches du thermocouple. Pour cette raison, on a construit par analogie avec l'équation (III-7) un facteur de mérite thermoélectrique adimensionnel, valable pour un matériau unique, selon la relation suivante :

$$ZT = \frac{S^2}{\rho \kappa} T = \frac{P}{\kappa} T \quad (\text{III-11})$$

Où :  $P$  est appelé facteur de puissance et s'exprime en  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$ .

Le rendement de la thermogénération ( $\eta$ ) et le coefficient de performance en mode de réfrigération ( $\phi$ ) sont directement liés à la valeur de  $ZT$ .

Pour être rapidement éloigné du dilemme, nous décomposons l'équation de la définition  $ZT$  et la réécrivons dans  $ZT = (S^2 n) (\mu / \kappa) e T$  en appliquant la relation :  $\sigma = ne\mu$ , où  $e$ ,  $n$  et  $\mu$  sont la charge libre, la concentration en porteurs et la mobilité des porteurs, respectivement [12].

L'optimisation de matériau pour une utilisation dans la conversion d'énergie par effet thermoélectrique se fait de façon à maximiser le facteur de mérite. Un bon matériau thermoélectrique donc, est celui qui possède :

- i) Un coefficient Seebeck élevé dans le but de générer une différence de potentielle élevée.
- ii) Une faible résistivité électrique afin de minimiser les pertes de chaleur par effet Joule.
- iii) Une faible conductivité thermique en vue de maintenir un gradient de température suffisant entre les deux jonctions chaude et froide et de réduire la fuite de chaleur.

Une élévation de la conductivité thermique s'oppose à la création d'un gradient thermique. Il faut donc diminuer la conductivité thermique mais sans toucher à la conductivité électrique. La conductivité thermique ( $\kappa$ ) se compose principalement de 2 conductivités : la conductivité électronique ( $\kappa_{el}$ ) et celle du réseau ( $\kappa_R$ ) tel que :  $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_R$ .

Où :

$\kappa_{el}$  dépend des porteurs de charges il n'est donc pas judicieux de la réduire ce qui affecterait les propriétés électriques du matériau.

$\kappa_R$  dépend de la vibration du réseau et de la propagation des phonons, elle peut donc être modifiée.

La plus grande partie de la chaleur est transportée par les phonons acoustiques. La diminution de  $\kappa$  passe donc par la minimisation de la contribution de ces phonons à la conductivité thermique mais aussi par l'augmentation de la diffusion des phonons autres qu'acoustiques.

Auparavant, des stratégies et des concepts efficaces ont été proposés pour obtenir un meilleur ZT, c'est-à-dire nanostructuration [13-16], matériaux à conductivité thermique de réseau intrinsèquement faible [17,18], défauts ponctuels [19,20], dislocations [21,22], nanoprécipités [23,24], dopage de modulation [25,26], amélioration magnétique [27,28], ingénierie de bande [29,30], effet de filtrage d'énergie [31,32], etc. Les générateurs thermoélectriques sont généralement composés de pattes de type n et p, idéalement composées des mêmes matériaux, compte tenu des contraintes thermiques et du traitement des dispositifs [33,34].

Étant donné que le système de conversion d'énergie thermoélectrique pourrait être considéré comme un moteur thermique en utilisant les électrons comme des sources d'énergie, l'efficacité du générateur d'énergie thermoélectrique ou du réfrigérateur est principalement

déterminée par l'efficacité Carnot et la valeur de mérite thermoélectrique  $ZT$ . Rechercher une valeur élevée de  $ZT$  devient donc la cible principale de la communauté thermoélectrique.

### III.6. Applications

Le potentiel de la thermoélectricité est énorme. Il permet de créer du froid, du chaud, ou de l'électricité en exploitant les effets Peltier et Seebeck (Figure III.7). Dans le mode génération d'électricité, le couple n et p sont connectés à une charge extérieure et leurs extrémités sont mises en contact avec une source chaude et une source froide. Dans le cas de la réfrigération, un courant électrique imposé par une source extérieure entraîne le déplacement des porteurs de charges (électrons et trous) [35].

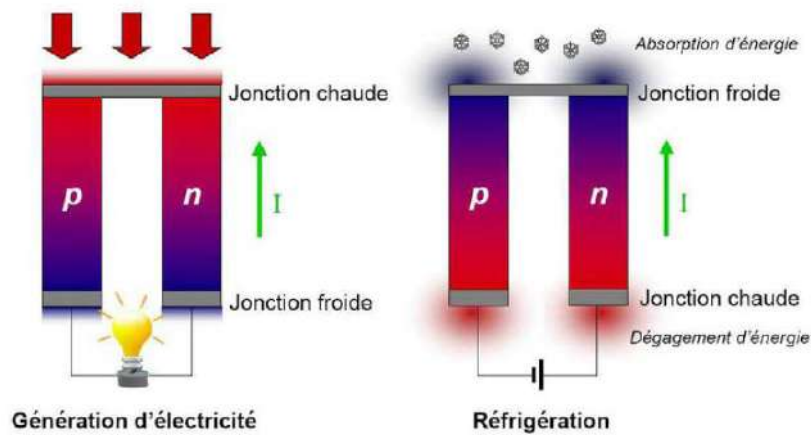


Figure III.7: génération d'électricité (effet Seebeck) et réfrigération (effet Peltier). [35]

#### III.6.1. Génération de courant

Les premières applications de la génération d'électricité c'est déroulé dans l'espace dont la source des générateurs était la chaleur des radio-isotopes : «*Radio-isotope Thermoelectric Generators* » ou RTG. Ce qui est utilisé par les sondes spatiales Galileo et Ulysse, pour l'alimentation électrique de leurs instruments. L'utilisation de la thermoélectricité pour convertir un flux de chaleur en courant électrique permet d'envisager de nombreuses applications prometteuses en matière économique et environnementale: par exemple, dans le secteur automobile, la conversion de la chaleur perdue en sortie de pots d'échappement permettrait de soulager partiellement l'alternateur et ainsi de réduire sensiblement la consommation de carburant. Cette application donne lieu, depuis plusieurs années, à de nombreuses recherches.

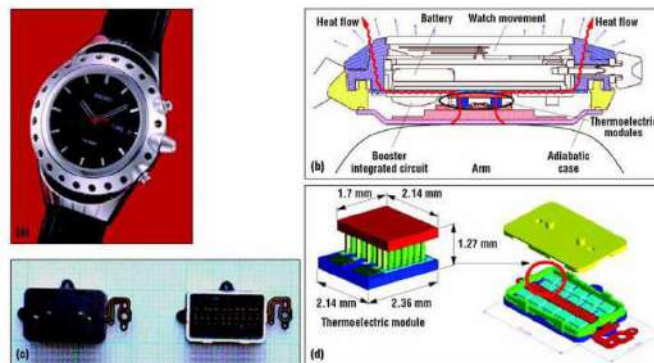
### III.6.2. Réfrigération

Il existe des systèmes de réfrigération portables utilisant des modules thermoélectriques où le principal avantage est l'absence de pièces mobiles qui garantit une plus grande fiabilité des dispositifs. De plus, l'absence de gaz nuisible contribue à la préservation de l'environnement.

Malheureusement, les systèmes de réfrigération ou de génération thermoélectrique présentant des rendements trop faibles, leurs coûts ne les rendent pas attractifs d'un point de vue commercial. Une recherche importante doit donc être envisagée afin de trouver des matériaux thermoélectriques performants capables de concurrencer les systèmes actuels.

Dans ce contexte, des exemples concrets d'applications de la thermoélectricité sont cités :

- Une entreprise japonaise travaille sur la fabrication d'une montre thermoélectrique fonctionnant à l'aide de la température ambiante et celle du corps[35]. Cette montre thermoélectrique de marque Citizen<sup>17</sup> est aussi commercialisée depuis 2001 (Figure III.8).



**Figure III.8** : Montre Thermique Seiko : (a) le produit ; (b) coupe transversale; (c) modules thermoélectriques ; (d) schéma d'un module thermoélectrique. [35]

- Les refroidisseurs exploitant l'effet Peltier peuvent trouver leurs applications dans le domaine de l'électronique pour refroidir par exemple les transistors de puissance ou les détecteurs optoélectroniques, ou dans le domaine de l'instrumentation pour ajuster la température des cellules détectrices infrarouge ou des lasers de télécommunication. Ils sont également utilisés dans les dispositifs portatifs, par exemple dans le secteur médical pour entretenir le refroidissement des enceintes servant au transport du plasma sanguin, ou pour des platines de microscopes, des glacières commerciales, etc. [35]



### III.7. Influence de la température sur les matériaux thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques des matériaux TE dépendent toujours des intervalles de température restreints. Voyons ici les différents matériaux en fonction de leurs plages d'utilisation :

#### III.7.1. Basses températures

Le matériau le plus utilisé dans la plage de température (100K – 200K) est l'alliage de bismuth et d'antimoine (Bi-Sb) qui n'admet pas de bon rendement pour le type p ce qui réduit énormément le rendement de conversion du convertisseur thermoélectrique. L'application d'un champ magnétique sert à doubler le facteur de mérite. Ce matériau est par conséquent le plus souvent utilisé en association avec un aimant permanent. [36]

#### III.7.2. Températures ambiantes

Dans la plage de température (< 300 K) on retrouve plus d'applications commerciales surtout dans la réfrigération. Le matériau convoité est le  $Bi_2Te_3$  (alliage de bismuth et de tellure). On obtient de bonnes performances quand il est allié au  $Sb_2Te_3$  (alliage d'antimoine et de tellure) de même structure cristalline. [37] Le facteur de mérite de ce couple est au voisinage de 1. [38] Ceci est dû à une faible conductivité thermique de l'ordre de  $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

#### III.7.3. Températures intermédiaires

Afin d'assurer la stabilité chimique de certains matériaux tels que les alliages à base de plomb et d'étain (PbSn)Te, de tellure et de sélénium TeSe qui sont les plus couramment utilisés, où il faut prendre des précautions dans les hautes températures, on se limite donc dans la plage des températures moyennes (400K – 750K). Le facteur de mérite est de l'ordre de l'unité pour les alliages de type n mais est bien inférieur pour ceux de type p. [39] Ces alliages sont appelés à être remplacés par les matériaux, aux performances plus élevées, de structure skutterudite.

#### III.7.4. Hautes températures

Pour fournir l'électricité aux sondes spatiales [40], et dans les hautes températures (>1000K), les alliages utilisés sont à base de silicium et de germanium (SiGe), où ils possèdent de bonnes caractéristiques thermoélectriques, malgré le coût de germanium qui limite ces applications en plus du facteur de mérite relativement aussi limité. L'amélioration

des matériaux existants et le développement d'autres, sont donc primaires pour avoir des applications économiquement rentables.

### III.8. Nouveaux matériaux thermoélectriques

Selon Slack [41], un bon matériau thermoélectrique doit avoir un comportement suivant le concept de PGEC (Phonon-Glass and Electron-Crystal), c'est à dire avoir la conductivité thermique d'un verre et la conductivité électrique d'un bon conducteur.

Pour atteindre ce comportement, les matériaux TE semi-conducteurs doivent : former des structures cristallines complexes, avoir des atomes faiblement liés au réseau, avoir un réseau formé d'éléments lourds et avoir des lacunes ou des fluctuations de masse considérables au sein du réseau [42-45]. Dans ce sens plusieurs familles de matériaux TE sont identifiées et étudiées :

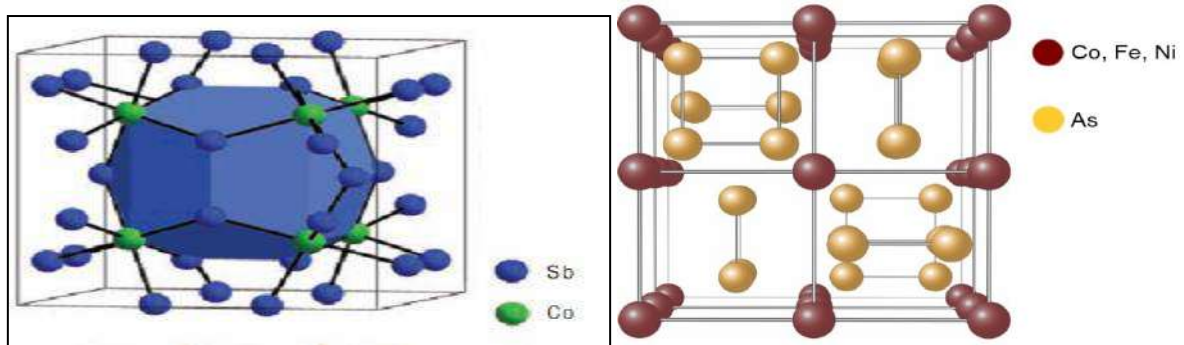
#### III.8.1. Matériaux cages : Skutterudites et Clathrates

Les matériaux cages, sont des matériaux dont la structure cristalline présente des vides, dans lesquelles il est possible d'introduire des atomes supplémentaires ou dans lesquels résident déjà des atomes.

**Les Skutterudites**, dont le nom tire son origine de la région de 'Skutterud' en Norvège, regroupent des composés binaires de la forme  $\text{MX}_3$  (avec M un métal de transition de la colonne du cobalt ou du nickel, et X un pnictogène P, As, Sb) sont une famille dérivée du minéral  $\text{CoAs}_3$  [45]. Cette famille permet d'atteindre des ZT supérieurs à 1 à des températures d'environ 500 °C. Par des substitutions adéquates permettant de conserver le caractère semi-conducteur/semi-métallique, les valeurs de ZT de ces matériaux peuvent être améliorées de manière significative [42].

Ces matières peuvent également se trouver sous la forme  $\text{MX}_6$  ou  $\text{M}_4\text{X}_{12}$  avec une structure cubique contenant deux lacunes par maille (Figure III.9). Cela offre la possibilité d'insérer d'autres espèces dans le réseau des Skutterudites, généralement des ions des terres rares. Ce processus de remplissage rend plus facile la possibilité de modifier les propriétés thermoélectriques de ces matériaux.

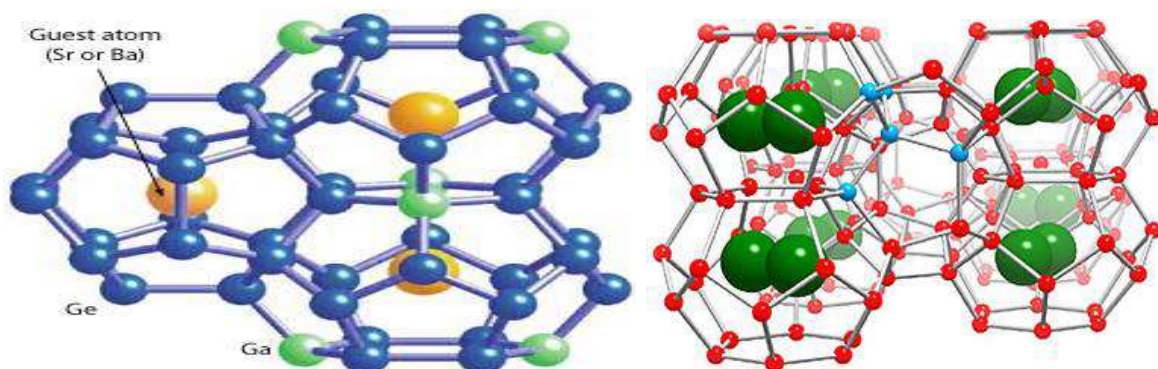
En plus de leur potentialité comme bons matériaux thermoélectriques, les Skutterudites ont permis aux scientifiques de développer une meilleure compréhension du processus de transport et des mécanismes de la diffusion des phonons.



**Figure III.9** Structure cristalline des Skutterudites [45]

**Les Clathrates** sont des composés qui ont une « structure cage » dérivées du composé binaire  $A_8X_{46}$ . Leurs réseaux d'atomes X sont en silicium, en Germanium ou en GaGe, ce qui leur confère la possibilité d'encapsuler des atomes lourds supplémentaires A (terres-rares ou des alcalino-terreux). [48] La structure cristalline de ces matériaux est caractérisée par de forts désordres massiques au niveau des positions des atomes, ce qui réduit notablement leur conductivité thermique et augmente par conséquent leur facteur de mérite ZT (Figure III.10). Les meilleurs facteurs de mérite obtenus avec ces matériaux approchent l'unité autour de 500 °C.

Les Clathrates présentent des comportements semi-conducteurs et des points de fusion très élevés, propriétés qui laissent assurer un bon comportement thermoélectrique.



**Figure III.10** Structure cristalline des Clathrates [48]

En 1994, Slack a supposé qu'un atome de liaison libre dans la cage cristalline des composés de Skutterudite réduirait de manière significative la conductivité thermique [44],

qui a été rapidement confirmé expérimentalement dans le type p  $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  et  $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  [45]. Ce succès a suscité un grand enthousiasme à la recherche de nouveaux Skutterudites remplis et de nouveaux composés contenant des cages cristallines. Dans ce sens, le composé clathrate de type I (par exemple,  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ) et le clathrate de type II (par exemple  $\text{Cs}_8\text{Na}_{16}\text{Si}_{136}$ ) ont été rapidement excavés [48], en partageant une cage cristalline similaire et une charge faiblement liée de composé Skutterudite. Puisque les composés de Skutterudite et de Clathrate présentent tous deux une structure cristalline complexe par rapport au PbTe classique, d'autres composés avec des structures complexes, même sans cage cristalline, ont également reçu des soins, tels que les chalcogénures complexes et la phase de Zintl [49].

### III.8.2. Matériaux à structure cristalline complexe, phases Zintl

Les phases Zintl sont des semi-conducteurs intrinsèques se situant à la limite entre les composés covalents, et les composés ioniques : ils sont constitués de complexes polyatomiques anioniques ou cationiques, entourés par un réseau de cations et/ou d'anions atomiques, un transfert de charge s'effectuant des éléments les plus électropositifs vers les éléments les plus électronégatifs de la structure.

Ils sont les matériaux les plus intéressants pour la thermoélectricité parmi les matériaux à structure cristalline complexe, citons comme exemple le  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  qui a donné un ZT proche de l'unité à environ 900 °C [50].

D'après le formalisme de Zintl-Klemm [51], il existe plusieurs familles de phases de Zintl comme les Clathrates, les matériaux de formule chimique  $\text{A}_{14}\text{MP}_{11}$  (ou A, M et P désignent respectivement un alcalino-terreux ou une terre rare, M un métal de transition et P un pnictogène), ce sont leurs structures cristallines complexes qui représentent leur meilleur atout : ce sont elles qui sont à l'origine de leur conductivité thermique si basse (<1 W/m.K au-dessus de 1000 K, 0,7 W/m.K pour le classique  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  [50] ou 0,6 W/m.K pour le plus récent  $\text{Sr}_3\text{GaSb}_3$  [52]). Il a été mis en évidence que le grand nombre d'atomes par maille de ces structures (respectivement 104 et 56 pour les deux derniers matériaux cités) devait être le principal responsable de cette mauvaise conductivité thermique [50, 53, 54].

### III.9. différentes tendances dans les matériaux thermoélectriques

#### III.9.1. Direction de nano

L'idée originale de devenir nano suggérée par le professeur Dresselhaus et son élève, Hicks, était d'utiliser l'effet de quantification de la taille pour ajuster la densité d'état électronique afin de renforcer le terme de  $S^2\sigma$  [55,56].

Dans la direction de nano, le super-réseau à deux dimensions a d'abord été utilisé pour examiner l'effet bénéfique du quantum [57,58]. Outre l'effet de confinement quantique, une conductivité thermique de réseau nettement réduite a été observée dans les structures de super-réseau par rapport à son module de compressibilité homologue [59]. Plus tard, les auteurs ont confirmé une valeur de ZT plus répétable autour de 1,7 à 700 K [60]). Le groupe de J. F. Li a confirmé indépendamment l'avantage des nano-inclusions dans le système AgPbSbTe avec un pic ZT de 1,5 à 700 K en utilisant une voie de métallurgie de puissance [61] (alliage mécanique, frittage et recuit par plasma à étincelles), et puis, diverses voies techniques ont été explorées pour former des nano-inclusions incluses dans les grains et / ou à la limite des grains. Pour éviter la répétition, les lecteurs sont encouragés à accéder aux excellents articles rédigés par Kanatzidis et ses co-auteurs [62,63].

Le procédé de fabrication associant le broyage à haute énergie et le frittage rapide du plasma par étincelage pour les matériaux nanocristallins thermoélectriques a commencé au Japon [64,65] et s'est rapidement propagé en Corée [66] et en Chine [67,68] au début des années 2000. Une percée dans cette voie de la métallurgie des poudres a eu lieu en 2008 lorsque le groupe de Z. F. R ont rapporté un pic ZT de 1,4 dans le type p  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [14] (30% plus élevé que le commerce) et 0,95 dans le type p SiGe [69] (50% plus élevé que l'enregistrement précédent dans l'alliage SiGe de type p).

En conséquence, un terme plus précis, c'est-à-dire nanocomposite, a été adapté pour décrire ces types de matériaux thermoélectriques fabriqués à partir du broyage à billes et de la voie rapide de frittage rapide [70]. Il convient de souligner que le groupe de X.B. Zhao a commencé à utiliser le terme "nanocomposite" pour décrire ses matériaux en vrac  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  fabriqués par la méthode hydrothermale combinée à un pressage à chaud [71]. Une des motivations consistait à reconstruire le canal de transport des électrons dans des matériaux thermoélectriques nanostructurés traditionnels avec des défauts répartis de façon aléatoire à travers des dopants de modulation, des inclusions de forme régulière, des inclusions distribuées, des bordures de grains texturés et des structures poreuses ordonnantes [72].

### III.9.2. Mater design à partir d'atomes

Les matériaux thermoélectriques classiques,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{PbTe}$ , sont caractérisés par les atomes lourds qui bénéficient de la faible capacité calorifique et donc de la faible conductivité thermique du réseau. Récemment, une étude théorique sur les matériaux thermoélectriques classiques IV-VI,  $\text{V}_2\text{-VI}_3$  et V a suggéré que les bornes résonnantes pourraient provoquer le ramollissement des phonons optiques, forte diffusion anharmonique et grand espace de phase pour les processus de diffusion à trois phonons [73]. Une structure orbitale a été utilisée pour concevoir la surface complexe de Fermi dans la famille Zintl  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  en minimisant l'énergie de division du champ cristallin des orbitales pour réaliser une dégénérescence orbitaire élevée [74].

### III.9.3. Changement de focalisation du pic local ZT

La mesure expérimentale de la valeur de ZT pour un matériau donné a été obtenue en mesurant indépendamment le coefficient de Seebeck, la conductivité thermique, la conductivité électrique et la température. L'optimisation principale d'un matériau thermoélectrique est généralement liée à la recherche de la valeur de ZT mesurée la plus élevée dans une température bidimensionnelle et de dopants (ou concentration en porteurs). Ce facteur de mérite optimisé,  $ZT_{\text{max}}$ , a été largement référencé comme paramètre de base dans de nombreux articles de synthèse [63,75,76]. En règle générale, les matériaux types avec un  $ZT_{\text{max}}$  d'enregistrement élevé présentaient une nouvelle physique ou un nouveau mécanisme, tels que la Skutterudite remplie [77], le  $\text{AgPbSbTe}$  [78], le nano  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [68]. Cependant, un problème survient lorsque nous essayons d'estimer l'efficacité théorique des matériaux donnés avec le ZT thermoélectrique mesuré, généralement dépendant de la température. Goldsmid a suggéré de bonne heure qu'un ZT moyen ne pourrait être utilisé que pour un cas approximatif [79]. Un calcul plus précis nécessite de résoudre numériquement l'équation unidimensionnelle du flux thermique sous le champ électrique et le gradient thermique [80].

### III.9.4. Au-delà de l'effet Seebeck

Outre l'effet Seebeck, il existe d'autres stratégies pour la conversion de l'énergie thermique en électricité. Dans cette section, plusieurs nouveaux efforts seront passés en revue pour l'application de récupération d'énergie à partir de la chaleur résiduelle de faible qualité.

Dans un proche avenir, on peut s'attendre à ce que les perspectives soient attrayantes même si la plupart d'entre elles sont en phase de démarrage. [34].

#### III.9.4.1. Effet pyroélectrique

L'effet pyroélectrique résulte de la réponse de polarisation spontanée avec les changements de température de l'environnement dans les matériaux diélectriques [81]. Le générateur pyroélectrique est considéré comme une nanotechnologie autoalimentée prometteuse pour la récupération d'énergie dans un environnement où la température varie en fonction du temps. Bien qu'elle affiche une densité de puissance de sortie inférieure à celle de la contrepartie thermoélectrique (environ  $1-2 \text{ W cm}^{-2}$ ) [82,83], elle reste prometteuse pour la disponibilité de dispositifs de stockage et de dispositifs électriques autonomes après avoir encore amélioré la densité de puissance.

#### III.9.4.2. Effet thermogalvanique

L'effet thermogalvanique, lié à la température, dépendant du potentiel des électrodes, peut convertir la chaleur en électricité en se chargeant à haute température et en se déchargeant à basse température [84]. La conception du processus de charge libre est réalisée en décalant le potentiel de l'électrode positive pour qu'il soit inférieur à celui de l'électrode négative lorsque la température change ( $T_1 / T_2$ ), ce qui indique que la tension à cellules pleines et l'énergie libre molaire partielle de Gibbs  $\Delta G$  dans le processus inverse à  $T_2$  deviennent négatifs pour induire un processus de décharge spontanée[85]. Par conséquent, le système sans charge est attrayant et prometteur pour l'application de la conversion de la chaleur résiduelle de faible qualité en électricité.

#### III.9.4.3. Générateur à vapeur d'eau

L'évaporation de l'eau, accompagnée de l'énergie thermique due à sa grande chaleur latente, est un phénomène omniprésent dans le monde naturel. Récemment, Xue et *al.* [85] ont démontré que l'évaporation de l'eau à la surface de matériaux en carbone nanostructurés peut générer de l'électricité avec une tension continue pouvant atteindre 1 V, ce qui est comparable à une pile AA standard. Gao et *al.* [86] ont rapporté un nanogénérateur polymère autonome alimenté par la vapeur d'eau chaude pour la récupération d'énergie.

Sous la condensation de la vapeur d'eau, les moments réduits du dipôle et du volume accru sont causés par la température élevée du générateur. Ainsi, la densité de polarisation réduite entraîne un courant dans le circuit externe pour équilibrer la densité de charge sur les

électrodes métalliques. Lorsque les gouttelettes d'eau s'évaporent dans le flux d'air, les moments dipolaires augmentent et le volume du polymère se contracte en raison de la baisse de température, ce qui peut augmenter la densité de polarisation des polymères, produisant ainsi un courant inversé dans le circuit externe. [80]



### III.10. Conclusion

Passant par un bref historique, dans ce chapitre, nous avons présenté des notions générales sur la thermoélectricité tel que les trois effets thermoélectriques et la relation entre eux ainsi que le principe de conversion et les différentes applications dans le domaine des matériaux thermoélectriques notamment la génération du courant électrique et la réfrigération. Nous avons aussi étudié l'influence de la température sur les matériaux thermoélectriques, et en fin les différentes tendances dans celles-ci.

Il en résulte que l'efficacité de conversion énergétique dépend de la qualité des matériaux définie par le facteur de mérite  $ZT$  auquel sont reliés le coefficient de Seebeck et les conductivités électrique et thermique. Ces trois propriétés interdépendantes varient toutes en fonction de la concentration des porteurs de charge.

L'optimisation d'un de ces paramètres est donc contrebalancée par la dégradation de l'autre. Cependant, de nombreuses méthodes ont été mises en place dans le but d'améliorer le  $ZT$ . En effet, de nombreux matériaux ont été explorés pour leurs propriétés thermoélectriques comme celles des phases Zintl qui font l'objet de notre présent travail.

# Références

---

- [1] F.J. DiSalvo, Science 285 703-706. (1999)
- [2] K. Vandaele, S.J. Watzman, B. Flebus, A. Prakash, Y. Zheng, S.R. Boona, J.P. Heremans, Mater. Today Phys. 1 39-49, (2017)
- [3] L.E. Bell, Science 321 1457-1461. (2008).
- [4] G.S.Nolas, J.Sharp and G.H.J., thermoelectric, basic principles and new materials developments, Springer (2001).
- [5] G.D. Mahan, B.C.Sales and J.Sharp, physics today, Vol.50, pp.42. (1997)
- [6] Web of Science Database. <http://apps.webofknowledge.com/>. (2017)
- [7] E. Kanimba, Z. Tian “*Thermoelectrics for Power Generation* “INTCH EDITION (2016)
- [8] L. Onsager, Reciprocal relations in irreversible processes. II. Physical Review, 38(12): p. 2265. (1931).
- [9] Jean-Carambole-Denis.fr.wikipedia.org
- [10] T.T. Xuan VO. Thèse de doctorat. Ecole doctorale. Paris Sud. « *Nanomatériaux pour applications thermoélectriques* ». (2015)
- [11] D.M. Rowe, Thermoelectrics handbook: macro to nano: CRC press. (2006)
- [12] W.S. Liu, X. Yan, G. Chen, Z.F. Ren, Recent advances in thermoelectric nanocomposites, Nano Energy 1 42-56. (2012)
- [13] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R.G. Yang, H. Lee, D.Z. Wang, Z.F. Ren, J.P. Fleurial, P. Gogna, Adv. Mater 19 1043-1053. (2007)
- [14] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, Science 320 634-638. (2008)
- [15] K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis, Science 303 818-821. (2004)
- [16] J.-F. Li, W.-S. Liu, L.-D. Zhao, M. Zhou, NPG Asia Mater 2 152-158. (2010)
- [17] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, Nature 508 373-377. (2014)
- [18] S.D. Kang, J.-H. Pohls, U. Aydemir, P. Qiu, C.C. Stoumpos, R. Hanus, M.A. White, X. Shi, L. Chen, M.G. Kanatzidis, G.J. Snyder, Mater. Today Phys. 1 7-13, (2017)
- [19] J. Yang, G.P. Meisner, L. Chen, Appl. Phys. Lett. 85 1140-1144. (2004)
- [20] R. He, H. Zhu, J. Sun, J. Mao, H. Reith, S. Chen, G. Schierning, K. Nielsch, Z. Ren, Mater. Today Phys. 1 24-30, (2017)

- [21] S.I. Kim, K.H. Lee, H.A. Mun, H.S. Kim, S.W. Hwang, J.W. Roh, D.J. Yang, W.H. Shin, X.S. Li, Y.H. Lee, G.J. Snyder, S.W. Kim, *Science* 348 109-114. (2015)
- [22] Z. Chen, W. Li, S. Lin, J. Shen, Y. Chang, R. Hanus, B. Ge, G.J. Snyder, Y. Pei, *Nat. Commun.* 8 13828. (2017)
- [23] L.-D. Zhao, J. He, C.-I. Wu, T.P. Hogan, X. Zhou, C. Uher, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* 134 7902-7912. (2012)
- [24] J. Li, Q. Tan, J.-F. Li, D.-W. Liu, F. Li, Z.-Y. Li, M. Zou, K. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 23 4317-4323. (2013)
- [25] M. Zebarjadi, G. Joshi, G. Zhu, B. Yu, A. Minnich, Y. Lan, X. Wang, M. Dresselhaus, Z. Ren, G. Chen, *Nano Lett.* 11 2225-2230. (2011)
- [26] B. Yu, M. Zebarjadi, H. Wang, K. Lukas, H. Wang, D. Wang, C. Opeil, M. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Nano Lett.* 12 2077-2082. (2012)
- [27] R. Ang, A.U. Khan, N. Tsujii, K. Takai, R. Nakamura, T. Mori, *Angew. Chem.* 127 13101-13105. (2015)
- [28] F. Ahmed, N. Tsujii, T. Mori, *J. Mater. Chem. a Mater. Energy Sustain.* 5 7545-7554. (2017)
- [29] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, G.J. Snyder, *Nature* 473 66-69. (2011)
- [30] C. Fu, T. Zhu, Y. Liu, H. Xie, X. Zhao, *Energy & Environ. Sci.* 8 216-220. (2014)
- [31] D. Vashaee, A. Shakouri, *Phys. Rev. Lett.* 92 106103-106104. (2004)
- [32] J. Mao, Y. Wang, H.S. Kim, Z. Liu, U. Saparamadu, F. Tian, K. Dahal, J. Sun, S. Chen, W. Liu, Z. Ren, *Nano Energy* 17 279-289. (2015)
- [33] W. Liu, Q. Jie, H.S. Kim, Z. Ren, *Acta Mater.* 87 357-376. (2015)
- [34] W. Liu, J. Hu, S. Zhang, M. Deng, Y. Liu, *Mater. Today Phys.* 1 50-60, (2017)
- [35] D.E.Si Mohammed, T. Seddik, M. Batouche, O. Merabiha, A. Zanoun, *Journal of Applied Physics* 123, 095106 (2018).
- [36] W.M.Yim and A. Amith, *Solid-State Electron.* , Vol. 15, N°.10, pp.1141. (1972)
- [37] O. Yamashita and S. Tomiyoshi, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 42, pp. 492 (2003)
- [38] H.Goldsmid, *thermoelectric refrigeration*, (1964)
- [39] Z. H. Dughaish, *Physica B*, Vol. 322, pp. 205 (2002)
- [40] B. Abeles, D. S. Beers, G. D Cody, *Physical Review*, Vol. 125, pp. 44. (1962)

- [41] G.Slack, CRC Handbook of Thermoelectrics (éd. Rowe, D.) isbn : 9780849301469 (CRC Press, 1995)
- [42] C.GODART, Matériaux à effets thermoélectriques. Techniques de l'ingénieur Matériaux actifs et intelligents (2016)
- [43] J.-P. Maurice Gerl, Issi. Physique des Matériaux, 701 (1997)
- [44] D. G.Cahill, , S. K. Watson, & R. O. Pohl, Phys. Rev. B 46, 6131–6140 (10 sept. 1992)
- [45] D.Bérardan, Etude de Skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type RM<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d0 électricité Thèse (Université Paris XII Val de Marne, juillet 2004)
- [46] G.A. Slack, V.G. Tsoukala, Some properties of semiconducting IrSb<sub>3</sub>, J. Appl. Phys. 76 1665-1671. (1994)
- [47] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. William, Filled skutterudite antimony: a new class of thermoelectric materials, Science 272 1325-1328. (1996)
- [48] G.S. Nolas, J.L. Cohn, G.A. Slack, S.B. Schujman, Semiconducting Ge Clathrates: promising candidates for thermoelectric applications, Appl. Phys. Lett. 73 178-180. (1998)
- [49] M.G. Kanatzidis, New Bulk materials for thermoelectric application: synthetic strategy based on phase homology, in: M.G. Kanatzidis, S.D. Mahanti, T.P. Hogan (Eds.), Book “Chemistry, Physics, and Materials Science of Thermoelectric Materials beyond Bismuth Telluride”, Springer Science, New York, (2003).
- [50] G. J. Snyder, & E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials. Nature Materials 7, 105–114 (fév. 2008)
- [51] S.M. Kauzlarich, S.R. Brown, and G. Jeffrey Snyder, Zintl phases for thermoelectric devices. Dalton Transactions, 0(21): p. 2099-2107. (2007).
- [52] A.Zevalkink, et al., Thermoelectric properties of Sr<sub>3</sub>GaSb<sub>3</sub> - a chain-forming Zintl compound. Energy & Environmental Science, 5(10): p. 9121-9128. (2012).
- [53] E.S.Toberer, A.F. May, and G.J. Snyder, Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials. Chemistry of Materials,. 22(3): p. 624-634. (2009)
- [54] E.S.Toberer, A. Zevalkink, and G.J. Snyder, Journal of Materials Chemistry, 21(40): p. 15843-15852. (2011)
- [55] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 47 12727-12731. (1993)
- [56] J.P. Heremans, M.S. Dresselhaus, L.E. Bell, D.T. Morelli, When thermoelectrics reached the nanoscale, Nat. Nanotechnol. 8 .471-473. (2013)

- [57] L.D. Hicks, T.C. Harman, X. Sun, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 53 10493-10496. (1996)
- [58] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature* 413. 597-602. (2001)
- [59] S.M. Lee, D.G. Cahill, R. Venkatasubramanian, *Appl. Phys. Lett.* 70 .2957-2959. (1997)
- [60] H. Lin, S.E. Bozin, S.J.L. Billinge, E. Quarez, M.G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* 72 .174113-174117. (2005)
- [61] M. Zhou, J.F. Li, T. Kita, Nanostructured AgPbmSbTemp<sub>2</sub> system bulk materials with enhanced thermoelectric performance, *J. Am. Chem. Soc.* 130. 4527-4532. (2008)
- [62] M.G. Kanatzidis, Nanostructured thermoelectrics: the new paradigm? *Chem. Mater.* 22. 648-659. (2010)
- [63] J.Q. He, M.G. Kanatzidis, V.P. Dravid, , *Mater. Today* 16. 166-167. (2013)
- [64] T. Tokiaï, T. Uesugi, Y. Etoh, S. Tamura, Y. Yoneyama, K. Koumoto, Thermoelectric properties of p-type Bismuth telluride materials fabricated by plasma sintering metal powders mixture, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 104 .837-843. (1996)
- [65] A. Sugiyama, K. Kobayashi, K. Ozaki, T. Nishio, A. Matsumoto, Preparation of functionally graded Mg<sub>2</sub>Si-FeSi<sub>2</sub> thermoelectric material by mechanical alloying-pulsed current sintering process, *J. Jap. Inst. Met.* 62 .1082-1087. (1998)
- [66] H.T. Kim, K.Y. Sun, C.H. Lee, Preparation of b-FeSi<sub>2</sub> thermoelectric materials by MA/SPS process-formation of b-FeSi<sub>2</sub> phase, *Kor. J. Mater. Res.* 12. 176-181. (2002)
- [67] K.G. Liu, J.X. Zhang, Q.M. Lu, L. Zhang, M.L. Zhou, Preparation of nanocrystalline CoSb<sub>3</sub> bulk thermoelectric material by MA-SPS, *Rare Met. Mater. Eng.* 33 .329-332. (2004)
- [68] J.F. Li, J. Liu, Effect of nano-SiC dispersion on thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>T<sup>-3</sup> polycrystals, *Phys. Status Solidi A* 203 .3768-3773. (2006)
- [69] G. Joshi, H. Lee, Y.C. Lan, X.W. Wang, G.H. Zhu, D.Z. Wang, R.W. Gould, D.C. Cuff, M.Y. Tang, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z.F. Ren, Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys, *Nano Lett.* 8 .4670-4674. (2008)
- [70] M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z.F. Ren, G. Dresselhaus, A. Henry, J.P. Fleurial, New composite thermoelectric materials for energy harvesting applications, *JOM* 61, 86-70. (2009)
- [71] H.L. Ni, X.B. Zhao, T.J. Zhu, X.H. Ji, J.P. Tu, Synthesis and thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>T<sup>-3</sup> based nanocomposite, *J. Alloys Compd.* 397 .317-321. (2005)
- [72] W.S. Liu, X. Yan, G. Chen, Z.F. Ren, Recent advances in thermoelectric nanocomposites, *Nano Energy* 1 .42-56. (2012)

- [73] S.Y. Lee, K. Esfarjani, T.F. Luo, J.W. Zhou, Z.T. Tian, G. Chen, Resonant bonding leads to low lattice thermal conductivity, *Nat. Comm.* 5 .3525-3532. (2014)
- [74] J.W. Zhang, L.R. Song, G.K.H. Madsen, K.F.F. Fischer, W.Q. Zhang, X. Shi, B.B. Iversen, Designing high-performance layered thermoelectric materials through orbital engineering, *Nat. Commun.* 7 .10892-10898. (2016)
- [75] T.J. Zhu, Y.T. Liu, C.G. Fu, J.P. Heremans, J.G. Snyder, X.B. Zhao, Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials, *Adv. Mater.* 10 .1605884-1605909 (2017)
- [76] M.G. Kanatzidis, Nanostructured thermoelectrics: the new paradigm? *Chem. Mater.* 22 .648-659. (2010)
- [77] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. William, Filled skutterudite antimony: a new class of thermoelectric materials, *Science* 272 .1325-1328. (1996)
- [78] K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychoniadis, M.G. Kanatzidis, Cubic  $\text{AgPb}_m\text{Sb}_2\text{Pm}$ : bulk thermoelectric materials with high figure of merit, *Science* 303 .818-821. (2004)
- [79] D.W. Rowe, *CRC Hand Book of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, (1995).
- [80] S.W. Angrist, *Direct Energy Conversion*, Allyn and Bacon, Boston, (1976).
- [81] Y. Yang, W.X. Guo, K.C. Pradel, G. Zhu, Y.S. Zhou, Y. Zhang, Y.F. Hu, L. Lin, Z.L. Wang, Pyroelectric nano generators for harvesting thermoelectric energy, *Nano Lett.* 12 .2833-2838 (2012)
- [82] X.K. Hu, P. Jood, M. Ohta, M. Kunii, K. Nagase, H. Nishiata, M.G. Kanatzidis, A. Yamamoto, Power generation from nanostructured PbTe-based thermoelectrics: comprehensive development from materials to modules, *Energy Environ. Sci.* 9 .517-529. (2016)
- [83] Q.H. Zhang, J.C. Liao, Y.S. Tang, M. Gu, C. Ming, P.F. Qiu, S.Q. Bai, X. Shi, C. Uher, L.D. Chen, Realizing a thermoelectric conversion efficiency of 12% in bismuth telluride/skutterudite segmented modules through full-parameter optimization and energy-loss minimized integration, *Energy Environ. Sci.* 10 .956-963. (2017)
- [84] S.W. Lee, Y. Yang, H.W. Lee, H. Ghasemi, D. Kraemer, G. Chen, Y. Cui, An electrochemical system for efficiently harvesting low-grade heat energy, *Nat. Commun.* 5. 3942-3948. (2014)

- [85] G.B. Xue, Y. Xu, T.P. Ding, J. Li, J. Yin, W.W. Fei, Y.Z. Cao, J. Yu, L.Y. Yuan, L. Gong, J. Chen, S.Z. Deng, J. Zhou, W.L. Guo, Water-evaporation-induced electricity with nanostructured carbon materials, *Nat. Nanotechnol.* 12 .317-321. (2017)
- [86] F.X. Gao, W.W. Li, X.Q. Wang, X.D. Fang, M.M. Ma, A self-sustaining pyroelectric nanogenerator driven by water vapor, *Nano Energy* 22.19-26. (2016)

# Chapitre IV

## Résultats et Discussions

---

IV.1. Introduction.

IV.2. Détail du calcul.

IV.3. Caractéristiques cristallographiques.

IV.4. Propriétés structurelles.

IV.5. Propriétés électroniques.

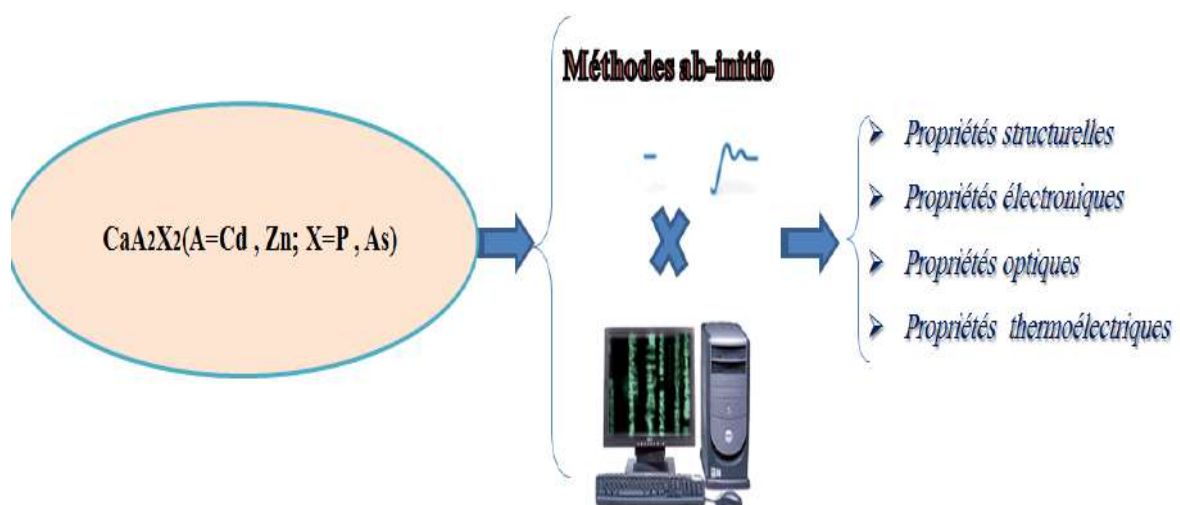
IV.6. Propriétés optiques.

IV.7. Propriétés thermoélectriques.

IV.8. Conclusion.

Références.

---





## IV.1. Introduction

Les méthodes théoriques sont devenues actuellement l'un des domaines de recherche les plus actives en physique de la matière. Il s'agit d'utiliser les méthodes *ab initio* pour donner une interprétation de spectres expérimentaux et de prédire les propriétés optoélectroniques, mécaniques, thermoélectriques, etc... des nouveaux matériaux.

Les matériaux thermoélectriques ont suscité un intérêt considérable en raison de leur potentielle application dans la récupération de chaleur résiduelle des procédés industriels, des automobiles et des sources des énergies renouvelables. Parmi les différents matériaux candidats, les phases Zintl ont récemment acquis un intérêt significatif pour une utilisation potentielle dans la production d'énergie thermoélectrique, vu leur facteur de mérite thermoélectrique (ZT) élevé.

De nombreux composés de ce type ont été déjà synthétisés et caractérisés, comportant de nouveaux types de structure, avec une variété de propriétés physiques intéressantes. Par exemple, une seule famille de phases Zintl, la série  $A_{14}BX_{11}$  (14-1-11; A = Ca, Sr, Ba, Yb ou Eu; B= Zn, Cd, Mn; X =P, As, Sb ou Bi), offre un large éventail de propriétés, telles que les propriétés optiques non linéaires [1], supraconductivité [2], grosse magnétorésistance [3], et, dans les dernières années, la thermoélectricité [4].

Parmi ces composés, nous nous sommes concentrés sur le  $CaA_2X_2$  (A=Zn, Cd ; X=P, As), dont l'objectif principal dans le travail actuel est d'étudier les propriétés physiques de ces composés. Dans ce chapitre, nous présentons une étude théorique des structures et des propriétés électroniques telles que la densité d'état (DOS), et la structure de bande. De plus, les propriétés optiques et en fin les propriétés thermoélectriques ont été étudiées.

## IV.2. Détail de calcul

Pour calculer les propriétés structurelles et optoélectroniques des composés  $CaA_2X_2$  (A=Zn, Cd ; X=P, As), nous avons utilisé la méthode des ondes plane augmentée à potentiel total plus des orbitales locales (FP-APW + lo) [5] implémentée dans le code Wien2K [6]. Pour le potentiel d'échange et corrélation nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée de Wu et Cohen (WC-GGA) [7]. D'autre part, pour mieux estimer les propriétés optoélectroniques, la modification récente du potentiel d'échange de Becke et Johnson (mBJ) par Tran et Blaha [8] TB-mBJ est employée. Le fonctionnel TB-mBJ permet une bonne

description de structure de bande pour les isolants et les semi-conducteurs et donne une bande interdite en bon accord avec les valeurs expérimentales.

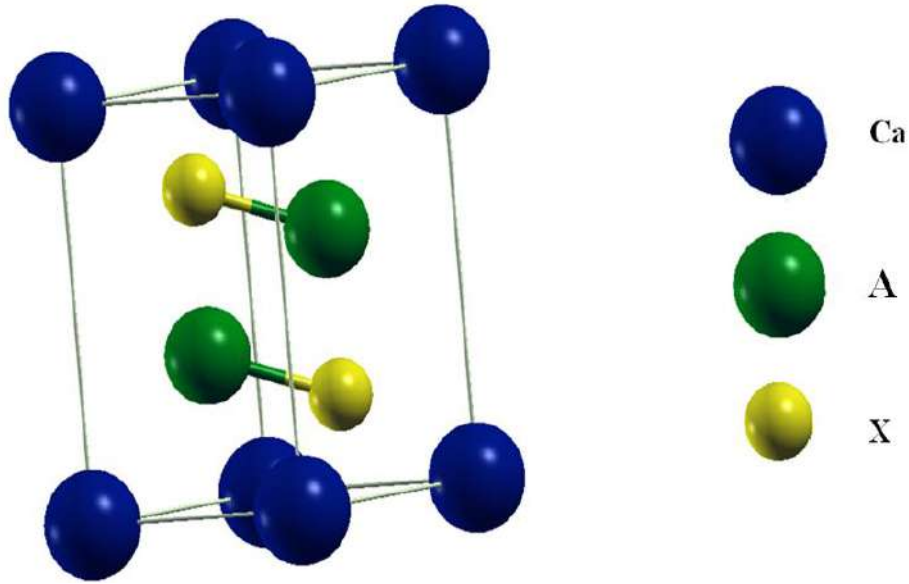
Le rayon de la sphère de muffin-tin (RMT) pour les atomes de Ca, Zn, Cd, P et As est choisi 2.25, 2.30, 2.42, 2.30 et 2.40 a.u. (unités atomiques), respectivement. Pour une parfaite convergence d'énergie, une coupure d'onde plane de maximum  $R_{MT} K_{MAX} = 8.5$  (où  $R_{MT}$  est le plus petit muffin-tin rayon) est choisi pour l'expansion des fonctions d'onde dans la région interstitielle, et  $k_{MAX}$  est le plus grand k vecteur dans l'expansion de l'onde plane dans la première zone de Brillouin (BZ), ces valeurs sont effectuées jusqu'à 12x12x6 /maille Monkhorst-Pack. Une grille k dense de 17x17x9 est utilisée pour les calculs des propriétés optiques. Afin de pouvoir étudier les densités des états de nos composés, on est besoin de savoir les configurations électroniques des éléments qui nous intéressent (Tableau IV.1).

**Tableau IV.1** : Configurations électroniques des éléments : Ca, Cd, P, As et Zn

Élément	Symbole	Nombre atomique	Configuration électronique
Calcium	Ca	20	[Ar] 4s <sup>2</sup>
Cadmium	Cd	48	[Kr] 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>
Zinc	Zn	30	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>
Phosphor	P	15	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>
Arsenic	As	33	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup>

### IV.3. Caractéristiques cristallographiques

Dans les conditions ambiantes, les composés  $CaA_2X_2$  (A=Zn, Cd ; X=P, As) cristallisent dans la structure de type  $CaAl_2Si_2$  [9] d'espace de groupe P-3m1 (No: 164), comme illustré sur la figure IV.1. L'unité de cellule contient une unité de formule avec trois sites indépendants : A= (Zn, Cd) sur 2d ( $z_A$ ), Ca sur 1a et X = (P, As) sur 2d ( $z_X$ ), où  $z_A$  et  $z_X$  sont les coordonnées z des atomes de A et X, respectivement.



**Figure IV.1:** Structure cristalline tétragonale des composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $\text{A} = \text{Zn}, \text{Cd}$  ;  $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ).

#### IV.4. Propriétés structurelles

Suivant la structure cristalline des composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $\text{A} = \text{Zn}, \text{Cd}$  ;  $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ), il existe quatre paramètres structurels : les constantes de réseau  $a$ ,  $c$  et les deux paramètres de la structure interne  $z_A$  et  $z_X$ , à optimiser. Par conséquent, les calculs ont été réalisés en deux étapes : Tout d'abord, nous détendons les coordonnées  $z$  de A ( $\text{A} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ) et  $z$  de X ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) jusqu'à ce que les forces exercées sur les ions soient inférieures à  $0,001 \text{ eV} / \text{\AA}$ . Deuxièmement, après avoir remplacé les coordonnées  $z_A$  et  $z_X$  par leurs valeurs optimisées, l'énergie totale est calculée pour différents volumes  $V$  et à des valeurs du rapport  $c/a$ .

Afin de déterminer les propriétés de l'état fondamental, tels que les paramètres d'équilibre qui sont le volume d'équilibre ( $V_0$ ) de la cellule de l'unité, les constantes  $a$  et  $c$  de réseau, le module de compressibilité  $B$ , ainsi que sa première dérivée  $B'$  par rapport à la pression d'équilibre, la courbe de l'énergie totale en fonction du volume est ajustée par l'équation d'état de Murnaghan [10]:

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

Le module de compressibilité est donné par:

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (\text{IV- 2})$$

$$\text{Où : } P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right) \quad (\text{IV-3})$$

$$\text{Donc : } B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-4})$$

Les figures IV.2(a), IV.2(b), montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés CaCd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, CaCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, CaZn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> et CaZn<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, respectivement. Les grandeurs structurelles à l'équilibre à savoir le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') calculées à l'aide des deux approximations la LDA et la GGA sont données dans les tableaux IV.2(a) et IV.2(b) avec les données expérimentales disponibles pour la comparaison.

**Tableau IV.2(a) :** Calcul des valeurs des paramètres a et c, du module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') et les deux paramètres de la structure interne z<sub>Cd</sub> et z<sub>X</sub> des composés CaCd<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X=P, As) avec les données expérimentales disponibles pour la comparaison.

System	a	c	c/a	z <sub>Cd</sub>	z <sub>X</sub>	B	B'
<b>CaCd<sub>2</sub>P<sub>2</sub></b>							
<b>Ce travail GGA</b>	4.259	6.967	1.636	0.6369	0.2405	69.09	4.64
<b>LDA</b>	4.281	7.017	1.639	0.6369	0.2405	76.69	4.81
<b>Expt. [11-12]</b>	4.277	7.031	1.644	0.6369	0.2405	-	-
<b>CaCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub></b>							
<b>Ce travail GGA</b>	4.380	7.126	1.627	0.6326	0.2361	61.31	4.72
<b>LDA</b>	4.396	7.165	1.629	0.6326	0.2362	68.04	4.89
<b>Expt. [11-12]</b>	4.391	7.184	1.636	0.6331	0.2382	-	-

**Tableau IV.2(b) :** Calcul des valeurs des paramètres  $a$  et  $c$ , du module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ) et les deux paramètres de la structure interne  $z_{Zn}$  et  $z_X$  des composés  $CaZn_2X_2$  ( $X=P, As$ ) avec les données expérimentales disponibles pour la comparaison.

System	$a$	$c$	$c/a$	$z_{Zn}$	$z_X$	$B$	$B'$
<b>CaZn<sub>2</sub>P<sub>2</sub></b>							
Ce travail GGA	3.997	6.746	1.688	0.6318	0.2606	80.22	4.78
LDA	3.961	6.687	1.688	0.6334	0.2642	87.86	4.83
Expt. [11]	4.038	6.836	1.693	0.6318	0.2606	-	-
[12]	4.083	6.836	1.693	0.6318	0.2606	-	-
<b>CaZn<sub>2</sub>As<sub>2</sub></b>							
Ce travail GGA	3.936	6.614	1.680	0.6326	0.2361	68.97	4.34
LDA	4.078	6.873	1.685	0.6303	0.2583	76.82	4.91
Expt. [11]	4.162	7.01	1.684	0.6303	0.2523	-	-

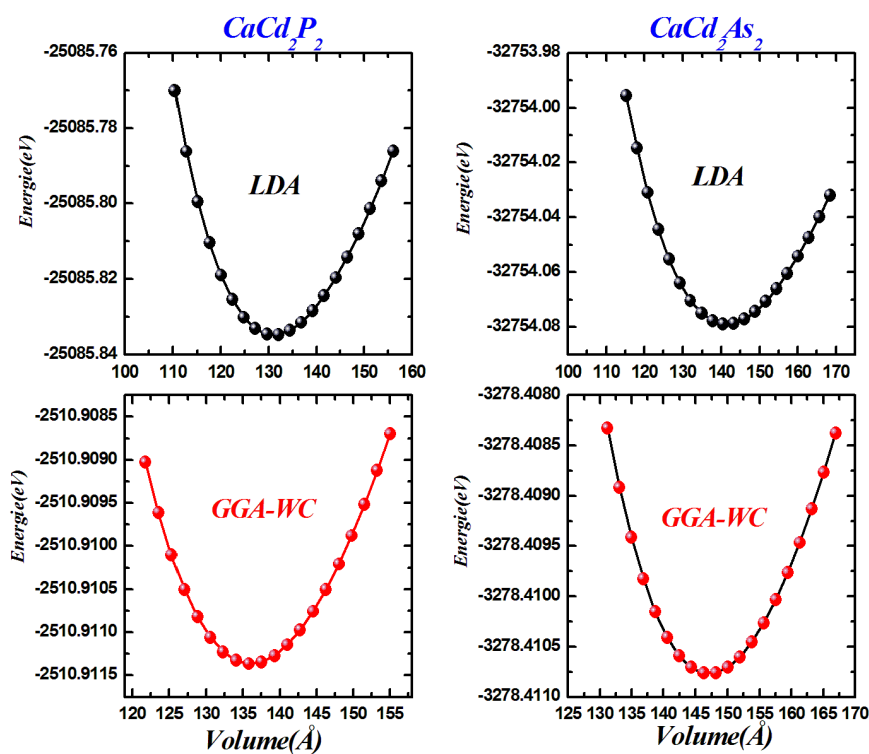
A partir des tableaux **IV.2(a)** et **IV.2(b)**, on peut noter que les paramètres de réseau d'équilibre ( $a$  et  $c$ ), le rapport  $c/a$ , ainsi que les coordonnées  $z$  optimisées ( $z_A$  et  $z_X$ ) obtenues avec les approximations GGA et LDA sont en accord avec les valeurs expérimentales disponibles [11, 12]. En utilisant l'approximation GGA, l'écart entre les constantes de réseau calculées  $a$  ( $c$ ) et leurs mesures correspondantes sont approximativement 0.4% (0.9%), 0.2% (0.8%), 5.6% (5.9%) et 5.4% (5.6%) pour  $CaCd_2P_2$ ,  $CaCd_2As_2$ ,  $CaZn_2P_2$  et  $CaZn_2As_2$  respectivement, tandis que par l'approximation LDA on a eu 0.09% (0.19%), 0.11% (0.26%), 5.47% (5.03%) et 5.23% (4.99%) pour  $CaCd_2P_2$ ,  $CaCd_2As_2$ ,  $CaZn_2P_2$  et  $CaZn_2As_2$ , respectivement.

Néanmoins, dans le cas du module de compressibilité  $B$ , une comparaison directe de notre valeur estimée est impossible car aucune donnée expérimentale n'est disponible.

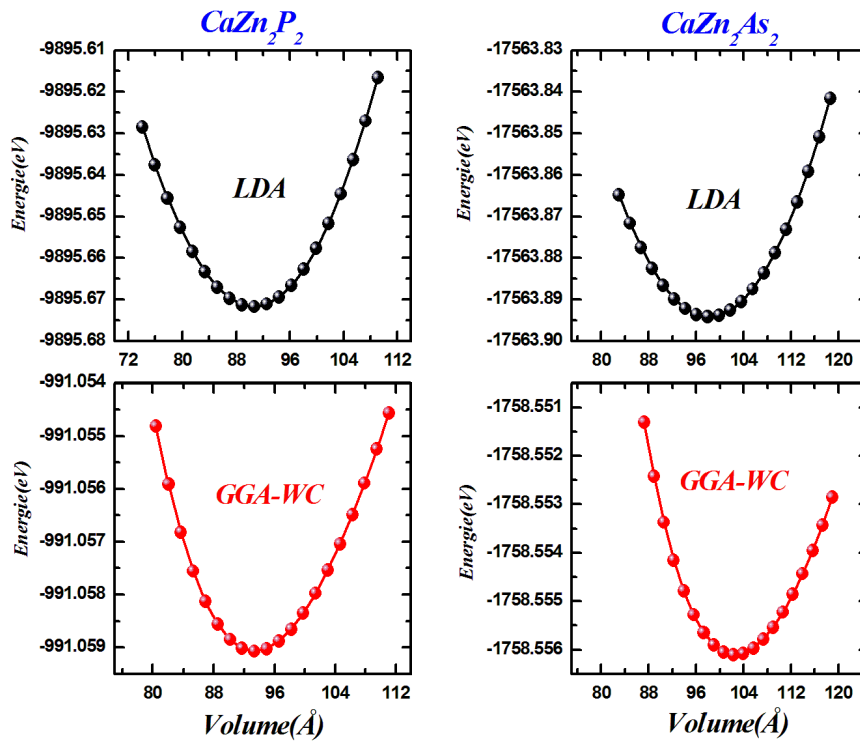
On remarque que la valeur du module de compressibilité pour le composé  $\text{CaA}_2\text{P}_2$  est un peu plus grande que celle du composé  $\text{CaA}_2\text{As}_2$ . Cela pourrait être dû au fait que la cellule unitaire de  $\text{CaA}_2\text{As}_2$  est plus grande que celle de  $\text{CaA}_2\text{P}_2$ ; le rayon atomique de l'atome As est plus grand que ce de l'atome P. Cela affecte également les distances interatomiques  $d_{\text{Ca-X}}$  et  $d_{\text{A-X}}$ , (Tableau IV.3), qui sont supérieures dans le cas de  $\text{CaA}_2\text{As}_2$  par rapport au cas de  $\text{CaA}_2\text{P}_2$ .

**Tableau IV.3** : Valeurs des distances interatomiques  $d$  [Å].

System	$\text{CaCd}_2\text{P}_2$	$\text{CaCd}_2\text{As}_2$	$\text{CaZn}_2\text{P}_2$	$\text{CaZn}_2\text{As}_2$
$d_{\text{Ca-X}}$ Ce travail	2.975	3.030	2.875	2.957
Expt. [11]	2.993	3.059	2.934	3.009
$d_{\text{A-X}}$ Ce travail	2.603	2.634	2.397	2.483
Expt. [11]	2.615	2.698	2.445	2.527
$d_{\text{Ca-A}}$ Ce travail	3.112	3.156	3.360	3.474
Expt. [11]	3.131	3.176	2.947	3.019



**Figure IV.2(a)** Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composé  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$



**Figure IV.2(b)** Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$

## IV.5. Propriétés électroniques

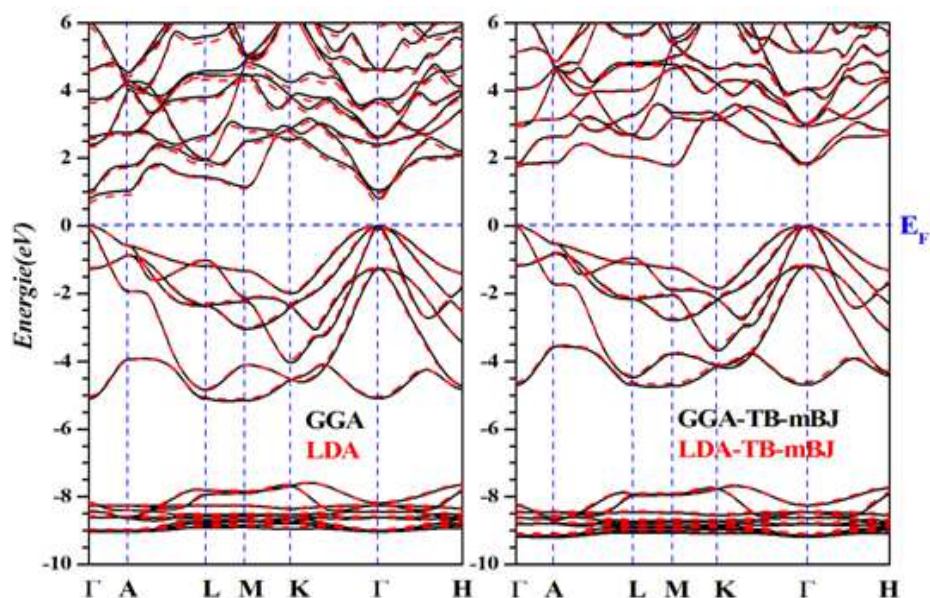
Pour comprendre le comportement d'un matériau, il est nécessaire de connaître l'équation de dispersion  $E=f(k)$ . A cet effet, nous avons injecté les paramètres structuraux trouvés auparavant.

Dans cette section, nous étudions les propriétés électroniques des composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $A=\text{Zn}, \text{Cd}$  ;  $X=\text{P}, \text{As}$ ) en calculant leurs structures de bandes d'énergie et leurs densités d'états (DOS).

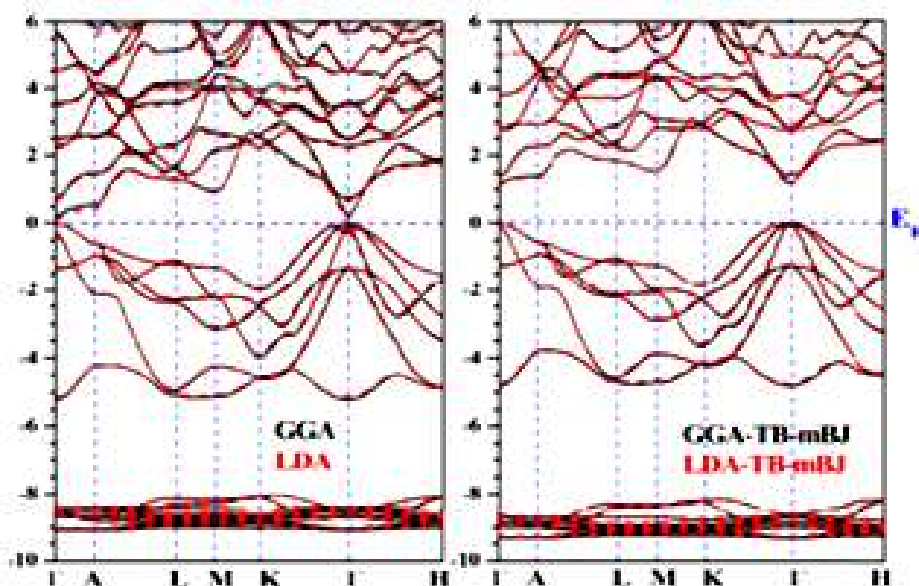
### IV.5.1. Structure de bande

La théorie des bandes est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques, elle est également une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. Ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, séparés par des bandes interdites d'énergie. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de "structure de bandes" qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Les structures de bande des composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $A=\text{Zn}, \text{Cd}$  ;  $X=\text{P}, \text{As}$ ) calculées en utilisant les approximations GGA, LDA, GGA-TB-mBJ et LDA-TB-mBJ suivant certaines directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ), sont présentées dans les figures IV.3(a), IV.3(b), IV.3(c) et IV.3(d). En outre l'énergie zéro est choisie de manière à coïncider avec la partie supérieure de la bande de valence.

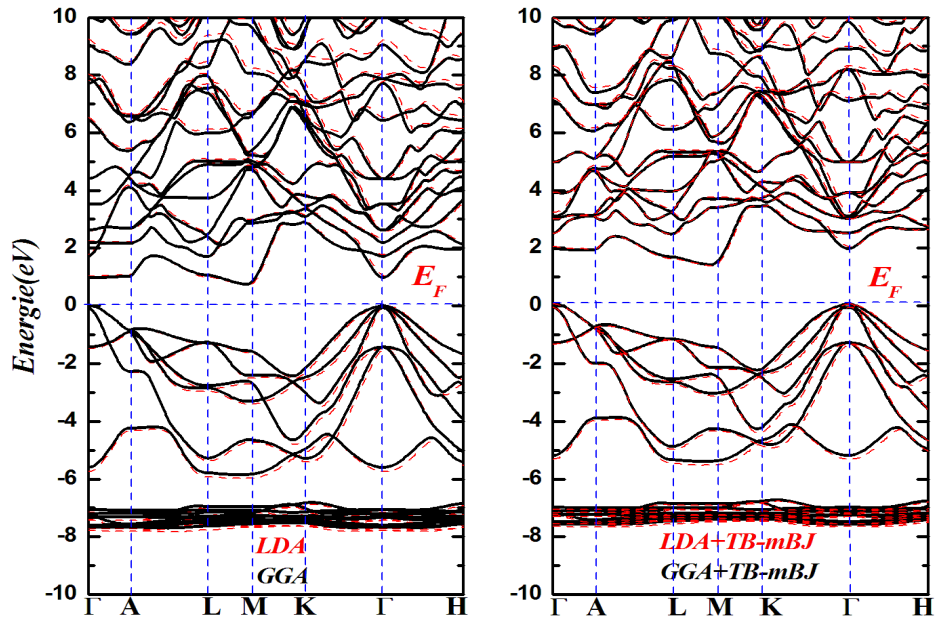


**Figure IV. 3(a)** : Structures de bande du composé  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  calculées à travers les approximations GGA, LDA, GGA-TB-mBJ et LDA-TB-mBJ

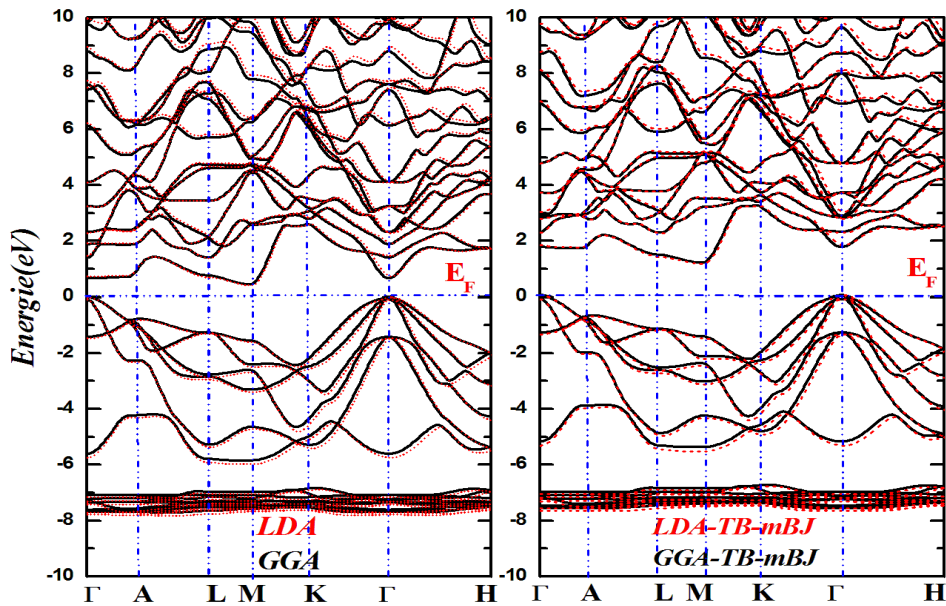


**Figure IV. 3(b)** : Structures de bande du composé  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  calculées à travers les approximations GGA, LDA, GGA-TB-mBJ et LDA-TB-mBJ





**Figure IV. 3(c) :** Structures de bande du composé  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  calculées à travers les approximations GGA, LDA, GGA-TB-mBJ et LDA-TB-mBJ



**Figure IV. 3(d) :** Structures de bande du composé  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  calculées à travers les approximations GGA, LDA, GGA-TB-mBJ et LDA-TB-mBJ

Les figures **IV.3(a)** et **IV.3(b)** montrent que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction par les deux approximations GGA/LDA sont tous les deux situés au point  $\Gamma$  pour les deux composés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  révélant que ces

composés sont des semi-conducteurs à gap direct. Les valeurs des énergies de ces gap sont : 0.81 eV pour  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  et 0.20 eV pour  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  en utilisant l'approximation GGA ; et 0.68 eV pour  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  et 0.095 eV pour  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  en utilisant l'approximation LDA.

Le calcul de structure de bande utilisant l'approche GGA-TB-mBJ (LDA -TB-mBJ) prend en charge les résultats GGA/LDA concernant la nature de la bande interdite et le caractère semi-conducteur des matériaux étudiés. La valeur du gap est proche de 1.78 eV par GGA-TB-mBJ (1.74 eV par LDA -TB-mBJ) pour le composé  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  et proche de 1.20 eV par GGA-TB-mBJ (1.15 eV par LDA-TB-mBJ) pour le composé  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ .

Les figures **IV.3(c)** et **IV.3(d)** montrent que les composés  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  sont des semi conducteurs à gap indirect en utilisant l'approximation GGA/LDA. Les valeurs des énergies de ces gap sont : 0.75 eV pour  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et 0.47 eV pour  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  en utilisant l'approximation GGA ; et 0.72 eV pour  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et 0.40 eV pour  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  en utilisant l'approximation LDA .Le calcul de structure de bande utilisant l'approche GGA-TB-mBJ (LDA -TB-mBJ) montre le caractère semi-conducteur de ce matériau, à gap indirect de valeur proche de 1.38 eV par GGA-TB-mBJ (1.34 eV par LDA -TB-mBJ) pour  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et 1.17 eV par GGA-TB-mBJ (1.13 eV par LDA -TB-mBJ) pour  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ .

Les figures **IV.3(a)** , **IV.3(b)** , **IV.3(c)** et **IV.3(d)** nous indiquent que les bandes de conduction autour du minimum de la bande de conduction sont plus dispersives que les bandes de valence autour du maximum de la bande de valence (MBV), indiquant que la masse effective de l'électron sera plus petite que celle du trou. Cela suggère que le coefficient de Seebeck des composés de type p est plus élevé que celui de type n, comme nous allons le constater par la suite dans l'étude des propriétés thermoélectriques.

#### **IV.5.2. Densité des états DOS**

On définit la densité des états électroniques, (Density Of States : DOS)  $N(E)$ , comme étant la quantification du nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans un matériau. On peut aussi la définir par le fait que  $N(E) dE$  est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$  par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié. Elle est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque elle est directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui elle n'est pas mesurable pour des structures de grosse taille.

La densité des états est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin :

$$N(E) = \sum_n \int \frac{d^2K}{4\pi^2} \delta(E - \varepsilon_n(K)) \quad (\text{IV- 5})$$

Pour obtenir des densités des états totales et partielles (TDOS et PDOS), on projette la densité d'états totale (équation IV- 5) sur une certaine orbitale d'un atome donné. Afin de mieux comprendre la structure électronique il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale et partielle dans le but d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison.

Afin de parvenir à une compréhension plus profonde de la structure électronique, nous avons analysé la contribution de chaque orbitale atomique sur une série de bandes de la décomposition de la densité totale. Les densités des états atomiques totales et partielles (TDOS et PDOS) pour les composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $A = \text{Zn, Cd}$  ;  $X = \text{P, As}$ ) ont été calculées. Les figures IV.4 et IV.5 montrent les graphes de TDOS et PDOS de  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $A = \text{Zn, Cd}$  ;  $X = \text{P, As}$ ) en utilisant l'approche GGA-TB-mBJ.

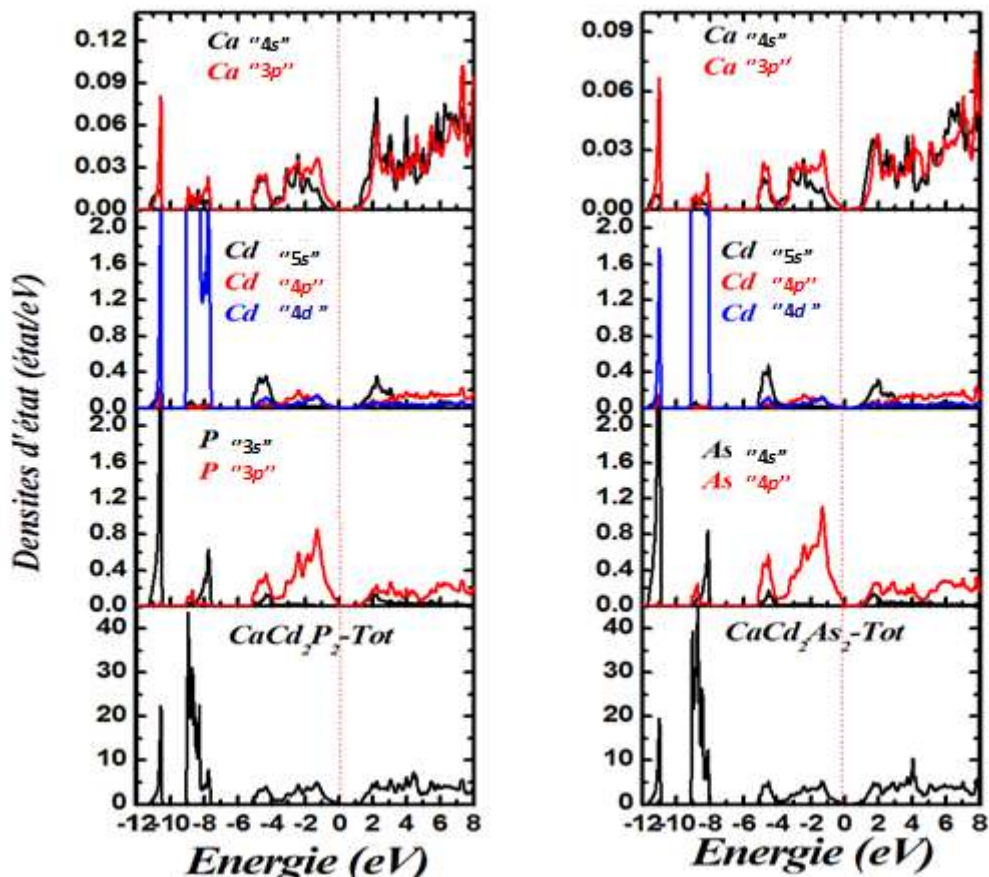
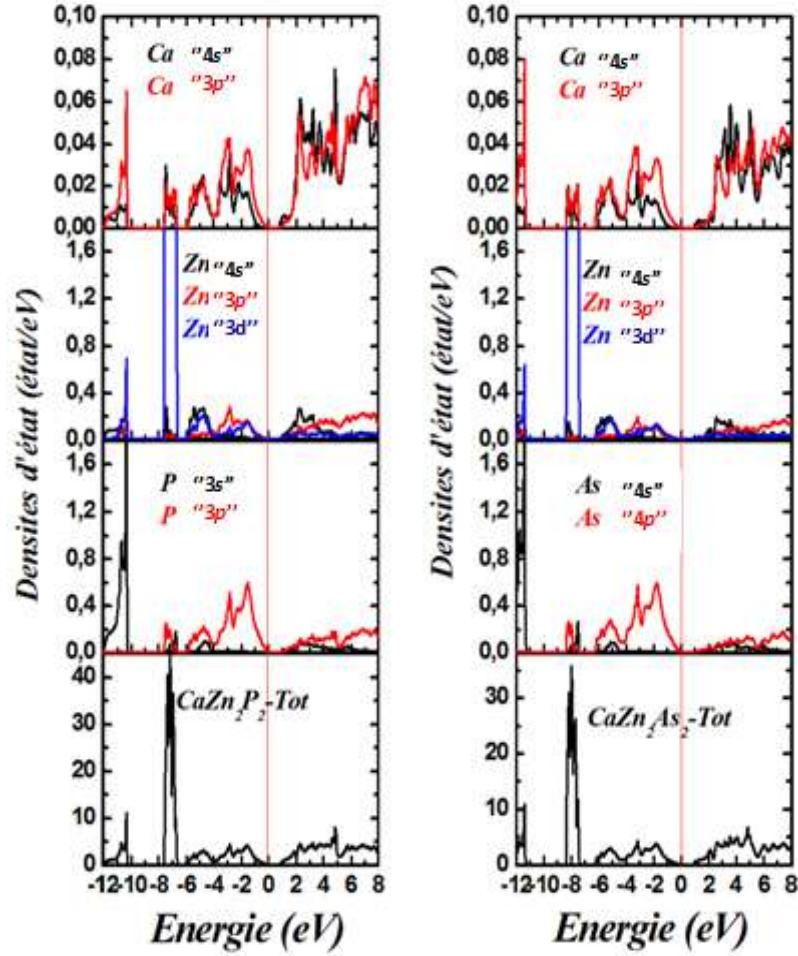


Figure IV.4 : Graphes de TDOS et PDOS de  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $X = \text{P, As}$ ) en utilisant l'approche GGA-TB-mBJ



**Figure IV.5 :** Graphes de TDOS et PDOS de  $\text{CaZn}_2\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ) en utilisant l'approche GGA-TB-mBJ

D'après ces figures, il existe trois régions dans la bande de valence. Le plus bas allant de -12 eV à -10 eV dans les quatre matériaux, est composés majoritairement des orbitales 'd' du Zn/Cd et 's' de P/As avec une contribution des orbitales 'p' de Ca. La deuxième région de bandes de valence, allant de -9 eV à -8,5 eV, -9 eV à -8 eV, -7.8eV à -6.8eV et -7.9eV à -7.2eV dans  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ , respectivement provient principalement des états remplis 'd' de (Zn, Cd) mixés avec les états 'p' de (P, As) et une petite contribution des états 'p' de Ca. Cette région énergétique se caractérise par des bandes plates (Figures IV.3). La deuxième région de bandes de valence est séparé du maximum de la bande de valence (MBV) par un gap d'environ 2.5eV, 3.0eV, 1.0eV et 1.6eV dans  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  respectivement. Le troisième groupe, situé dans la gamme d'énergie entre le niveau de Fermi et environ -5.5 eV, est principalement dominé par les états 'p' de (P, As) mixés avec les états 'p, d' du (Zn, Cd), avec une contribution des états 'p' de Ca. Nous pouvons voir ici l'occurrence d'un chevauchement entre les états 'p' de X (P, As), les

états 's, p, d' de A (Zn, Cd) et les états 's, p' de Ca, ce qui indique un degré significatif d'hybridation entre ces états, suggérant le caractère covalent des liaisons (X-Ca) et (X-A). Le minimum de la bande de conduction (MBC) est dominé par les états 'p' de Ca mélangés avec les états 's, p' de (Zn, Cd) et les états 'p' de (P, As).

Après cette description de la structure électronique des composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  (A=Zn, Cd ; X=P, As), on peut constater que la bande interdite a son origine de la profondeur du minimum de la bande de conduction (MBC) composé principalement des états 's' du (Zn, Cd) avec une petite portion des orbitales 's, p' de X(P, As) face au maximum de la bande de valence (MBV) consiste principalement de 'p' de X(P, As) hybridées légèrement avec les orbitales 'p,d' de (Zn, Cd) ce qui est moins dispersé comme on le voit dans la structure de bande dans les figures IV.3

#### IV.6. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des solides présentent un intérêt pratique, leur étude s'est avérée être un outil puissant pour comprendre la structure électronique et atomique des matériaux [13]. Il est nécessaire de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. Cependant, le champ électromagnétique associé à l'onde qui propage à travers cette matière, interagit avec leurs atomes, en particulier avec les électrons de valence faiblement liés aux atomes. Ces électrons sont déplacés par rapport à leur position d'équilibre sous l'effet de ce champ, et oscillent d'une part sous l'effet de la force induite par le champ, et d'autre part sous l'effet d'une force de rappel induite par le potentiel attractif exercé par le noyau.

Dans des structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence ou l'énergie dépendante des propriétés optiques. La fonction diélectrique est un paramètre optique très important pour un matériau, car c'est la caractéristique fondamentale de la réponse linéaire des matériaux à l'onde électromagnétique incidente et détermine uniquement le comportement de propagation du rayonnement dans les matériaux. La partie imaginaire de la fonction diélectrique, peut être calculée via la relation suivante [14]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k \quad (\text{IV-6})$$

Où le symbole intégral représente l'intégration sur la première zone de Brillouin,  $M_{cv}(k) = \langle u_{ck} | e \cdot \nabla | u_{vk} \rangle$  représente les éléments dipolaires de moment,  $e$  représente le vecteur potentiel défini par le champ électrique qui représente les éléments de la matrice pour les transitions directes entre les états de la bande de valence  $u_{vk}(r)$  et la bande de conduction  $u_{ck}(r)$  et  $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$  représente l'énergie de transition correspondante.

La partie réelle du tenseur diélectrique  $Re(\varepsilon_{\alpha\beta}) = \varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)$  est dérivée de la partie imaginaire en utilisant la relation Kramers Kronig [15]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (IV-7)$$

Où P présente la valeur principale de l'intégrale.

La partie restante des propriétés optiques telles que l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $\alpha$ , sont dérivés facilement de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)$  [14].

On peut calculer toutes les constantes optiques comme l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , à partir des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en utilisant les relations suivantes [16] :

$$n(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right]^{1/2} \quad (IV-8)$$

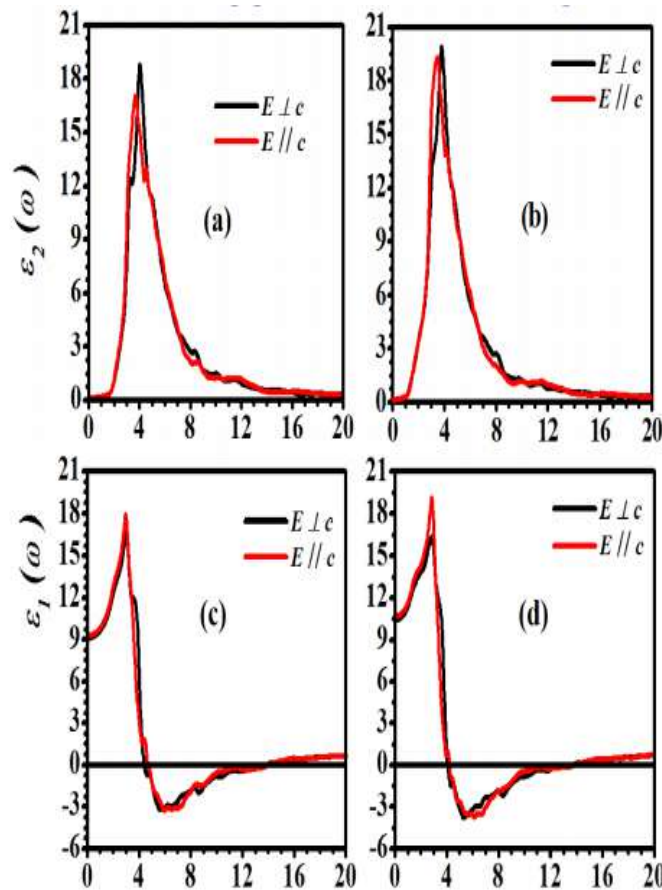
$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-Re(\omega) + |\varepsilon|}{2}} \quad (IV-9)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (IV-10)$$

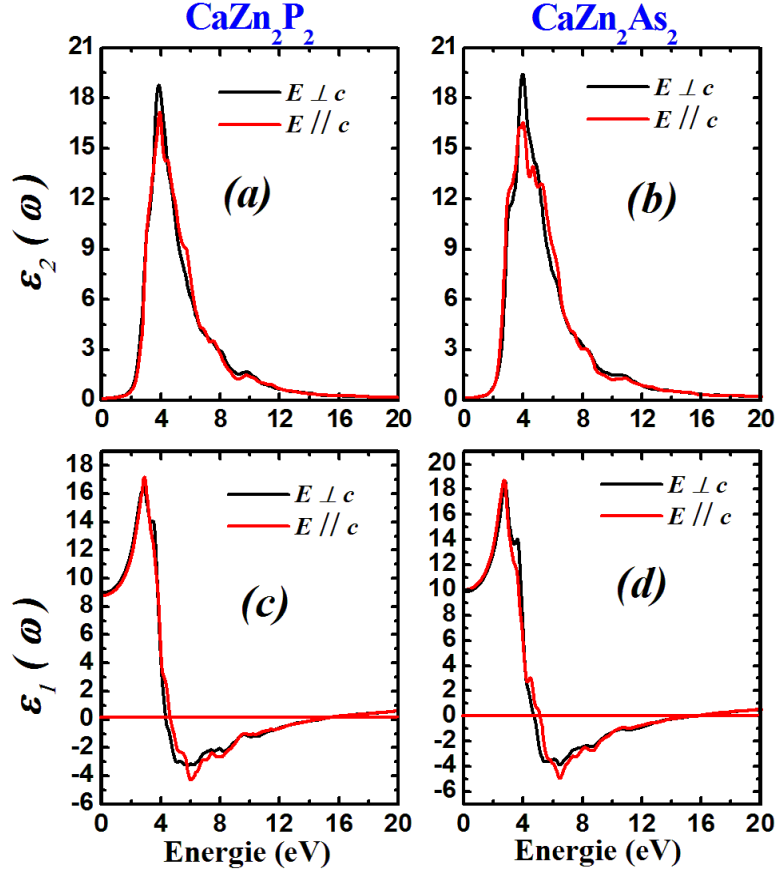
$$k(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2} \right]^{1/2} \quad (IV-11)$$

Dans ce contexte, nous calculons les propriétés optiques des composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Cd}$  ;  $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ) en utilisant l'approximation GGA TB-mBJ pour un photon incident d'énergie  $\hbar\omega$  dans la gamme d'énergie de 0 à 20 eV. Selon la symétrie des matériaux étudiés, les spectres optiques sont tracés pour le vecteur de champ électrique  $\vec{E}$  dans des directions perpendiculaires ( $\vec{E} \perp c$ ) et parallèle ( $\vec{E} // c$ ) pour l'axe  $c$  du cristal.

Les figures IV.6 et IV.7 (panneaux a et b) représentent les spectres de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique complexe pour les composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Cd}$  ;  $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ) correspondant à des photons d'absorption provoqués par les transitions électroniques directes à partir des bandes de valence occupée ( $V_i$ ) au bandes de conduction inoccupée ( $C_i$ ).



**Figure IV.6 :** Le spectre de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique complexe des composés  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ )



**Figure IV.7 :** Le spectre de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique complexe des composés  $\text{CaZn}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ )

Nous pouvons observer que pour la gamme d'énergie de (1eV) à (7eV), les parties imaginaires des composés présentent une anisotropie entre  $\varepsilon_2''(\omega)$  et  $\varepsilon_2^\perp(\omega)$  dans cette gamme d'énergie, le spectre de  $\varepsilon_2^\perp(\omega)$  présente un seul pic pointu à environ 4.04eV, 3.79eV, 3.93eV et 3.98eV pour les composés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  respectivement. D'autre part, le spectre de  $\varepsilon_2''(\omega)$  présente aussi un seul pic pointu à environ 3.71eV, 3.46eV, 3.85eV et 3.95eV pour les composés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  respectivement. Ces pics sont peut-être causés par une transition électronique directe entre les états 'P' des atomes (P, As) aux états 's, p' de Ca et des états 'p' de Zn/Cd aux états 'p' de Ca. Au-delà de cette gamme d'énergie, les deux courbes  $\varepsilon_2''(\omega)$  et  $\varepsilon_2^\perp(\omega)$  diminuent rapidement avec l'augmentation de l'énergie des photons, accompagnées par la disparition de l'anisotropie entre  $\varepsilon_2^\perp(\omega)$  et  $\varepsilon_2''(\omega)$ .



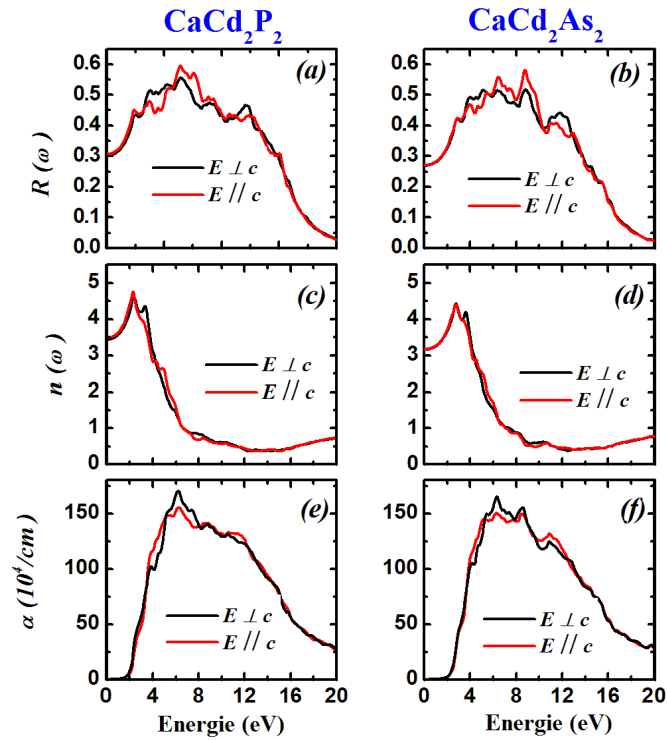
Les figures **IV.6** et **IV.7** (panneaux c et d) représentent le spectre de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique complexe, par rapport à l'énergie du photon pour les composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Cd}$  ;  $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ), ce spectre montre que l'énergie électromagnétique est dispersée lors du passage à travers un milieu. Les principaux pics de  $\varepsilon_1^\perp(\omega)$  et  $\varepsilon_1^\parallel(\omega)$  sont situés à environ 3.00 eV (2.97 eV), 2.81 eV (2.84 eV) , 2.89eV(2.84eV) et 2.73eV(2.76eV) pour les composés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  respectivement, c'est-à-dire qu'ils sont dans la région de la lumière visible. Ce pic est suivi d'une forte baisse et  $\varepsilon_1(\omega)$  devient négatif dans l'intervalle d'énergie où les photons sont amortis (amortissement du rayon électromagnétique), suivi d'une augmentation progressive vers le zéro à environ 13.90 eV, 13.70 eV ,15.00 eV et 15.79 eV pour les composés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  respectivement. Nous rappelons que les parties réelles  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique présentent une anisotropie et par conséquent il ya un décalage d'environ 0.03eV pour les composés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ , 0.05 eV pour  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et 0.03 eV pour  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  entre la principale position du pic des spectres de  $\varepsilon_1^\perp(\omega)$  et  $\varepsilon_2^\perp(\omega)$ . Les constantes diélectriques statiques de  $\varepsilon_1^\perp(0)$  et  $\varepsilon_1^\parallel(0)$  se trouvent à 9.09 (9.26), 10.40 (10.66) , 8.77(8.94) et 10.01(9.96) pour les matériaux  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  respectivement. Ainsi, nous notons que  $\varepsilon_1(0)$  de  $\text{CaA}_2\text{P}_2$  est inférieur à  $\varepsilon_1(0)$  de  $\text{CaA}_2\text{As}_2$ , ce qui est cohérent avec la relation [17]:

$$\varepsilon(0) = 1 + \left( \frac{h\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{IV-12})$$

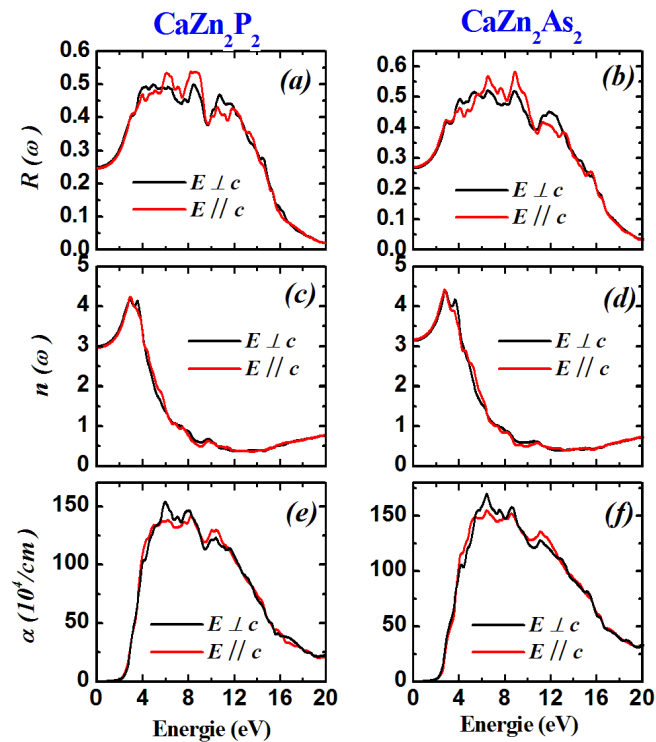
Où :  $h\omega_p$ : Energie de plasma

$E_g$ : Energie de gap

En utilisant les parties imaginaires  $\varepsilon_2(\omega)$  et réelles  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction complexe diélectrique, la réflectivité optique  $R(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , ont été calculés pour les composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Cd}$  ;  $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ) en fonction de l'énergie des photons comme représentent les figures **IV.8** et **IV.9**.



**Figure. IV.8 :** La réflectivité  $R(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  pour les composés  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) en fonction de l'énergie des photons.



**Figure. IV.9 :** La réflectivité  $R(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  pour les composés  $\text{CaZn}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) en fonction de l'énergie des photons

Les figures **IV.8** et **IV.9** (panneaux a et b) représentent la réflectivité  $R(\omega)$ , définie comme étant la proportion de l'énergie électromagnétique réfléchie à la surface du matériau; elle peut varier en fonction de la longueur d'onde et généralement exprimer en pourcentage. Les spectres de  $R^\perp(\omega)$  et de  $R^\parallel(\omega)$  de cette réflectivité commencent à environ 25.19%(25.54%), 27.74%(28.22%), 24.53% (24.88%) et 26.98% (26.68%) pour les matériaux  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ , respectivement. La réflectivité augmente avec quelques oscillations dans la gamme d'énergie de 2.5eV à 9.0eV ,de 2.5eV à 8.0eV, de 2.79 eV à 12.26 eV et de 2.82 eV à 12.69 eV pour les matériaux  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ , respectivement. En outre, les spectres de  $R^\perp(\omega)$  et de  $R^\parallel(\omega)$  atteint un maximum de 49.29%(52.26%) , 51.31%(54.56%) , 49.78% (49.81%) et 51.85% (52.14%) dans la région des (UV) pour les composés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  respectivement., ce qui coïncide avec les valeurs minimales des spectres  $\epsilon_1(\omega)$ . Par la suite le coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  représente une chute brutale à des énergies proches de 10eV, 9.5eV 14.44eV et 15.29eV pour  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  respectivement.

Les figures **IV.8** et **IV.9** (panneaux c et d) illustrent la variation de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  des composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  (A=Zn, Cd ; X=P, As) en fonction de l'énergie des photons. On observe que  $n^\perp(\omega)$  ( $n^\parallel(\omega)$ ) augmente d'une valeur statique pour obtenir une valeur maximale d'environ 4.22 (4.37), 4.21 (4.58), 2.95 (2.92) et 2.76 (2.78) pour les matériaux  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ , respectivement. Puis  $n^\perp(\omega)$  ( $n^\parallel(\omega)$ ) diminuent rapidement avec l'énergie photonique pour atteindre une valeur minimale inférieure à 1 dans la région UV.

En plus, la connaissance du gap d'énergie nous permet aussi de calculer l'indice de réfraction à partir de la formule empirique [18]:

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (\text{IV-13})$$

Où  $\alpha = 4,084$  et  $\beta = - 0,62 \text{ eV}^{-1}$ .

En utilisant cette relation, l'indice de réfraction statique est égal à 2.98, 3.34, 3.11 et 3.35 pour  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ , respectivement , ce qui est en bon accord avec les valeurs obtenues à partir des spectres de  $n(0)$  d'environ 3.02 , 3.24 , 2.98 et

3.14 pour  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ , respectivement obtenu à partir des premiers principaux calculs des spectres de  $n(\omega)$ , ce qui confirme nos résultats.

Dans le but de comparer les résultats obtenus de l'indice de réfraction, on peut aussi utiliser l'expression empirique de Hervé et Vandamme [19] donnée par :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{Eg+B}\right)^2} \quad (\text{IV-14})$$

Où A et B sont des constantes numériques de 13.6 eV et 3.4 eV, respectivement, également utilisés pour calculer l'indice de réfraction.

En appliquant cette expression, les valeurs de l'indice de réfraction des composés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  sont respectivement 2.81, 3.12, 2.91 et 3.13. Ces résultats sont proches de ceux obtenus à partir des calculs DFT des spectres de  $n(\omega)$ . Nous notons que l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la bande interdite.

Les figures **IV.8** et **IV.9** (panneaux e et f) montrent les courbes du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  des composés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ . Le coefficient d'absorption est une propriété qui définit la quantité de lumière absorbée par un matériau. Ce coefficient est directement lié aux transitions électroniques directes entre les états occupés et les états inoccupés. Une large zone d'absorption allant de la lumière visible à la région UV, avec un maximum de  $\alpha^+(\omega)$  ( $\alpha''(\omega)$ ) situé à 4.06 eV (3.74 eV), 3.85 eV (3.52 eV), 8.23 eV (8.09 eV) et 6.43 eV (6.43 eV) pour les matériaux  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ , respectivement. Ces pics sont principalement liés aux transitions électroniques des états 'p' des atomes (P, As) aux états 's, p' de Ca, et des états 'p' de (Zn, Cd) aux états 's, p' de Ca. Ces résultats indiquent que les composés considérés sont des matériaux transparents dans la région infrarouge (IR), ils peuvent absorber toutes les fréquences entre les extrêmes régions visibles et UV. Notant que la forte augmentation du coefficient d'absorption de l'énergie des photons rend ces matériaux des bons candidats pour les applications optoélectroniques dans la plage de la lumière visible et UV.

L'absorption des photons par les semiconducteurs est un processus réciproque de la recombinaison radiative des porteurs. Cette recombinaison est bien plus lente dans les matériaux semiconducteurs à gap indirect  $\text{CaZn}_2\text{X}_2$  (X=P, As) qui doivent interagir à la fois avec un photon et un phonon afin de modifier leur vecteur d'onde, ce qui rend la transition bien moins probable.

Les photons provenant d'une énergie proche de celle de la bande interdite pénètrent plus profondément dans un semiconducteur à gap indirect que dans un semiconducteur à gap direct. Cela est dû à la nécessité de l'intervention concomitante d'un phonon pour permettre la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction dans un semiconducteur à gap indirect.

#### IV.7. Propriétés thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques (TE) sont utilisés pour convertir l'énergie thermique en énergie électrique sous l'effet d'un flux de chaleur qui provoque le déplacement des porteurs de charge et par conséquent la naissance d'un courant électrique. Ce phénomène physique s'appelle l'effet thermoélectrique qui a un important intérêt pour les exigences énergétiques et environnementales durables. Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés thermoélectriques des matériaux considérés en utilisant l'équation de transport de Boltzmann avec l'approche de bande rigide et l'approximation du temps constant de diffusion implémentée dans le code de BoltzTrap [20].

Le coefficient de Seebeck ( $S$ ; appelé pouvoir thermoélectrique), qui quantifie le rapport entre le potentiel électrique et le gradient de température ( $S = \Delta V / \Delta T$ ) [21] et la conductivité électrique ( $\sigma$ ) en fonction de la température absolue  $T$  et le potentiel chimique  $\mu$  peuvent être calculés en intégrant la distribution de transport [20,22] :

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[ \frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (\text{IV} - 15)$$

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)(\epsilon - \mu) \left[ \frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (\text{IV} - 16)$$

Ici,  $\Omega$  est le volume de la cellule unitaire,  $f$  est la fonction de distribution de Fermi-Dirac et  $e$  la charge de l'électron. La distribution de transport d'énergie projetée  $\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)$ , qui contient les informations dépendantes du système, peut être exprimé comme suit:

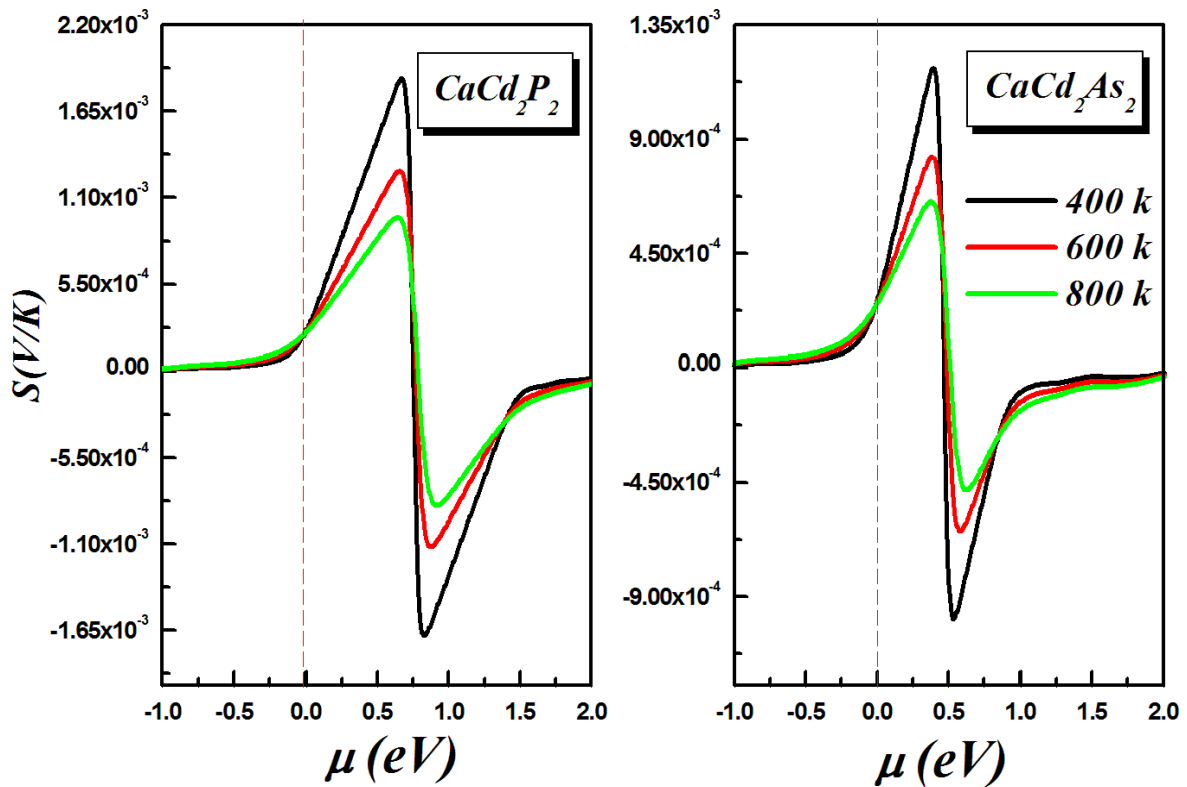
$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{e^2}{N} \sum_{i,k} \tau_{i,k} v_{\alpha}(i, \mathbf{k}) v_{\beta}(i, \mathbf{k}) \frac{\delta(\epsilon - \epsilon_{i,k})}{\delta\epsilon} \quad (\text{IV-17})$$

Où  $N$  est le nombre de  $k$ -points,  $i$  est l'indice de bande,  $k$  le vecteur d'onde et  $v_{\alpha}(i, k)$  la vitesse de groupe, qui peut être obtenue à partir du calcul de la structure de bande comme suit:

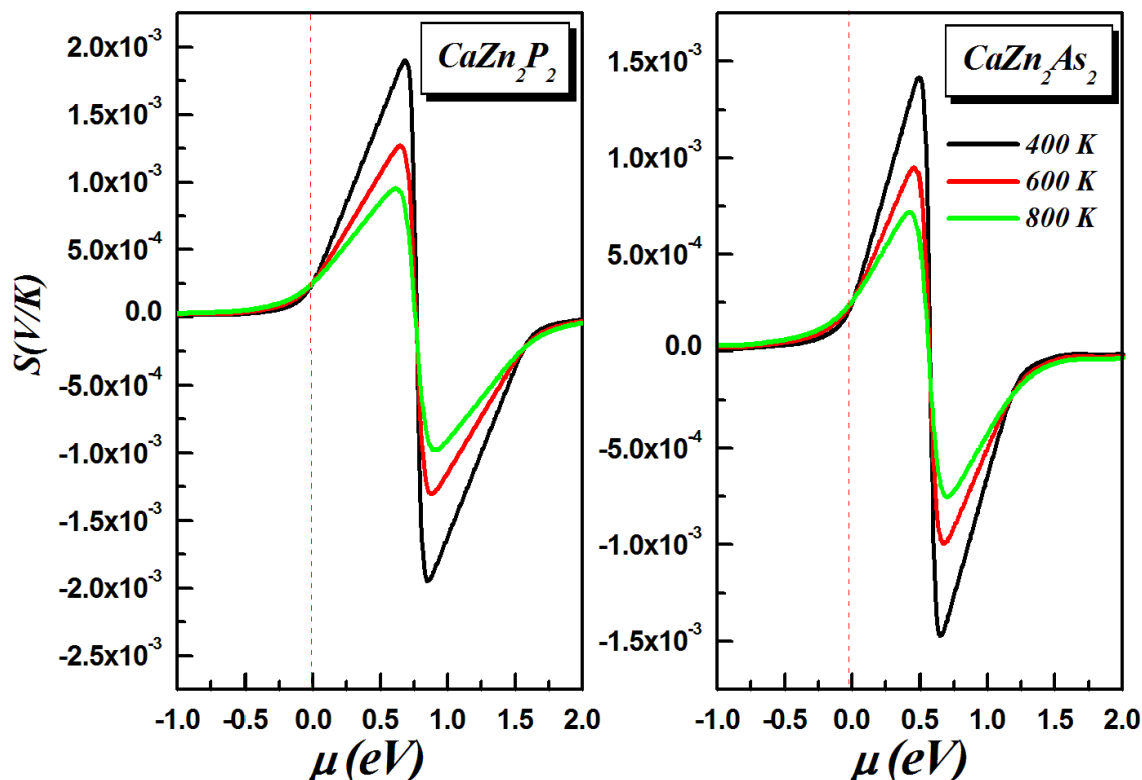
$$v_{\alpha}(i, k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\delta \varepsilon_{i, k}}{\delta k_{\alpha}} \quad (\text{IV-18})$$

Le temps de relaxation dépendant du vecteur d'onde  $\tau(i, k)$  apparaissant dans l'éq.IV-17 est difficile à être déterminé à partir des calculs de premier principe. Cette équation est résolue avec l'approximation du temps constant de relaxation (RTA) [20]. Dans RTA, le coefficient de Seebeck peut être calculé sans aucun paramètre ajustable; cependant, la conductivité électrique doit être calculée en fonction du temps de relaxation.

Pour les semi-conducteurs de type p, le coefficient de Seebeck est positif. Il est négatif pour les semi-conducteurs de type n. Pour un conducteur parfait, le coefficient de Seebeck est supposé nul [23].



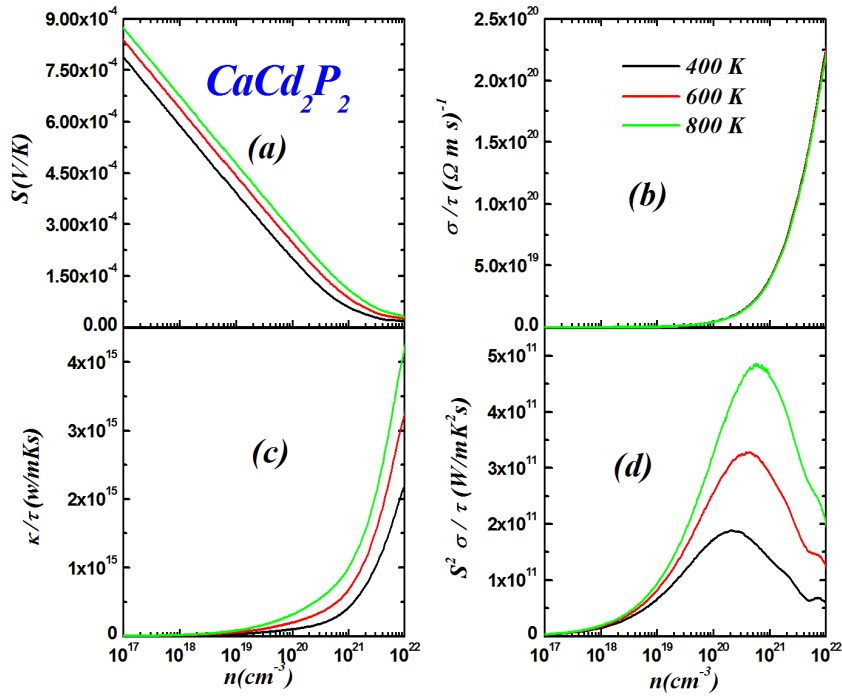
**Figure IV.10 :** Variation du coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique des composés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  sous différentes températures.



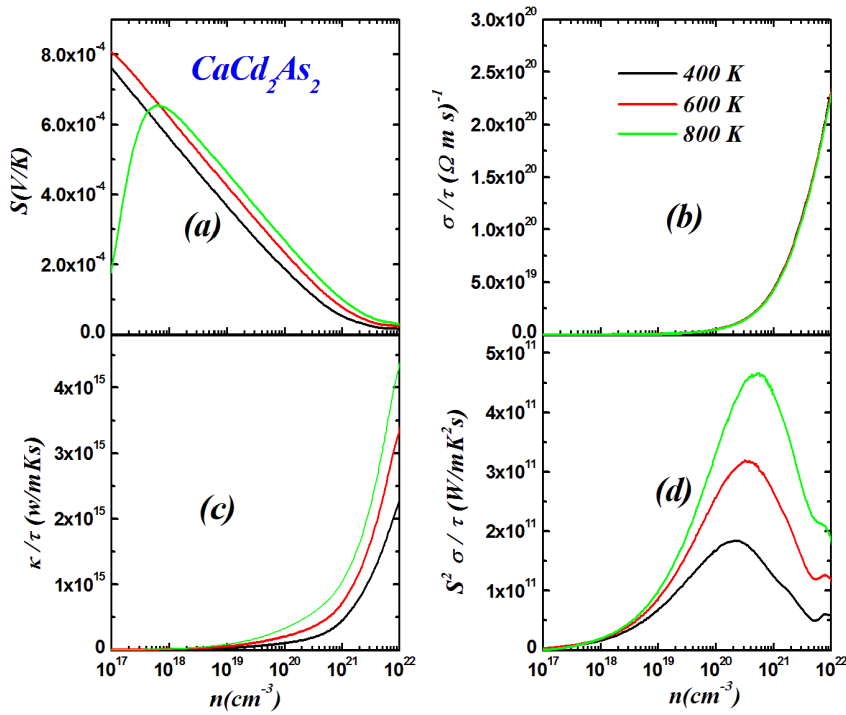
**Figure IV.11** : Variation du coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique des composés  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ , sous différentes températures.

À température zéro, on considère l'énergie de Fermi comme étant potentiel chimique. On calcule le coefficient de Seebeck ( $S$ ) en fonction du potentiel chimique  $\mu$  à différentes températures 400 K, 600 K et 800 K pour les composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $A=\text{Cd}, \text{Zn}$  ;  $X=\text{P}, \text{As}$ ).

Les figures **IV.10** et **IV.11** nous constatent que le coefficient de Seebeck atteint un maximum pour une valeur  $\mu$  positive (région dopée aux électrons), le  $S$  le plus élevé étant d'environ 1920  $\mu\text{V/K}$ , 1120  $\mu\text{V/K}$ , 1950  $\mu\text{V/K}$  et 1450  $\mu\text{V/K}$  pour les composés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ , respectivement à 400K. En plus, le coefficient de Seebeck  $S$  au niveau de Fermi ( $\mu = 0$ ) est d'environ 275  $\mu\text{V/K}$  pour les composés  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $X=\text{P}, \text{As}$ ) et d'environ 250  $\mu\text{V/K}$  pour les composés  $\text{CaZn}_2\text{X}_2$  ( $X=\text{P}, \text{As}$ ). Ces valeurs positives signifient que la majorité des porteurs de charge sont des trous et par conséquent, les matériaux étudiés sont des semi-conducteurs de type p. Cela pourrait être dû au fait que le maximum de la bande de valence est moins dispersif que le minimum de la bande de conduction dans les composés considérés, c'est-à-dire que la masse effective du trou est supérieure à celle de l'électron.

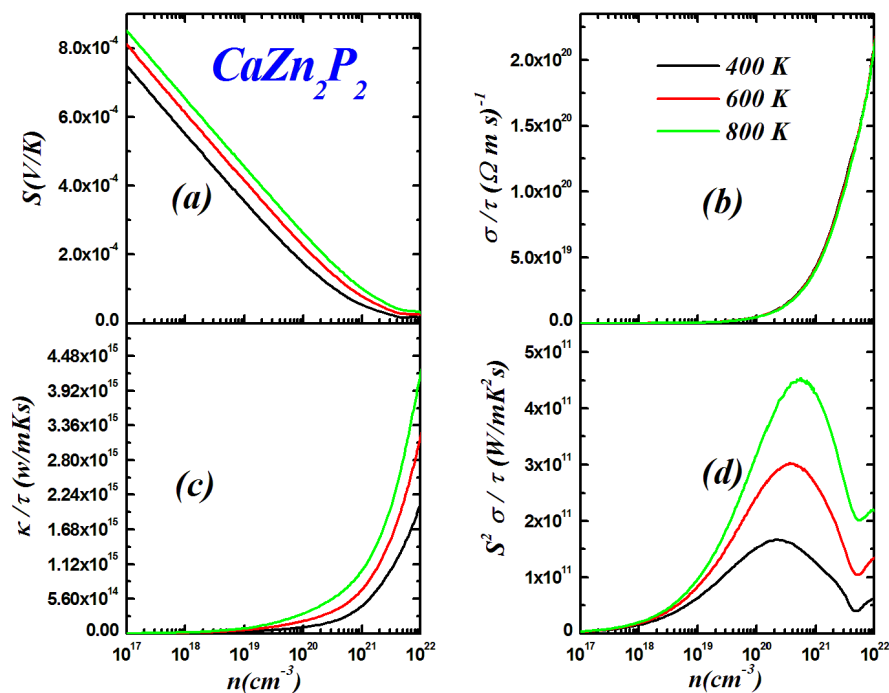


**Figure IV.12 :** Variations de coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ .

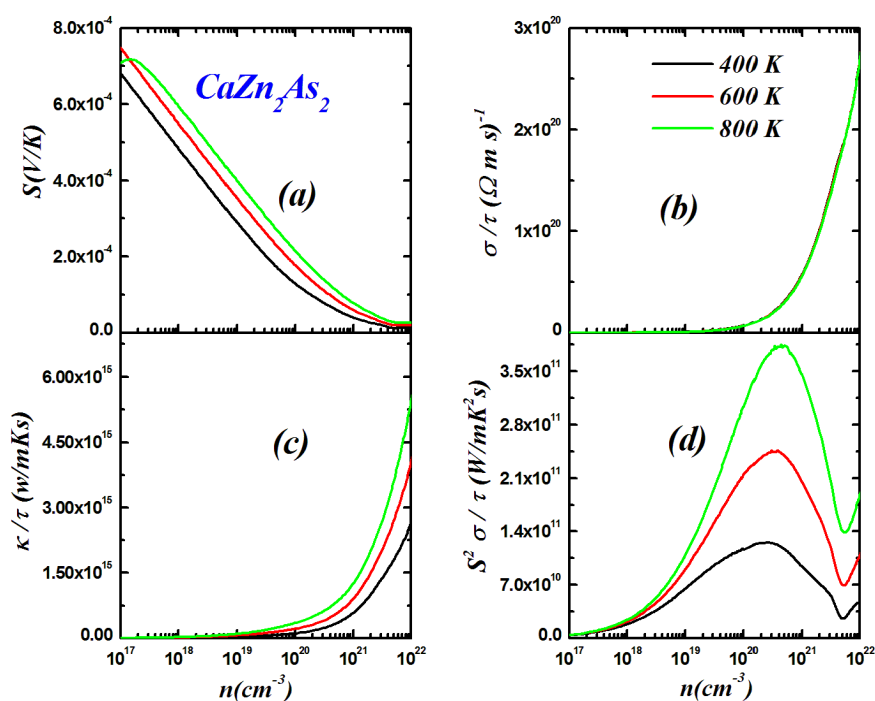


**Figure IV.13 :** Variations de coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ .





**Figure IV.14 :** Variations de coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$ .



**Figure IV.15 :** Variations de coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge du composé  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ .

Les figures **IV.12(a)**, **IV.13(a)**, **IV.14(a)** et **IV.15(a)** montrent les variations du coefficient de Seebeck ( $S$ ) en fonction de la concentration des porteurs de charge pour  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ , respectivement à des températures  $T = 400\text{K}$ ,  $600\text{K}$  et  $800\text{K}$ . Notant que l'étude des différentes propriétés de transport se fait à des concentrations des porteurs de charge ( $n$ ) entre  $5 \times 10^{16}$  et  $1 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ .

A partir des figures **IV.12(a)**, **IV.13(a)**, **IV.14(a)** et **IV.15(a)**, on observe que la grandeur (valeur absolue) du coefficient de Seebeck diminue avec l'augmentation de la concentration de porteurs et avec la décroissance de la température pour les composés considérés; c'est une tendance régulière dans les matériaux thermoélectriques. Les composés étudiés présentent un coefficient de Seebeck supérieur à  $200 \mu\text{V/K}$  pour une concentration de dopage jusqu'à  $10^{20} \text{cm}^{-3}$ . À la température et le niveau de dopage performants, les bons matériaux thermoélectriques ont des coefficients de Seebeck variant entre  $200 \mu\text{V/K}$  et  $300 \mu\text{V/K}$ . Par conséquent, on peut conclure que les composés étudiés ont une valeur du coefficient de Seebeck plus élevée par rapport aux bons matériaux TE, ce qui confirme que les systèmes étudiés sont des matériaux potentiels pour les applications TE. On observe aussi une réduction bipolaire du coefficient de Seebeck  $S$  pour des concentrations de porteurs inférieures à environ  $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  dans  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  dopé p à  $800 \text{K}$ , ce qui limite les performances de  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  à température élevée. On peut également noter que  $S$  de  $\text{CaA}_2\text{P}_2$  ( $A=\text{Cd}, \text{Zn}$ ) est légèrement supérieur à celui de  $\text{CaA}_2\text{As}_2$ , ce qui pourrait être dû au fait que la bande interdite de  $\text{CaA}_2\text{P}_2$  est plus large que celle de  $\text{CaA}_2\text{As}_2$ . À température ambiante et à concentration des porteurs d'environ  $1.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , les valeurs de  $S$  sont environ  $322 \mu\text{V/K}$  et  $291 \mu\text{V/K}$  pour  $\text{CaA}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaA}_2\text{As}_2$ , respectivement, tandis que pour une concentration d'environ  $3.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , les valeurs de  $S$  sont environ  $262 \mu\text{V/K}$  et  $235 \mu\text{V/K}$  pour  $\text{CaA}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaA}_2\text{As}_2$ , respectivement. Les valeurs obtenus pour les quatre composés sont supérieures à la valeur  $159 \mu\text{V/K}$  pour  $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$  et  $120 \mu\text{V/K}$  pour  $\text{CaZn}_2\text{Sb}_2$  qui sont connus comme meilleures candidats pour la thermoélectricité[24].

Les figures **IV.12(b)**, **IV.13(b)**, **IV.14(b)** et **IV.15(b)** présentent la dépendance de la concentration des trous à la conductivité électrique mise à l'échelle par le temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ). La valeur  $\sigma/\tau$  augmente avec l'augmentation de la concentration des trous pour les quatre systèmes étudiés. On note que les courbes de ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la concentration des trous sont pratiquement superposées, ce qui confirme la faible dépendance du rapport  $\sigma/\tau$  à la température.

Les figures **IV.12(c)**, **IV.13(c)**, **IV.14(c)** et **IV.15(c)** présentent la variation de la conductivité thermique en fonction de la concentration des porteurs de charge. On voit clairement que la conductivité thermique électronique ( $\kappa_e/\tau$ ) de tous les composés étudiés augmente avec l'augmentation des porteurs de charge et ce à partir de  $n= 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Pour une concentration fixe, la conductivité thermique augmente avec l'augmentation de la température.

Les figures **IV.12(d)**, **IV.13(d)**, **IV.14(d)** et **IV.15(d)** décrivent la dépendance du facteur de puissance aux concentrations des trous. Le facteur de puissance FP ( $FP = S^2\sigma$ ) mesure la capacité de production d'électricité du matériau TE. Pour des températures allant de 400 à 800 K, les facteurs de puissance atteignent leur maximum pour des concentrations de trous comprises entre  $2 \times 10^{20}$  et  $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

La performance des matériaux thermoélectriques est quantifiée par une quantité sans dimension appelée facteur de mérite ZT donnée par :

$$ZT = \sigma S^2 T / \kappa. \quad (\text{IV-19})$$

Où : T : température absolue [K]

S : coefficient de Seebeck ou pouvoir thermoélectrique [V/K]

$\sigma$  : conductivité électrique [ $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]

$\kappa$  : conductivité thermique ( $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_R$ ) [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]

Où :  $\kappa_{el}$  est la conductivité thermique électronique due aux déplacements des porteurs de charge et  $\kappa_R$  la conductivité thermique de réseau due aux phonons.

L'optimisation des matériaux à utiliser dans la conversion d'énergie thermoélectrique nécessite l'optimisation de leurs propriétés de transport électrique et thermique pour maximiser le ZT. Selon cette formule, un bon matériau thermoélectrique est celui qui présente un coefficient de Seebeck élevé, une bonne conductivité électrique et une faible conductivité thermique. Cependant, l'augmentation de  $\sigma$  en augmentant la concentration de porteurs conduit généralement à une diminution de l'amplitude de S et à une augmentation de  $\kappa$ . Par conséquent, il convient de trouver un compromis entre ces paramètres contradictoires.

Les figures **IV.16** et **IV.17** montrent les variations du facteur de mérite de  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  en fonction de la concentration des trous pour T = 400, 600 et 800 K.

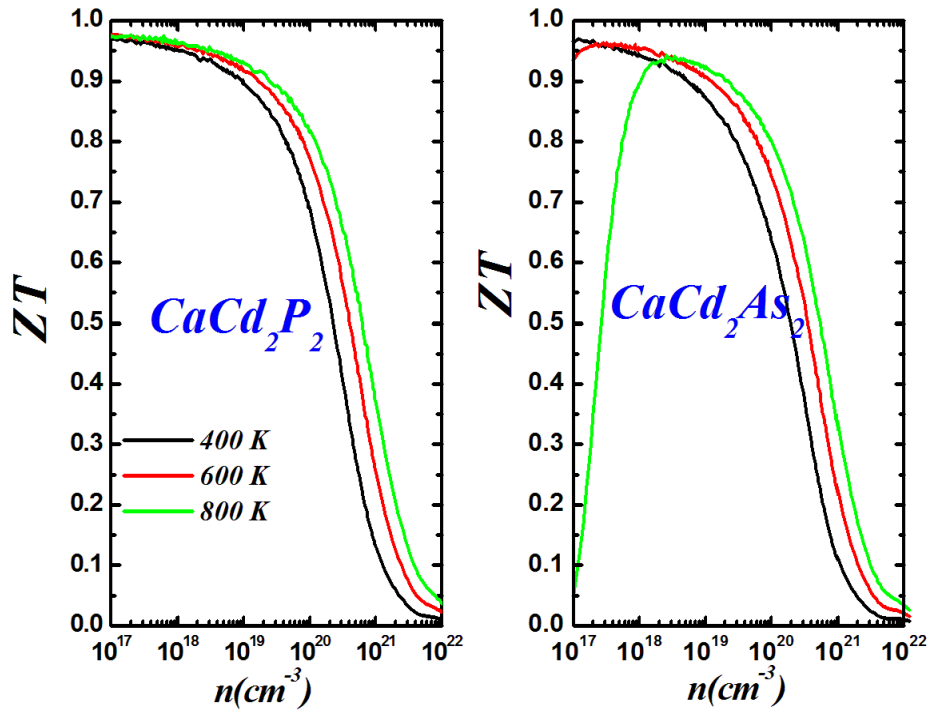


Figure IV.16 : Variations du facteur de mérite de  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  et de  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  en fonction de la concentration des trous.

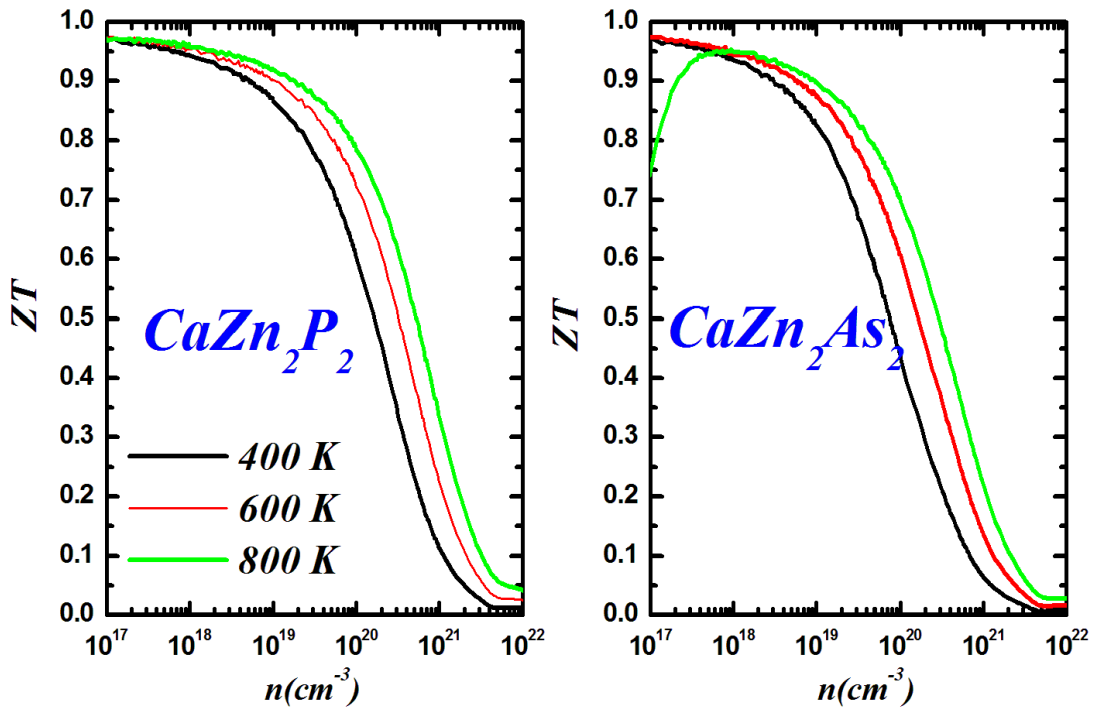
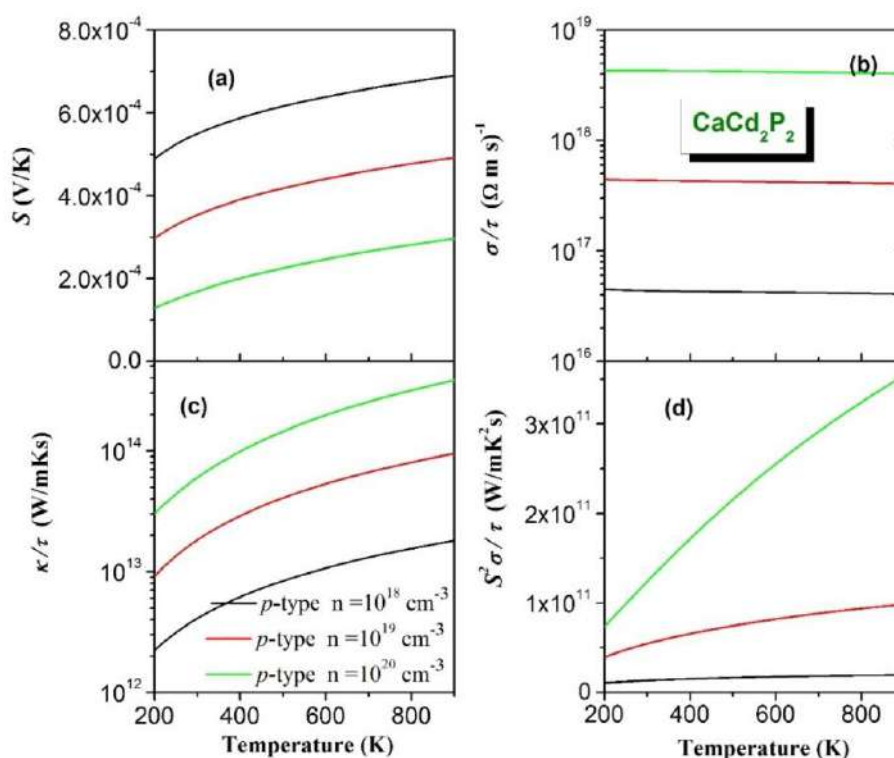


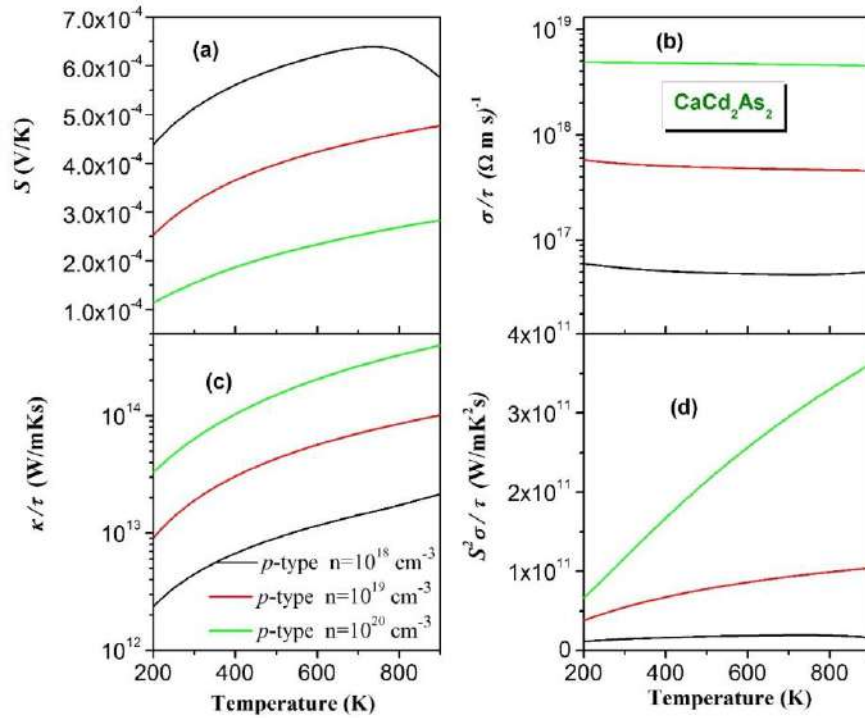
Figure IV.17 : Variations du facteur de mérite de  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et de  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  en fonction de la concentration des trous.

A partir de ces figures On remarque que le facteur de mérite  $ZT$  dépasse la valeur 0,9 à l'optimisation de la concentration des porteurs et de la température pour  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $A=\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$  ;  $X=\text{P}$ ,  $\text{As}$ ).

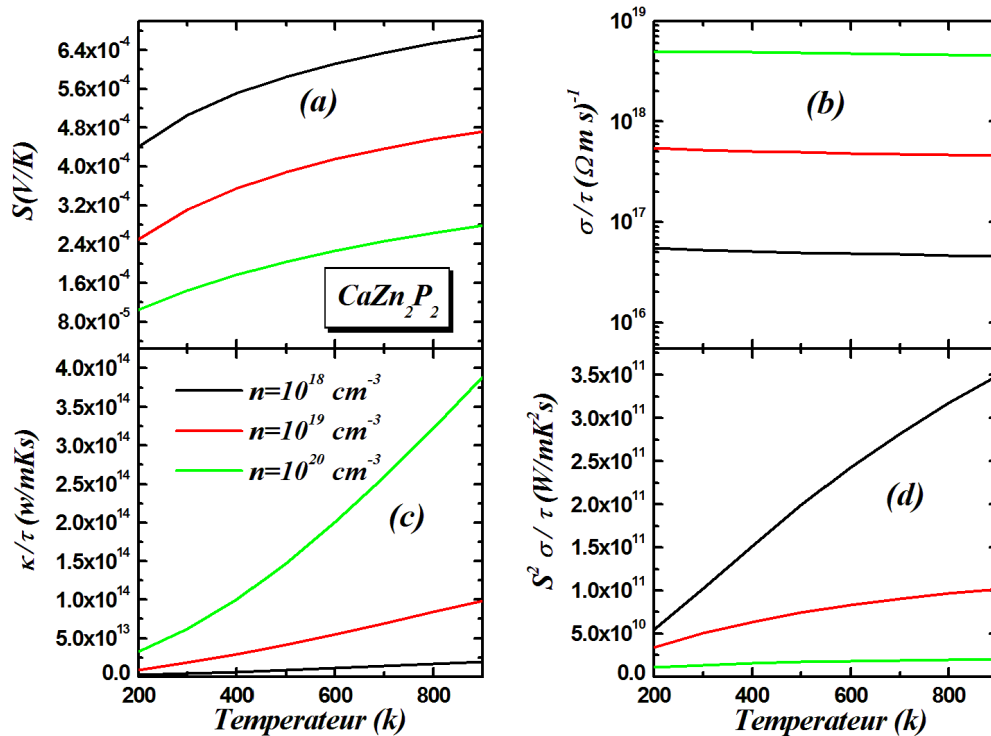
On note aussi que la conductivité thermique du réseau n'est pas prise en compte; par conséquent, le facteur  $ZT$  peut être allé au delà des valeurs trouvées pour les quatre matériaux.



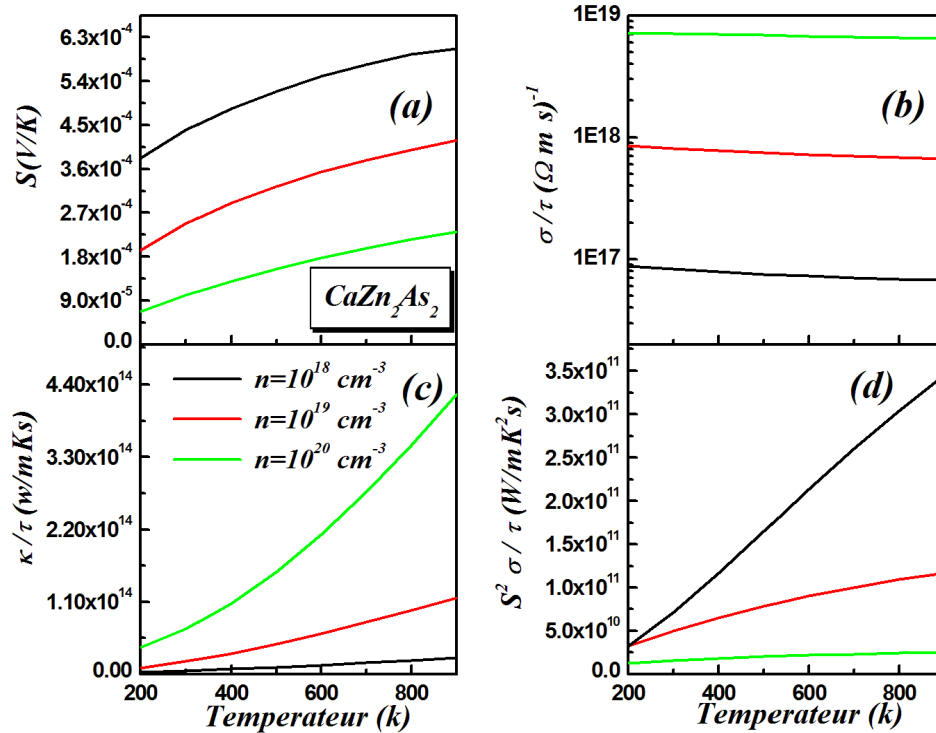
**Figure IV.18 :** Variations de coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance du composé  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  en fonction de la température.



**Figure IV.19 :** Variations de coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance du composé  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  en fonction de la température.



**Figure IV.20 :** Variations de coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance du composé  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  en fonction de la température.



**Figure IV.21 :** Variations de coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance du composé  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  en fonction de la température.

Les figures IV.18(a), IV.19(a), IV.20(a) et IV.21(a) montrent la dépendance du coefficient de Seebeck  $S$  des composés étudiés en fonction de la température dans la gamme de température de 200K à 800K. On remarque que  $S$  croît avec l'augmentation de la température en exception d'une diminution de  $S$  pour le composé  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  à partir de  $T > 700\text{K}$  pour la concentration  $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Les figures IV.18(b), IV.19(b), IV.20(b) et IV.21(b) présentent l'évolution de la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ), en fonction de la température. Nous avons observé que le rapport  $\sigma/\tau$  est presque constant dans toute la gamme de température, ce qui implique que ces matériaux sont des semi-conducteurs. On note qu'à température constante,  $\sigma/\tau$  décroît avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charge.

Les figures IV.18(c), IV.19(c), IV.20(c) et IV.21(c) montrent la variation de la conductivité thermique électronique mesurée par le temps de relaxation ( $\kappa/\tau$ ) en fonction de la température des composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $A = \text{Cd}, \text{Zn}$  ;  $X = \text{P}, \text{As}$ ).

Une bonne conductivité thermique tendrait à s'opposer à l'établissement du gradient thermique, c'est-à-dire que la chaleur traverse le matériau sans rencontrer de résistance. L'optimisation des matériaux nécessite donc de chercher à diminuer la conductivité thermique, sans dégrader la conductivité électrique.

Dans le code Boltztrap, on peut calculer la conductivité thermique électronique  $\kappa_{el}$  à l'aide de la loi de Weidemann-Franz [10] :

$$k_{el} = L \cdot \sigma \cdot T \quad (IV.20)$$

Où :  $T$  est la température en K et  $L$  le nombre de Lorenz exprimé en  $V^2.K^{-2}$ .

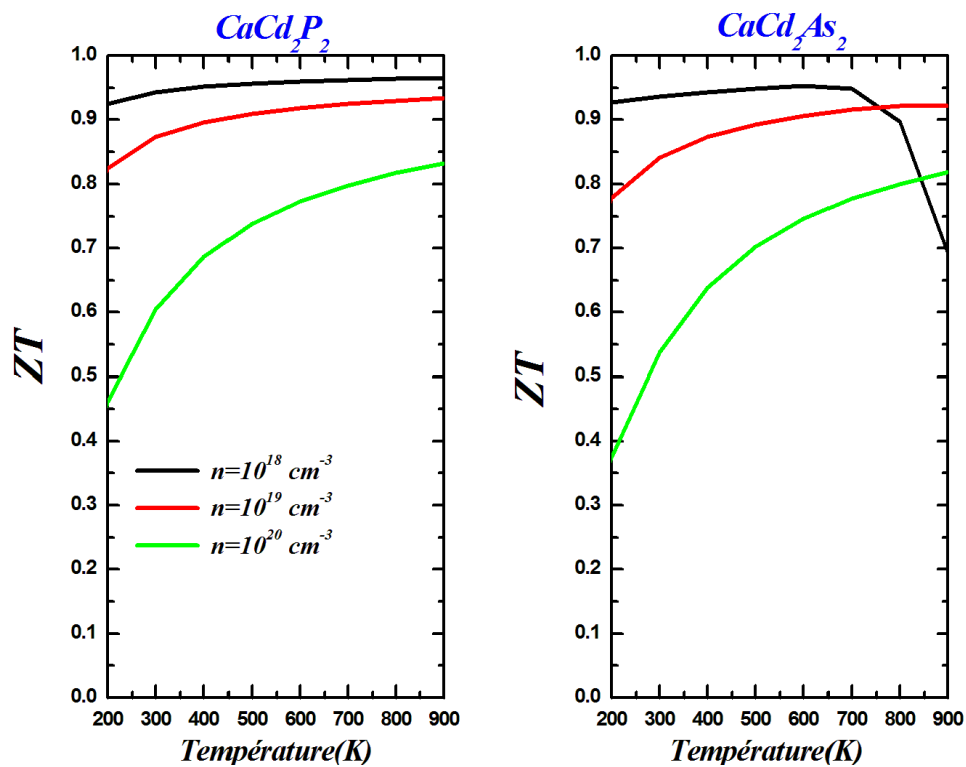
Dans ces figures, on remarque que la conductivité thermique augmente avec l'augmentation de la température et l'augmentation des concentrations des porteurs de charge entre  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour tous les composés étudiés.

Pour la concentration  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , la conductivité thermique varie faiblement, ce qui rend ces composés utilisables à la thermoélectricité avec des concentrations réduites des porteurs de charge.

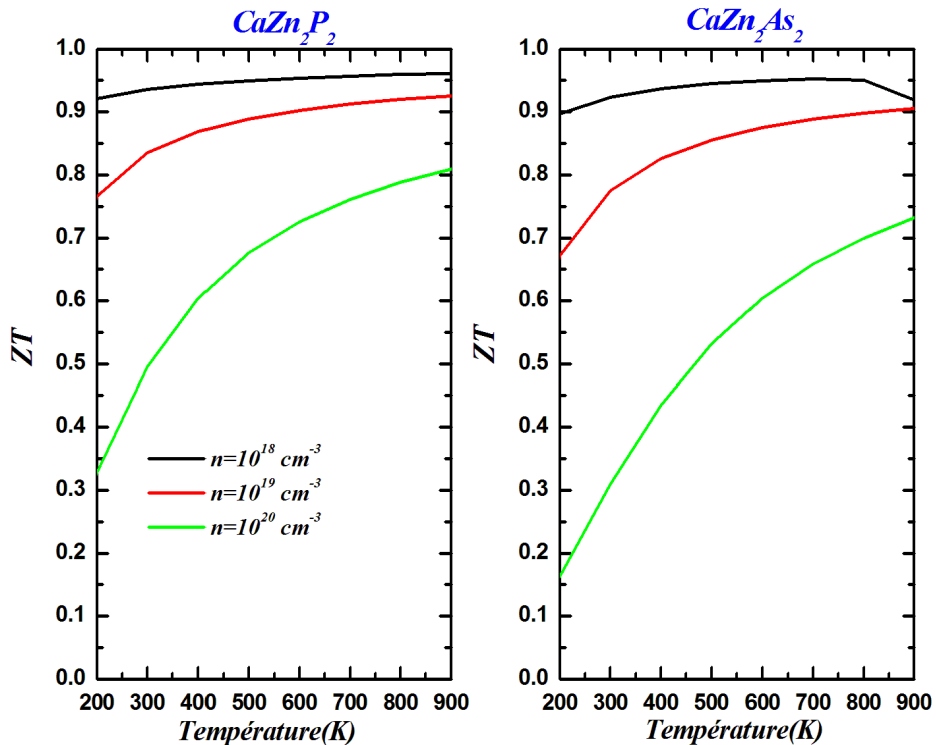
Les figures **IV.18(d)**, **IV.19(d)**, **IV.20(d)** et **IV.21(d)** représentent la variation du facteur de puissance FP en fonction de la température entre 200 K et 800 K des composés  $\text{CaA}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaA}_2\text{As}_2$ . On peut constater que l'augmentation de la température produit une augmentation progressive du facteur de puissance pour les quatre composés étudiés, ce qui est en concordance avec la formule ( $FP = S^2\sigma$ )

Les figures **IV.22** et **IV.23** représentent les dépendances à la température du facteur ZT de  $\text{CaA}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaA}_2\text{As}_2$  dans la gamme de température de 200 K à 800 K. À une concentration des porteurs de charge fixe, le ZT augmente avec la température. Pour  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ , ZT présente une réduction pour une température supérieure à 600 K et une concentration en trous  $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .





**Figure IV.22 :** Variation du facteur  $ZT$  en fonction de la température des composés  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ).



**Figure IV.23 :** Variation du facteur  $ZT$  en fonction de la température des composés  $\text{CaZn}_2\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ).

## IV.8. conclusion

Des calculs détaillés ont été effectués en utilisant l'approche (FP-APW + lo) avec les approches WC-GGA, et TB-mBJ pour étudier les propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Cd}$  ;  $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ).

Les propriétés structurales calculées s'accordent bien avec les données expérimentales disponibles. Les deux composés étudiés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ , sont des semi-conducteurs avec un gap direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) d'environ 1.78 eV pour et 1.20 eV, respectivement, alors que les deux autres composés  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$ , sont des semi-conducteurs avec un gap indirect ( $\text{M}$ - $\Gamma$ ) d'environ 1.38 eV pour et 1.17 eV, respectivement, en utilisant l'approximation GGA-Tb-mBJ.

Les spectres optiques des photons calculés sur un intervalle d'énergie allant de 0 à 20 eV montrent que les composés  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Cd}$  ;  $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ) expriment une forte réponse dans la gamme d'énergie entre la lumière visible et les extrêmes régions UV. Par conséquent, la bande interdite directe et la forte absorption dans ce domaine énergétique, rendent les deux matériaux  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  des bons candidats pour les dispositifs optoélectroniques comparativement aux composés  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  à cause de la bande interdite indirecte de ses derniers.

À partir des résultats des propriétés thermoélectriques, on remarque que pour les composés  $\text{CaA}_2\text{P}_2$ , les paramètres thermoélectriques  $S$ ,  $\kappa$  et  $FP$  augmentent avec l'augmentation de la température, alors que  $\sigma$  est pratiquement invariable avec la température. Pour les composés  $\text{CaA}_2\text{As}_2$ , les paramètres thermoélectriques susmentionnés présentent le même comportement en fonction de la température que  $\text{CaA}_2\text{P}_2$  à l'exception de  $S$  qui commence à diminuer avec une augmentation de  $T > 700\text{K}$  pour la concentration de porteurs  $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . On note aussi que les composés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  montrent des propriétés thermoélectriques intéressantes qui peuvent être améliorées avec un meilleur choix d'élément de dopage.

# Références

---

- [1] J. Wang, M. Yang, M.-Y. Pan, S.-Q. Xia, X.-T. Tao, H. He, G. Darone, S. Bobev, *Inorg. Chem.* 50 .8020-8027. (2011)
- [2] L. Deakin, R. Lam, F. Marsiglio, A. Mar, *J. Alloys Compd.* 338 .69-72. (2002)
- [3] J.Y. Chan, S.M. Kauzlarich, *Chem. Mater.* 9 .3132-3135. (1997)
- [4] S.M. Kauzlarich, S.R. Brown, G. Jeffrey Snyder, *Dalton Trans.* 21 .2099-2107. (2007)
- [5] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64. 195134. (2001)
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, AnAugmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating CrystalProperties, Vienna University of Technology, Austria, (2001).
- [7] Z. Wu, R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 .235116. (2006)
- [8] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 .226401(2009)
- [9] I. Grund, H.U. Schuster, P. Müller, *Z Anorg Allg Chem.* 515 .151. (1984)
- [10] F.D. Murnagham, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30, 244 (1944).
- [11] Peter Klüfers und Albrecht Mewis, *Z. Naturforsch.* 32b .753. (1977)
- [12] Peter Klüfers und Albrecht Mewis, *Z. Naturforsch.* 32b .353. (1977)
- [13] F. Abelés, « *Optical Properties of Solids* », North-Holland Publishing Company (1972).
- [14] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comp. Phys. Commun.* 175 .1. (2006)
- [15] H.A. Kramers *Atti Cong. Intern.Fisica*, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como 2. 545–557 (1927).
- [16] F. Wooten, *optical properties of solids*, Academic New York, (1972).
- [17] D. Penn, *Phys. Rev.* 128 .2093 (1962)
- [18] N. M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, *Phys. Stat. sol. (b)* 93 .k155. (1979)

- [19] P. Hervé, L.K.J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35 .609. (1994)
- [20] K. H. G.Madsen, David J. Singh, *Computer Physics Communications*, 175.67. (2006)
- [21] S.O.Kasap, *thermoelectrical effects in metals: thermocouples*, e-Booklet, (1990-2001)
- [22] L. Zhang and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 80 .075117. (2009)
- [23] G.S.Nolas, J.Sharp and G.H.J; *Thermoelectrics, basic principles and new materials developments*, Springer (2001).
- [24] Eric S. Toberer, Andrew F. May, Brent C. Melot, Espen Flage-Larsen and G. Jeffrey Snyder, *Dalton Trans.* 39 .1046. (2010)

## *Conclusion générale*

Les méthodes théoriques sont devenues au cours des ces dernières années l'un des calculs les plus performants dans la recherche en physique de la matière. Il s'agit d'utiliser les méthodes *ab initio* pour donner aisément une interprétation des spectres expérimentaux et pour prédire, par exemple, les propriétés optoélectroniques de nouveaux matériaux dans le but de remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables à l'état actuel dans les laboratoires.

Dans ce sens, nous avons tenté d'étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des composés de phase Zintl à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées à potentiel total plus orbitales locales (FP-APW+lo) basées sur la théorie de la densité fonctionnelle DFT.

Pour commencer, nous nous sommes concentrés sur les propriétés structurales des composés de phases Zintl  $\text{CaA}_2\text{X}_2$  ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Cd}$  ;  $\text{X}=\text{P}, \text{As}$ ), qui cristallisent dans la structure de type  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  (Le type de structure  $\text{LaLi}_3\text{Sb}_2$ , est une version remplie du type de structure  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ ) d'espace de groupe P-3m1 (No: 164). Après avoir remplacé les coordonnées  $z_A$  et  $z_X$  par leurs valeurs optimisées, l'énergie totale est calculée pour différents volumes  $V$  et à des valeurs du rapport  $c/a$ . Les constantes de réseau et les paramètres linéaires de structure, correspondent bien aux valeurs expérimentales. D'après le calcul de la structure électronique, les composés  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  ont une bande interdite directe ( $\Gamma$ ,  $\Gamma$ ), alors que les composés  $\text{CaZn}_2\text{P}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{As}_2$  ont une bande interdite indirecte (M,  $\Gamma$ ). Il convient de mentionner ici que le formalisme GGA-TB-mBJ /LDA-TB-mBJ produit de meilleures bandes interdites que le LDA et le GGA.

En suivant le comportement des états, nous pouvons voir ici l'occurrence d'un chevauchement entre les états 'p' de X (P, As), les états 's, p, d' de A (Zn, Cd) et les états 's, p' de Ca, ce qui indique un degré significatif d'hybridation entre ces états, suggérant le caractère covalent des liaisons (X-Ca) et (X-A) comme indiqué en haut de la bande de valence dans le spectre des DOS.

En deuxième lieu, Il est nécessaire de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. Dans ce contexte, nous avons calculé les propriétés optiques des composés

CaA<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (A=Zn, Cd ; X=P, As) à base de l'approche GGA TB-mBJ, ainsi que les propriétés de structure électronique pour un photon incident d'énergie  $\hbar\omega$  dans la gamme d'énergie allant de 0 jusqu'à 20 eV.

Nous avons observé que les parties imaginaires des nos composés présentent une anisotropie entre  $\varepsilon_2^{//}(\omega)$  et  $\varepsilon_2^{\perp}(\omega)$  dont les pics sont peut-être causés par une transition électronique directe entre les états 'P' des atomes (P, As) aux états 's, p' de Ca et des états 'p' de (Zn, Cd) aux états 'p' de Ca, puis il y avait une diminution rapide avec l'augmentation de l'énergie des photons, accompagnées par la disparition de cette anisotropie. En utilisant les parties imaginaires  $\varepsilon_2(\omega)$  et réelles  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction complexe diélectrique, la réflectivité  $R(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  ont été calculés pour les composés CaA<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (A=Zn, Cd ; X=P, As) en fonction de l'énergie des photons. Les résultats obtenus dans cette partie indiquent que nos composés sont des matériaux transparents dans la région infrarouge (IR), et ils peuvent absorber toutes les fréquences entre les extrêmes régions visibles et UV, ce qui rend les matériaux à gap directe CaCd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> et CaCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub> des bons candidats aux applications optoélectroniques plus favoris que ceux à gap indirecte CaZn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> et CaZn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> à la lumière visible et UV.

En fin nous avons étudié les propriétés thermoélectriques des ces matériaux en utilisant l'équation de transport de Boltzmann avec l'approche de bande rigide et l'approximation du temps constant de diffusion implémentée dans le code de BoltzTrap.

Le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique ( $\sigma$ ), la conductivité thermique ( $\kappa$ ) et le facteur de puissance ( $S^2\sigma$ ) sont calculés en fonction de la concentration des porteurs de charge pour CaCd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> et CaCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, CaZn<sub>2</sub>P<sub>2</sub> et CaZn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> de type p mise à l'échelle par le temps de relaxation. Sachant que pour les semi-conducteurs de type p, S est positif, et que pour les semi-conducteurs de type n, S est négatif, alors que pour un conducteur parfait, le pouvoir thermoélectrique est supposé nul. Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés de transport pour la concentration des porteurs de charge entre  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et  $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

Pour les quatre composés, la valeur du coefficient de Seebeck diminue avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charge et avec la décroissance de la température, c'est une tendance régulière dans les matériaux thermoélectriques.

La conductivité électrique et la conductivité thermique augmentent avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charge pour tous les systèmes étudiés. On note une faible dépendance de la conductivité électrique à la température contrairement à la conductivité thermique qui augmente avec l'augmentation de la température.

Pour des températures allant de 400 à 800 K, les facteurs de puissance élevés pour le dopage de type p se produisent pour des concentrations de trous comprises entre  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et  $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

La performance des matériaux thermoélectriques est quantifiée par une quantité sans dimension appelée facteur de mérite  $ZT$  ( $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ ) qui peut atteindre la valeur de 0,9 pour  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  et  $\text{CaZn}_2\text{X}_2$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ), respectivement, à l'optimisation de la concentration des porteurs et l'optimisation de la température. Selon cette formule, un bon matériau thermoélectrique est celui qui présente un coefficient de Seebeck élevé, une bonne conductivité électrique et une faible conductivité thermique. Cependant, l'augmentation de  $\sigma$  en augmentant la concentration de porteurs conduit généralement à une diminution de l'amplitude de  $S$  et à une augmentation de  $\kappa$ , par conséquent, il convient de trouver un compromis entre ces paramètres contradictoires.

À une concentration fixe, le coefficient  $ZT$  augmente avec la température pour les quatre composés, notant que pour  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $ZT$  présente une réduction pour une température supérieure à 600 K et une concentration en trous  $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Finalement, on peut conclure que les composés étudiés ont des valeurs du coefficient de Seebeck plus élevées par rapport aux bons matériaux thermoélectriques, ce qui nous confirme que ces systèmes sont des matériaux potentiels pour les applications TE. Par conséquent, Il est à noter que cette étude fait partie d'un effort théorique pour explorer les propriétés de ces composés, notre ambition est donc que ces calculs inspirent d'autres recherches expérimentales.

# Annexes



# Annexe A

# Le code Boltztrap

## Référence

Madsen, G. K. H.; Singh, D. J. *Comput. Phys. Commun.*, 175, 67-71. (2006)

**Le code Boltztrap**

Le programme « Boltzmann Transport Properties » (BoltzTraP) est un outil informatique utilisé pour calculer les coefficients de transport semi-classiques. Le code utilise la structure de bande interpolée pour calculer les dérivées nécessaires pour évaluer les propriétés de transport.

Le programme a été à l'origine interfacé au code WIEN2k, mais peut facilement être interfacé avec d'autres codes de structure de bande tels que (Siesta, Abinit, VASP et Quantum Espresso).

## 1. Paramètres d'entrée

Pour lancer le programme, nous avons besoin un fichier qui décrit les paramètres de BoltzTraP nommé **case.intrans** (où case correspond au nom du répertoire) qui son illustré dans le tableau 1

De plus, nous avons besoin d'un fichier de la structure de bande et de la structure cristalline, **case.energy (so)** et **case.struct**.

**Tableau 1:** les paramètres d'entrée

<b>bandstyle</b>	donne le format de structure de bande injecté. La version actuelle de
<b>D<math>\epsilon</math></b>	<p>définit la finesse du maillage pour la distribution de la conductivité devrait être, Eq. (1).</p> $\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,\mathbf{k}} \sigma_{\alpha\beta}(i, \mathbf{k}) \frac{\delta(\epsilon - \epsilon_{i,\mathbf{k}})}{d\epsilon}, \quad (1)$
<b>ecut</b>	<p>définit la gamme de bandes utilisées autour de <b>eferm</b> dans les intégrales, Eqs. (2) - (3).</p> $\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon, \quad (2)$ $\sigma_{\alpha\beta\gamma}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta\gamma}(\epsilon) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon, \quad (3)$

<b>setgap</b> et <b>gapsize</b>	peuvent être utilisés pour appliquer un opérateur de ciseaux pour forcer une certaine bande interdite.
<b>lpfac</b>	définit la densité de l'interpolation le maillage devrait être et ainsi le R-cutoff dans l'Eq. (4). $\tilde{\varepsilon}_i(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} c_{Ri} S_{\mathbf{R}}(\mathbf{k}), \quad S_{\mathbf{R}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{n} \sum_{\{\Lambda\}} e^{i\mathbf{k} \cdot \Lambda \mathbf{R}}, \quad (4)$
<b>efcut</b>	La gamme de $\mu$ dans laquelle les intégrations doivent être effectuées
<b>tmax</b>	Température maximale à laquelle les intégrations doivent être effectuées
<b>deltat</b>	Le pas de température

Tout la sortie du programme est en unités SI.

## 2. paramètres de sortie

Les traces des tenseurs de conductivité sont écrites en fonction de  $\mu$  et T dans un fichier appelé **case.trace**, ils sont représentés dans le tableau 1.2.

**Tableau 1.2:** paramètres de sortie dans le fichier **case.trace**

Colonne	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Quantité	$\mu$	$T$	$N$	$n(\mu)$	$S$	$\sigma/\tau$	$R_H$	$\kappa^0$	$C$	$\chi$
Unité	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

Colonne 1 : variations des valeurs de potentiel chimique

Colonne 2 : variations des valeurs de températures

Colonne 3 : variation de la charge nucléaire

Colonne 4 : le nombre des carrières de charge calculées comme suit :

$$n(\varepsilon) = \int \sum_b \delta(\varepsilon - \varepsilon_{b,\mathbf{k}}) \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3},$$

Colonne 5 : les valeurs de coefficient de Seebeck calculé comme suit :

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

Colonne 6 : les valeurs de la conductivité électrique calculée comme suit :

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[ \frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon$$

Colonne 7 : les valeurs de la conductivité électrique calculée comme suit :

$$R_{ijk} = \frac{E_j^{\text{ind}}}{J_i^{\text{appl}} B_k^{\text{appl}}} = (\sigma^{-1})_{\alpha j} \sigma_{\alpha\beta k} (\sigma^{-1})_{i\beta}$$

Colonne 8 : les valeurs de la conductivité thermique électronique calculée comme suit :

$$\kappa_{\alpha\beta}^0(T, \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon$$

Colonne 9 : les valeurs de la chaleur électronique spécifique calculée comme suit :

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

Colonne 10 : les valeurs de la susceptibilité magnétique de Pauli calculée comme suit :

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

Annexe B

Publications



# Insight into the optoelectronic and thermoelectric properties of Ca-based Zintl phase $\text{CaCd}_2\text{X}_2$ ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) from first principles calculation

T. Belfarh<sup>a</sup>, M. Batouche<sup>a</sup>, T. Seddik<sup>a,\*\*</sup>, G. Uğur<sup>b</sup>, S. Bin Omran<sup>c</sup>, A. Bouhemadou<sup>d</sup>, Sandeep<sup>e</sup>, Xiaotian Wang<sup>f</sup>, Xiao-Wei Sun<sup>g</sup>, R. Khenata<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000, Algeria

<sup>b</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Gazi University, 06500 Ankara, Turkey

<sup>c</sup> Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O.Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

<sup>d</sup> Laboratory for Developing New Materials and Their Characterization, University of Setif 1, 19000 Setif, Algeria

<sup>e</sup> Department of Physics, Mizoram University, Aizawl, Mizoram 796004, India

<sup>f</sup> School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, PR China

<sup>g</sup> School of Mathematics and Physics, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Zintl compounds  
TB-mBJ  
Structural properties  
Electronic properties  
Optical properties  
Thermoelectric properties

## ABSTRACT

We have studied the structural, optical, electronic and thermoelectric properties of the  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) compounds by using the full-potential augmented plane wave plus local orbitals method (FP-APW + lo). The exchange-correlation potential was treated using both the gradient generalized approximation (WC-GGA) and local density approximation (LDA). The estimated structural parameters, including the lattice parameters and internal coordinates agree well with the available experimental data. Our computed band structure shows that both studied compounds are semiconductors, with direct band gaps ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) of approximately 1.78 eV and 1.2 eV for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ , respectively, using GGA-TB-mBJ approach. The calculated optical spectra reveal a strong response of these materials in the energy range between the visible light and extreme UV regions, making them a good candidate for optoelectronic devices. Thermoelectric parameters, such as thermal conductivity, electrical conductivity, Seebeck coefficient, power factor and figure of merit were calculated. We note that both the  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  compounds show promising thermoelectric properties.

## 1. Introduction

Typical Zintl phases are formed from alkaline or alkaline earth metals and metalloid groups 13, 14 or 15 [1]. They were carefully considered owing to their interesting characteristics, which are desirable for an effective thermoelectric material. Usually, Zintl phases are semiconductors with small band gaps, such as  $\text{YLi}_3\text{Sb}_2$  [2],  $\text{AeZn}_2\text{Pn}_2$  ( $\text{Ae} = \text{alkaline earth}, \text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) [3–5], and  $\text{Eu}_3\text{M}_2\text{P}_4$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ ) [6], or semimetal, such as  $\text{YLi}_3\text{Bi}$  [2] and  $\text{CaZn}_2\text{Sb}_2$  [3].

Recently, with the purpose of developing thermoelectric materials, new compounds containing pnictide atoms with the general chemical formula  $\text{AM}_2\text{Pn}_2$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Yb}, \text{Eu}, \text{Sr}; \text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cu}; \text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ), analogues of Zintl phases, were studied.

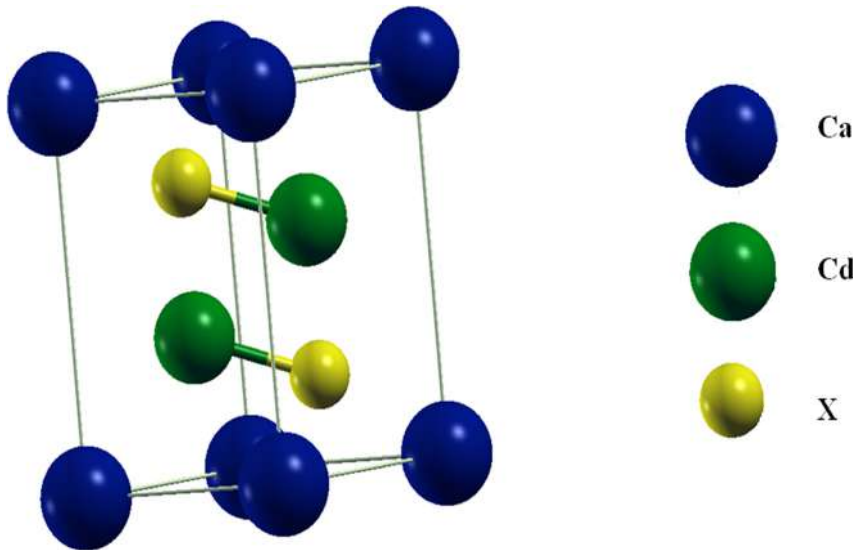
These compounds crystallize favorably in the  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  type-structure ( $I4/mmm$  symmetry group), such as  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Ni}_2\text{As}_2$  [7],

$\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{P}_2$  [8,9],  $\text{EuCo}_2\text{P}_2$  [10],  $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$  [11],  $\text{YbZn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2$  [12],  $\text{EuZn}_2\text{Sb}_2$  [13], and  $\text{YbCd}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_2$  [14], or in the  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  type-structure (space group  $P-3m1$ ), such as  $\text{AZn}_2\text{Pn}_2$  ( $\text{A} = \text{alkali}, \text{alkaline-earth}, \text{or rare-earth metal}, \text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) [15,16]. Among these compounds, the  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) ones, crystallizing with the  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  type-structure [17], have rarely been studied experimentally or theoretically [17,18]. Thus, in the current paper we report the results of our theoretical study of the structural, optoelectronic and thermoelectric properties of  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) compounds by means of the full-potential linearized augmented plane-wave plus local orbitals method (FP-APW + lo). We hope that the results of our present investigation will provide reference data for further experimentation that will uncover their potential for technological applications and complete the existing information regarding these compounds.

\* Corresponding author. LPQ3M-Laboratory, Faculty of Science and Technology, Mascara University, 29000 Mascara, Algeria.

\*\* Corresponding author. LPQ3M-Laboratory, Faculty of Science and Technology, Mascara University, 29000 Mascara, Algeria.

E-mail addresses: [sedik\\_t@yahoo.fr](mailto:sedik_t@yahoo.fr) (T. Seddik), [khenata\\_rabah@yahoo.fr](mailto:khenata_rabah@yahoo.fr), [r\\_khenata@univ-mascara.dz](mailto:r_khenata@univ-mascara.dz) (R. Khenata).



**Fig. 1.** The crystal structure of the  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) compounds. The conventional cell contains one chemical formula. For interpretation of the legend color, the reader is referred to the web version of this article. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

This paper is organized as follows: in section 2, we give a brief description of the used computational technique. section 3 is reserved to the presentation and discussion of the obtained results on the structural, electronic, optical and thermoelectric properties for  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) compounds. Finally, in section 4, we summarize the main conclusions drawn from this study.

## 2. Computational method

To calculate the structural and optoelectronic properties of  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) compounds, we have employed the full-potential augmented plane wave plus local orbitals method (FP-APW + lo) [19] within the Wu and Cohen generalized gradient approximation (WC-GGA) [20] and local density approximation (LDA) [21] for the exchange correlation energy potential. On the other hand, to accurately estimate the optoelectronics properties, the recently modification of the Becke and Johnson (mBJ) exchange potential by Tran and Blaha [22]; the so-called TB-mBJ potential, is employed. The TB-mBJ functional allows a good description of the band structure for both insulators and semiconductors and yields band gap values in good agreement with experiments.

The muffin-tin sphere radius ( $R_{\text{MT}}$ ) for the Ca, Cd, P, and As atoms are chosen to be 2.25, 2.42, 2.30, and 2.40  $a. u.$  (atomic units), respectively. For a good total energy convergence, a plane-wave cut-off of  $K_{\text{max}} = 8.5/R_{\text{MT}}$  (where  $R_{\text{MT}}$  is the smallest muffin-tin radii) is chosen for the expansion of the wave functions in the interstitial region, and the  $k$  integrations over the Brillouin zone (BZ) are performed up to  $12 \times 12 \times 6$  Monkhorst-Pack mesh. A dense  $k$ -grid of  $17 \times 17 \times 9$  is employed for the calculations of the optical properties.

## 3. Results and discussions

### 3.1. Structural properties

Under ambient conditions, the  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) compounds crystallize in the  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  structure [23] with the P-3m1 space group (No: 164), as shown in Fig. 1. The unit cell contains one formula unit with three independent Wyckoff sites, Cd on 2d ( $z_{\text{Cd}}$ ), Ca on 1a and X = (P, As) on 2d ( $z_{\text{X}}$ ), where  $z_{\text{Cd}}$  and  $z_{\text{X}}$  are the  $z$ -coordinates of the Cd and X atoms, respectively. Thus, there are four free structural parameters; the lattice parameter  $a$ , the  $c/a$  ratio and the two internal parameters  $z_{\text{Cd}}$  and  $z_{\text{X}}$ , to be optimized. Therefore, the calculations have been achieved in two steps. First, we relax the  $z$ -coordinates of the cadmium and X ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ )

atoms until the forces on the ions are less than  $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Second, after replacing  $z_{\text{Cd}}$  and  $z_{\text{X}}$  coordinates by their optimized values, the total energy is calculated for different volumes  $V$  and  $c/a$  ratios. Then, the calculated total energies with respect to the volumes are adjusted to the Murnaghan equation of state [24]:

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

to determine the equilibrium volume  $V_0$  of the unit cell, lattice constants  $a$  and  $c$ , the bulk module  $B$  and its first derivative  $B'$ . The deduced structural parameters are presented in Table 1, along with the available experimental data for comparison. From this table, we can note that our predicted equilibrium lattice parameters ( $a$  and  $c$ ) and the  $c/a$  ratio, as well as the optimized  $z$ -coordinates ( $z_{\text{Cd}}$  and  $z_{\text{X}}$ ), obtained using both GGA and LDA functional are in good agreement with the available experimental values [17,18]. The differences between our calculated lattice constants  $a$  and  $c$  and their corresponding measured ones are approximately 0.4% (0.09%) and 0.9% (0.19%) for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and 0.2% (0.11%) and 0.8% (0.26%) for  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  when the GGA (LDA) is used. Nevertheless, in the case of the bulk modulus, a direct comparison of our estimated value is not feasible because no experimental data are available. We note that our value of the bulk modulus for the  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  compound is somewhat larger than that of the  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  compound. This might be due to the fact that the unit cell of  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  is larger than that of  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ; the atomic radius of the As atom is larger than that of the P atom. This also affects the interatomic distances  $d_{\text{Ca-X}}$  and  $d_{\text{Cd-X}}$  (Table 2); those of  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  are greater than those of  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  compound.

**Table 1**

Calculated value of the lattice parameters  $a$  and  $c$  in ( $\text{\AA}$ ), the bulk modulus  $B$  in (GPa) and its first pressure derivative  $B'$ , and the internal parameters  $z_{\text{Cd}}$ ,  $z_{\text{X}}$  for the  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) compounds compared with experimental data.

System	$a$	$c$	$c/a$	$z_{\text{Cd}}$	$z_{\text{X}}$	$B$	$B'$
$\text{CaCd}_2\text{P}_2$							
This work GGA	4.259	6.967	1.636	0.6369	0.2405	69.09	4.64
LDA	4.281	7.017	1.639	0.6369	0.2405	76.69	4.81
Expt. [17,18]	4.277	7.031	1.644	0.6369	0.2405	–	–
$\text{CaCd}_2\text{As}_2$							
This work GGA	4.380	7.126	1.627	0.6326	0.2361	61.31	4.72
LDA	4.396	7.165	1.629	0.6326	0.2362	68.04	4.89
Expt. [17,18]	4.391	7.184	1.636	0.6331	0.2382	–	–

**Table 2**  
Calculated interatomic distance.

		$d_{A-X}$	$d_{B-X}$	$d_{B-B}$
CaCd <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	This work Expt. [17]	2.975	2.603	3.112
		2.993	2.615	3.131
CaCd <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	This work Expt. [17]	3.030	2.634	3.156
		3.059	2.698	3.176

### 3.2. Electronic properties

In this section we turn our attention to study the electronic properties of CaCd<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = P, As) compounds via calculating their energy band structures and densities of states (DOS). The computed band structures of CaCd<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = P, As) compounds through both the GGA/LDA and GGA/LDA-TB-mBJ approximations are shown in Fig. 2 along some selected high-symmetry directions in the Brillouin zone (BZ). The zero energy is chosen to match the valence band top. Fig. 2 shows that the maximum of the valence band and the minimum of the conduction band are both located in the  $\Gamma$  point in both considered compounds, revealing that these compounds are direct band gap semiconductors. The calculated fundamental band gaps ( $\Gamma_V - \Gamma_C$ ) are 0.81 (0.68) eV and 0.20 (0.095) eV for CaCd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> and CaCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, respectively, using the GGA (LDA). Band structure calculations using the GGA (LDA)-TB-mBJ approach supports the GGA/LDA results concerning the nature of the band gap and the semi-conducting character of the studied materials, but considerably enhances the band gap values, which are 1.78 (1.74) eV and 1.20 (1.15) eV for CaCd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> and CaCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, respectively. Moreover, one can observe that the conduction bands around the conduction band minimum (CBM) are more dispersive than the valence bands around the valence band maximum (VBM), indicating that the electron effective mass will be smaller than the hole one. This suggests that the Seebeck coefficient of the *p*-doping title compounds will be higher than the *n*-doping ones.

To achieve a deeper understanding of the electronic structure, the total and partial atomic densities of states (TDOS and PDOS) of CaCd<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = P, As) compounds were calculated. Fig. 3 shows the TDOS and PDOS diagrams of CaCd<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = P, As) using the GGA-TB-mBJ approach. Following Fig. 3, there are three valence band groups. The lowest one, ranging from 11.2 eV to 10.5 eV in CaCd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (from 11.6 eV to 10.8 eV in CaCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>), is predominantly composed of the Cd 'd' and P 's' orbitals (Cd 'd' and As 's' orbitals). The second valence band group, ranging from -9 eV to -8.5 eV in CaCd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (from -9 eV to -8 eV in CaCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>) is dominantly comes from the filled Cd 'd' states mixed with P/As 's' states and a small contribution from the Ca 'p' states. This energy region is characterized by flat bands (Fig. 2). The second valence band group is separated from the upper valence band (UVB) by a gap of approximately 2.5 eV (3.0 eV) in CaCd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (CaCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>). The third group, located in the energy range between the Fermi level and approximately -5.0 eV, is mainly dominated by P/As 'p' states with a mixture of Cd 's, p, d' states, along with a small contribution of Ca 's, p' states. We can see here the occurrence of an overlap between the X (P, As) 'p' states, Cd 's, p, d' states and Ca 's, p' states, which indicates a significant degree of hybridization between these states, suggesting covalent character of the (X—Ca) and (X—Cd) bonds. The bottom of the conduction band (CBM) is dominated by the Ca 's, p' states mixed with the Cd 's, p' states and the P/As 'p' states.

### 3.3. Optical properties

Optical properties of solids are of practical interest; their study has been proven to be a powerful tool for understanding the electronic and atomic structure of materials [25]. The dielectric function is a very important optical parameter because it is the fundamental feature of the linear response of materials to incident electromagnetic wave and uniquely determines the propagation behavior of radiation in materials. The imaginary part of the dielectric function, can be calculated via the following relation [26]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k \quad (2)$$

where the integral symbol represents integration over the first Brillouin zone,  $M_{cv}(k) = \langle u_{ck} | e \cdot \nabla | u_{vk} \rangle$  represents the momentum dipole elements,  $e$  represents the potential vector defined by the electric field, which represents the matrix elements for direct transitions between the valence  $u_{vk}(r)$  and conduction band  $u_{ck}(r)$  states, and  $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$  represents the corresponding transition energy. The real part of the dielectric tensor  $Re(\epsilon_{\alpha\beta}) = \epsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)$  can be derived from the imaginary part by employing the Kramers-Kronig relation [27]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3)$$

where  $P$  implies the principal value of the integral. The remainder of the macroscopic optical functions, such as the refractive index,  $n(\omega)$ , reflectivity coefficient,  $R(\omega)$ , and absorption coefficient,  $\alpha$ , can be derived easily from the dielectric function  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)$ . In this framework, we compute the optical properties of CaCd<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = P, As) based on our GGA-TB-mBJ electronic structure calculations for incident radiation in the energy range from 0 up to 20 eV. According to the symmetry of the materials studied here, the optical spectra were calculated for two polarizations of the electric field vector of the incident radiation:

perpendicular to the *c*-axis ( $\vec{E}^\perp$ ) and parallel to *c*-axis ( $\vec{E}^\parallel$ ).

Fig. 4 (a and b panels) represents the spectrum of the imaginary part ( $\epsilon_2(\omega)$ ) of the complex dielectric function with respect to the photon energy for CaCd<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = P, As) compounds corresponding to the absorption of photons induced by the electronic transitions from the filled valence band ( $V_i$ ) to the unfilled conduction band ( $C_i$ ). We can observe that  $\epsilon_2(\omega)$  of the both compounds exhibit a noticeable anisotropy between  $\epsilon_2^\perp(\omega)$  and  $\epsilon_2^\parallel(\omega)$  in the energy range from 1.0 eV to 7.0 eV. In this interval of energy, the  $\epsilon_2^\perp(\omega)$  spectrum presents a single sharp peak at approximately 4.04 eV for CaCd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> and 3.79 eV for CaCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. These peaks are possibly caused by a direct electronic transitions from the pnictides (P, As) 'p' states to the Ca 's, p' states and from the Cd 'p' states to the Ca 's, p'. After that, both the  $\epsilon_2^\perp(\omega)$  and  $\epsilon_2^\parallel(\omega)$  curves diminish swiftly with increasing photon energy, accompanied by the disappearing of the anisotropy between  $\epsilon_2^\perp(\omega)$  and  $\epsilon_2^\parallel(\omega)$ .

Fig. 4 (c and d panels) represents the spectrum of the real part ( $\epsilon_1(\omega)$ ) of the complex dielectric function with respect to photon energy for CaCd<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = P, As). The real part of the dielectric function characterizes the dispersion of radiation during its passage through a medium. The central peak of  $\epsilon_1^\perp(\omega)$  ( $\epsilon_1^\parallel(\omega)$ ) are situated approximately at 3.00 eV (2.97 eV) for CaCd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> and 2.81 eV (2.84 eV) for CaCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, i.e., they are in the visible-light region. This peak is followed by a rapid reduction and  $\epsilon_1(\omega)$  becomes negative in the energy interval where the photons are damped (damping of the electromagnetic ray), then followed by a gradual increase to zero at approximately 13.90 for CaCd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> and 13.70 eV for CaCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. There is a shift of approximately 0.03 eV between the principal peaks of  $\epsilon_2^\perp(\omega)$  and  $\epsilon_2^\parallel(\omega)$  in both compounds. The static dielectric constants  $\epsilon_1^\perp(0)$  ( $\epsilon_1^\parallel(0)$ ) are found to be 9.09 (9.26) and 10.40 (10.66) for CaCd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> and CaCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub> materials, respectively. Thus, we note that  $\epsilon_1(0)$  of CaCd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> is less than  $\epsilon_1(0)$  of CaCd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, which is consistent with the known relationship [28]:

$$\epsilon(0) = 1 + \left( \frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (4)$$

where  $\omega_p$  is the plasma frequency. The constant  $\epsilon(0)$  is inversely proportional to the energy band gap.

Using the imaginary ( $\epsilon_2(\omega)$ ) and real ( $\epsilon_1(\omega)$ ) parts of the dielectric complex function, the reflectivity coefficient  $R(\omega)$ , the refractive index  $n(\omega)$  and the absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  were calculated for CaCd<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = P, As) compounds as functions of photon energy. Fig. 5 (a and b



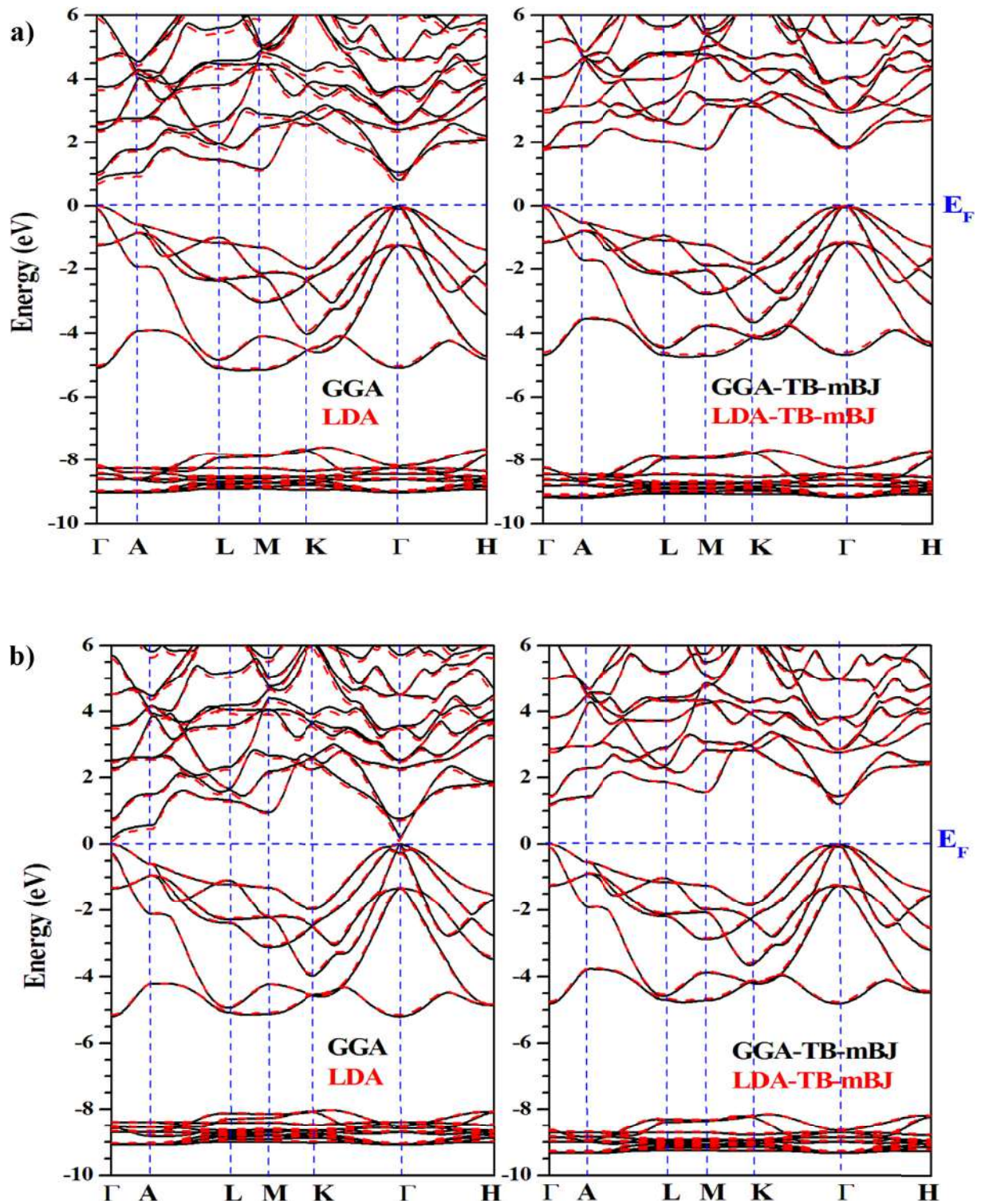


Fig. 2. Calculated Band structures of  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  (panel a) and  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  (panel b) along selected symmetry directions using both the LDA-TB-mBJ (red dashed line) and GGA-TB-mBJ (black solid line). Both valence band maximum and conduction band minimum are located at the  $\Gamma$ -point of the Brillouin zone. The zero energy is at the valence band maximum. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

panels) represents the reflectivity  $R(\omega)$ , which is defined as the proportion of electromagnetic energy reflected at the surface of the material; it may vary as a function of the wavelength and is generally expressed as a percentage. The  $R^+(\omega)$  ( $R''(\omega)$ ) spectra starts at approximately 25.19% (25.54%) for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and at 27.74% (28.22%) for  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  and then increases with some oscillations from an energy of approximately

2.5 eV–9.0 eV for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and from 2.5 eV to 8.0 eV for  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ . Moreover,  $R^+(\omega)$  ( $R''(\omega)$ ) attains a maximum of 49.29% (52.26%) for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and 51.31% (54.56%) for  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  in the ultra-violet (UV) region, which corresponds to the minimum values of the  $\epsilon_1(\omega)$  spectra. Then, the coefficient of reflectivity  $R(\omega)$  drops suddenly at an energy of approximately 10 eV for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and 9.5 eV for  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ .

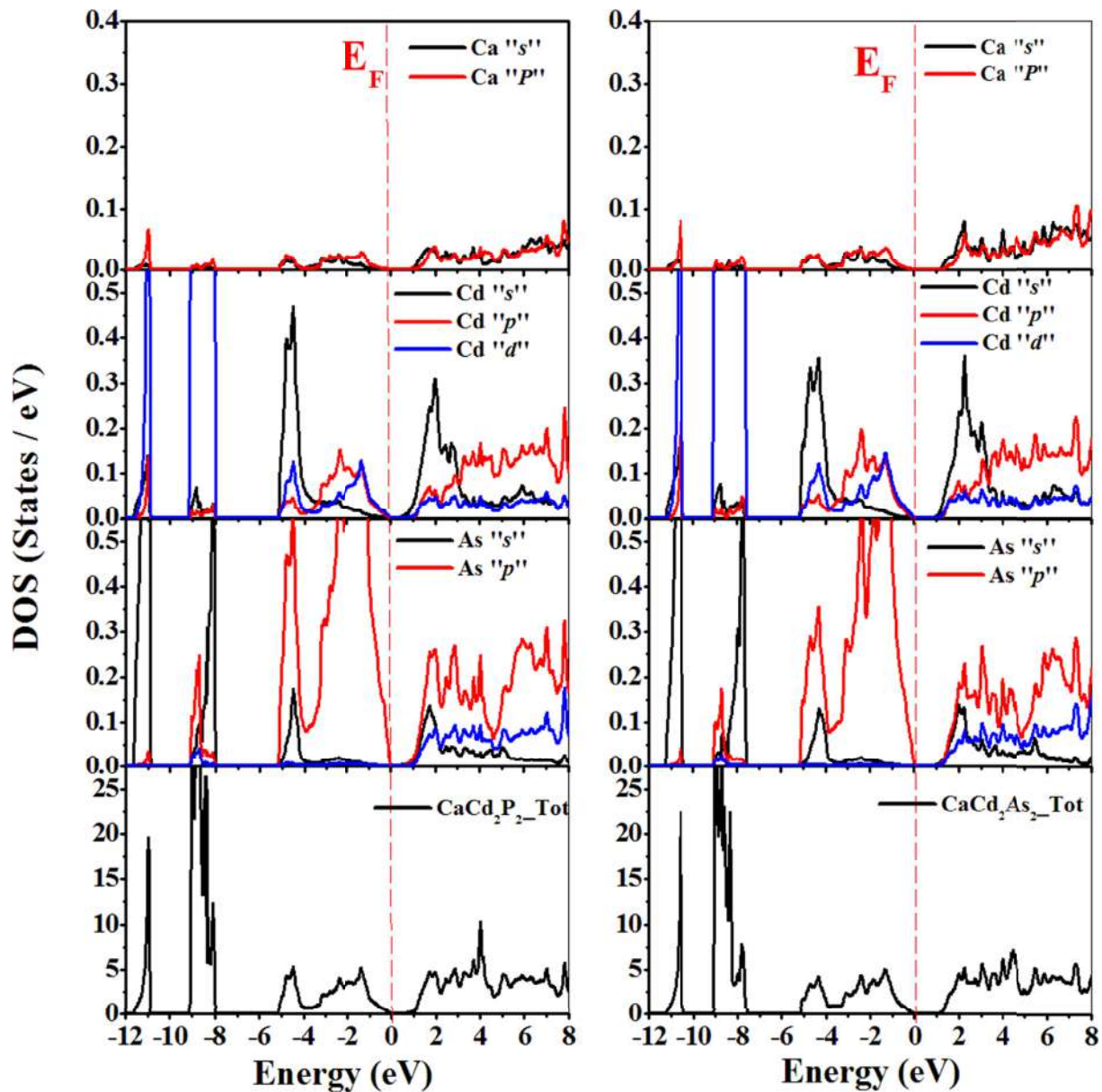


Fig. 3. Calculated Total and partial densities of states (TDOS and PDOS) diagrams for the  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}$  and  $\text{As}$ ) compound (Only those calculated using the GGA-TB-mBJ are shown for sake of brevity). The Fermi level is at zero.

Fig. 5 (c and d panels) illustrates the frequency dependence of the refractive index  $n(\omega)$  of the  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}$ ,  $\text{As}$ ) compounds. The  $n^+(\omega)$  ( $n''(\omega)$ ) increases from a static value to get a maximum value of approximately 4.22 (4.37) at the energies of approximately 3.06 eV (3.0 eV) for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and 4.21 (4.58) at the energies of approximately 2.92 eV (2.89 eV) for  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ . Then,  $n^+(\omega)$  ( $n''(\omega)$ ) decreases swiftly with the photon energy to reach a minimum value of less than 1 in the UV region. The refractive index can be estimated from the following empirical relation [29]:

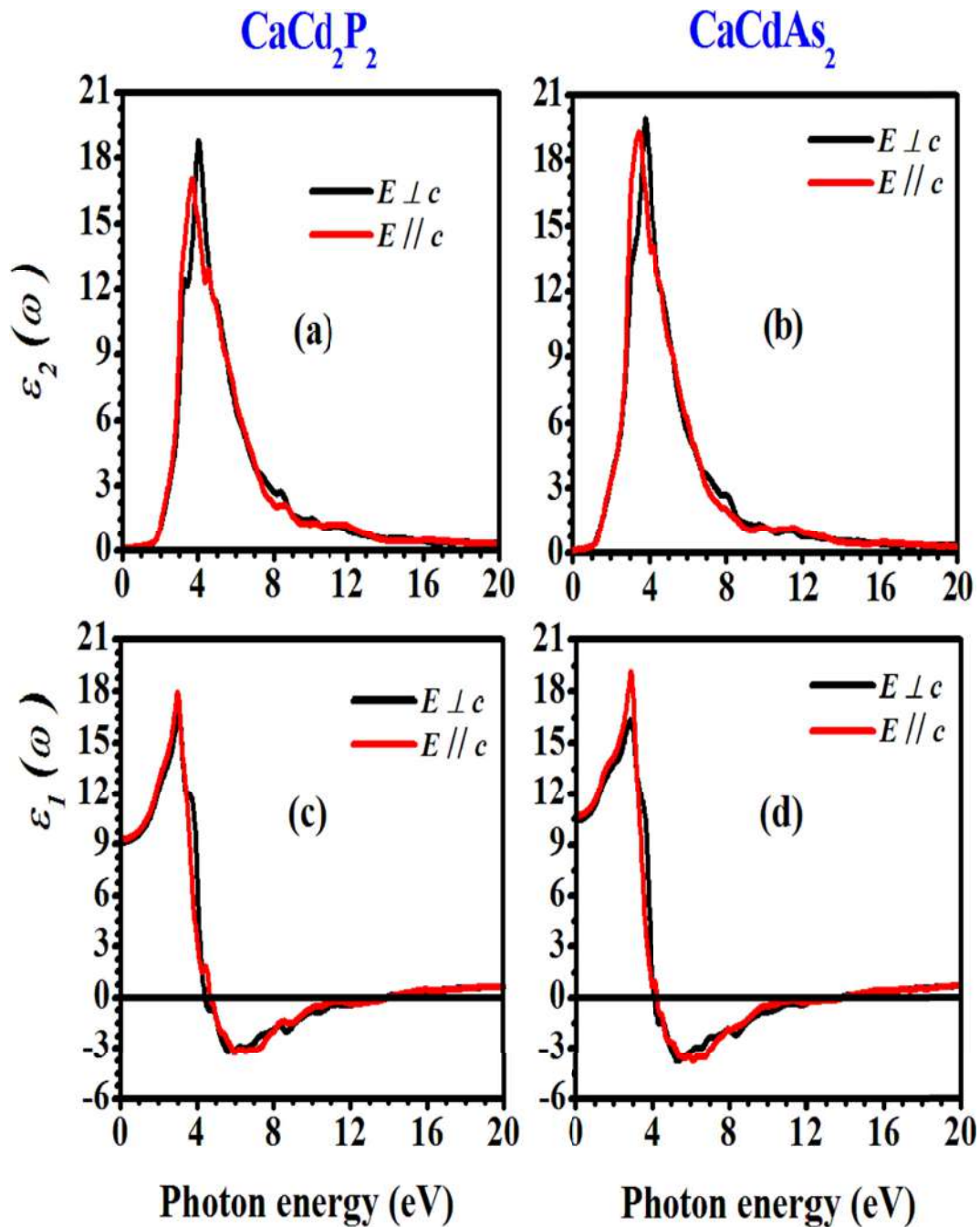
$$n = \alpha + \beta E_g \quad (5)$$

where  $\alpha = 4.084$  and  $\beta = -0.62 \text{ eV}^{-1}$ . Using this relation, the static refractive index is approximately equal to 2.98 (3.34) for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  ( $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ), which is in a good agreement with the direction averaged value of  $n(0)$  of approximately 3.02 (3.24) for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  ( $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ) that is obtained from first-principles calculations of the  $n(\omega)$  spectra. Another empirical expression by Hervé and Vandamme [30]:

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \quad (6)$$

where  $A$  and  $B$  are numerical constants with values of 13.6 eV and 3.4 eV, respectively, was also used to calculate the refractive index. By applying this expression, the static refractive index values for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  are 2.81 and 3.12, respectively. These results are close to the ones derived from first-principles calculation of the  $n(\omega)$  spectra. We note that the refractive index decreases with increasing band gap.

Fig. 5 (e and f panels) shows the absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  curves of  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ , which is a property that defines the amount of light absorbed by a material. This coefficient is directly linked to the electronic transitions between the occupied states and unoccupied ones. A wide absorption region ranging from the visible-light to the UV region, with a maximum at 4.06 eV (3.74 eV) and 3.85 eV (3.52 eV) for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ , respectively. These peaks are mainly related to the electronic transitions from the pnictides (P, As) 'p' states to the Ca 's, p' ones



**Fig. 4.** The GGA-TB-mBJ calculated imaginary ( $\epsilon_2(\omega)$ ) and real ( $\epsilon_1(\omega)$ ) parts of the dielectric complex function spectra for incident radiation polarized along the c-axis ( $E//c$ ) and perpendicular to c-axis ( $E \perp c$ ) for the  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $X = \text{P}$  and  $\text{As}$ ) compounds.

and from the Cd 'p' states to the Ca 's, p' ones. These results indicate that the considered compounds are transparent materials in the infrared (IR) region, which makes them suitable candidates for visible-light and UV optoelectronic applications.

### 3.4. Thermoelectric properties

Thermoelectric materials (TE) are used to convert thermal energy into electrical energy. It is the flow of heat that causes the displacement of charge carriers and consequently the birth of an electric current. This physical phenomenon is called thermoelectricity and it is of great interest for sustainable energy and environmental requirements. In the present work, we have investigated the thermoelectric properties of the title materials using the Boltzmann transport equation with the rigid band

approach and the constant scattering time approximation as implemented in the BoltzTrap code [31]. The Seebeck coefficient ( $S$ ; called also thermopower), which quantifies the ratio between the electrical potential and the temperature gradient ( $S = \Delta V/\Delta T$ ) [32], and the electrical conductivity ( $\sigma$ ) as functions of absolute temperature  $T$  and chemical potential  $\mu$  can be calculated by integrating the transport distribution [31,33]:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[ \frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (7)$$

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) (\epsilon - \mu) \left[ \frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (8)$$

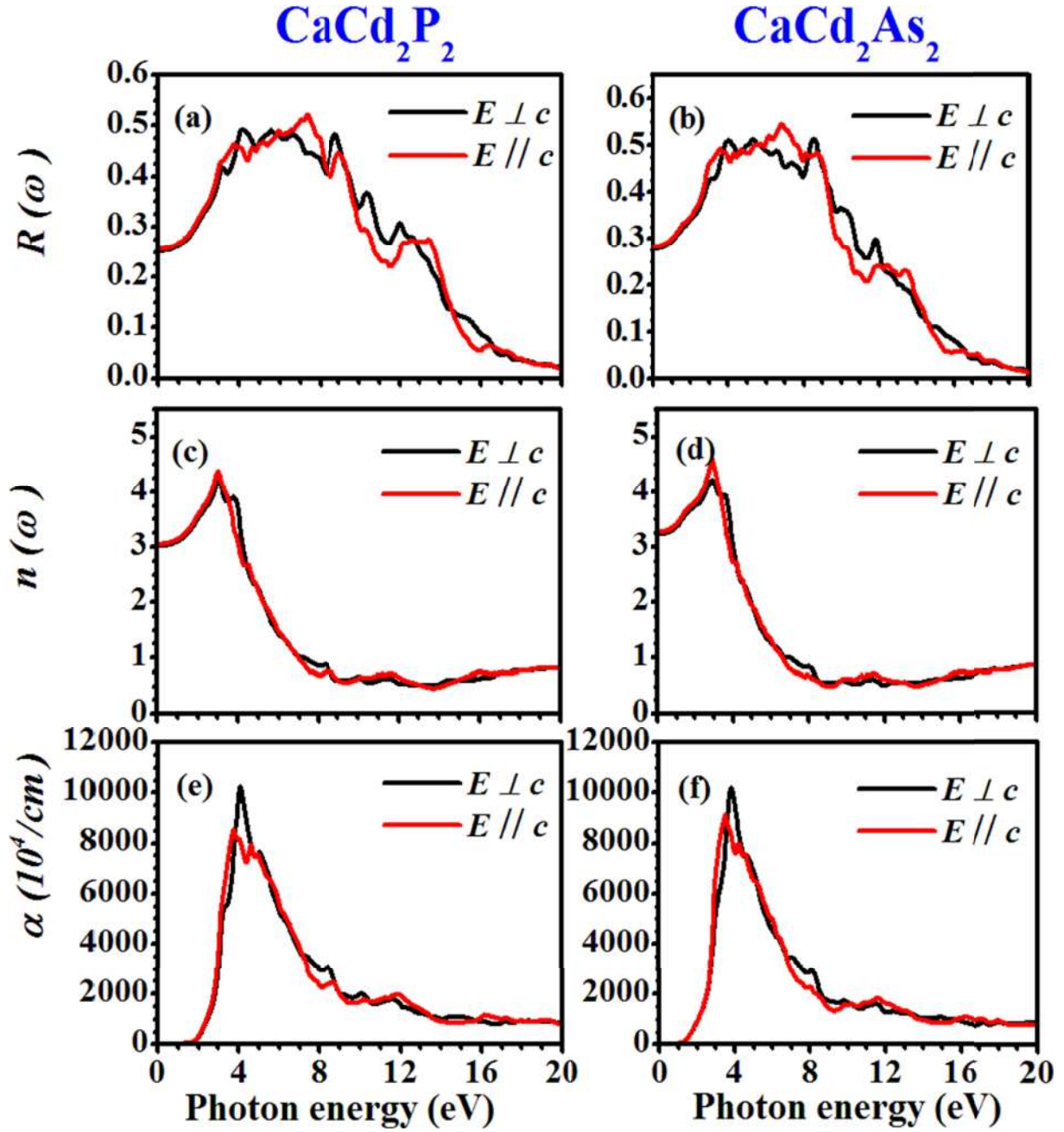


Fig. 5. The GGA-TB-mBJ calculated reflectivity coefficient  $R(\omega)$ , refractive index  $n(\omega)$ , and absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  spectra for incident radiation polarized along the  $c$ -axis ( $E // c$ ) and perpendicular to  $c$ -axis ( $E \perp c$ ) for the  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $X = \text{P}$  and  $\text{As}$ ) compounds.

Here,  $\Omega$  is the volume of the unit cell,  $f$  is the Fermi-Dirac distribution function and  $e$  is the electron charge. The energy projected transport distribution  $\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)$ , which contains the system dependent information, can be expressed as:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{e^2}{N} \sum_{i,k} \tau_{i,k} v_{\alpha}(i, k) v_{\beta}(i, k) \frac{\delta(\epsilon - \epsilon_{i,k})}{\delta\epsilon} \quad (9)$$

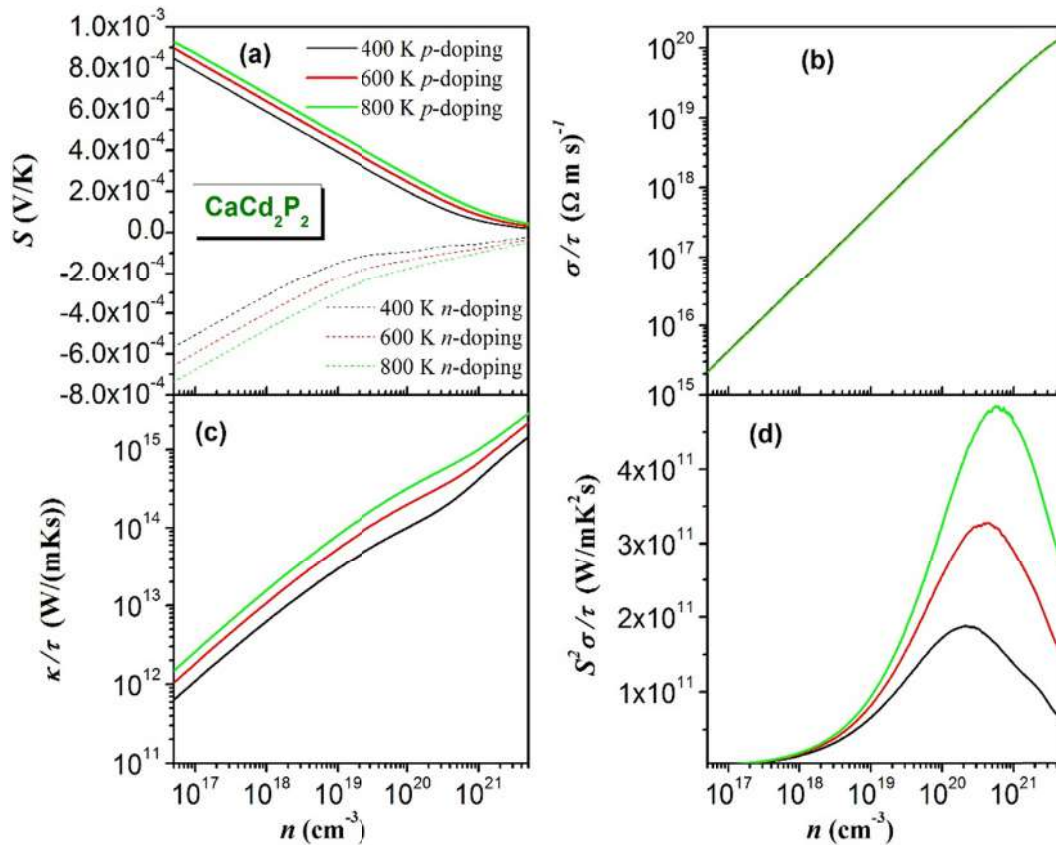
where  $N$  is the number of  $k$ -points,  $i$  is the band index,  $\mathbf{k}$  is the wave vector and  $v_{\alpha}(i, k)$  is the group velocity, which can be obtained from the band structure calculation as:

$$v_{\alpha}(i, k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\delta\epsilon_{i,k}}{\delta k_{\alpha}} \quad (10)$$

The wave vector dependent relaxation time ( $\tau_{i,k}$ ) appearing in Eq. (9)

is difficult to be determined from first-principles calculations and hence eq. (9) is solved under constant relaxation time approximation (RTA) [31]. Within the RTA, the Seebeck coefficient can be calculated without any adjustable parameters; however, the electrical conductivity has to be calculated with respect to the relaxation time.

Figs. 6 (a) and 7 (a) show the variations of Seebeck coefficient ( $S$ ) as function of charge carrier concentration for  $n$ -type and  $p$ -type  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ , respectively, for  $T = 400, 600$  and  $800$ . For  $p$ -type semiconductors,  $S$  is positive, while for  $n$ -type semiconductors,  $S$  is negative. For a perfect conductor, the thermoelectric power is assumed to be zero [34]. In the present work, the transport properties of the title compounds are calculated by averaging over the three principal crystal axes. We have investigated the transport properties for carrier charge concentration between  $5 \times 10^{16}$  and  $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , which is an optimum concentration range for better thermoelectric performance. From Figs. 6 (a) and 7(a),



**Fig. 6.** The GGA-TB-mBJ calculated charge carrier concentration dependences of the Seebeck coefficient (panel a), electrical conductivity scaled by relaxation time (panel b), electronic conductivity scaled by relaxation time (panel c) and power factor (panel d) for  $T = 400, 600$  and  $800$  K for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ .

one observes that the magnitude (absolute value) of Seebeck coefficient decreases with increasing carrier concentration and decreasing temperature for both  $n$ -type and  $p$ -type considered compounds; this is a regular trend in thermoelectric materials. We have found that at the same charge carrier concentration and temperature the magnitude of Seebeck coefficient values of the  $p$ -doping title compounds are higher than that of the corresponding  $n$ -doping ones throughout the studied charge carrier concentration and temperature ranges. This might be due to the fact that the valence band maximum is less dispersive than the conduction band minimum in the title compounds, i.e., the hole effective mass is higher than the electron one. One can conclude that the  $p$ -doping compounds are more favorable for thermoelectric performance for both investigated compounds. Therefore, in the present work, we focus our interest for the  $p$ -doping compounds. Both studied compounds show a Seebeck coefficient higher than  $200 \mu\text{V/K}$  for a doping concentration up to  $10^{20} \text{cm}^{-3}$ . Good bulk thermoelectric materials have Seebeck coefficients with magnitudes in the range  $200 \mu\text{V/K}$ – $300 \mu\text{V/K}$  at the temperature and doping level where their performance is best. Therefore, one can conclude that the studied compounds have higher value of Seebeck coefficient compared with good TE materials, which lead us to claim that studied systems are potential materials for TE applications. One can observe a bipolar reduction of  $S$  occurs for carrier concentrations below approximately  $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  in  $p$ -doping  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  at  $800$  K, which restricts the performance of  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  at high temperature. One can also note that  $S$  of  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  is slightly higher than that of  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ , which might be due to the fact that the band gap of  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  is larger than that of  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ . At room temperature and carrier concentration about of  $1.5$  ( $3.5$ )  $\times 10^{19}$ , the values of  $S$  are about  $322$  ( $262$ )  $\mu\text{V/K}$  and  $291$  ( $235$ )  $\mu\text{V/K}$  for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ , respectively, which greater than the value of  $159 \mu\text{V/K}$  for  $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$  and  $120 \mu\text{V/K}$  for  $\text{CaZn}_2\text{Sb}_2$  [35].

**Figs. 6 (b) and 7(b)** present hole concentration dependence of the electrical conductivity scaled by relaxation time ( $\sigma/\tau$ ). The  $\sigma/\tau$  value increases with increasing hole concentration for both investigated systems. One notes the weak dependence of the  $\sigma/\tau$  on temperature; the  $\sigma/\tau$  versus hole concentration curves are practically superimposed. **Figs. 6 (c) and 7(c)** shows that the electronic thermal conductivity ( $\kappa_e/\tau$ ) increases with increasing charge carrier and increasing temperature.

**Figs. 6(d) and 7(d)** depict the hole dependence of the power factor. The power factor ( $PF$ ;  $PF = \sigma S^2$ ) measures the electricity production capacity of TE material. For temperature ranging from  $400$  to  $800$  K, the high power factors for  $p$ -type doping occur for hole concentrations in the range  $2 \times 10^{20}$ – $6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ .

The performance of thermoelectric materials is quantified by a dimensionless quantity called figure of merit  $ZT$  given by  $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ , where  $\kappa$  is the thermal conductivity, including the electronic ( $\kappa_{el}$ ) and lattice ( $\kappa_l$ ) thermal conductivities. The optimization of materials for use in thermoelectric energy conversion requires the optimization of their electrical and thermal transport properties to maximize  $ZT$ . According to this formula, a good thermoelectric material is the one that has a high Seebeck coefficient, good electrical conductivity and low thermal conductivity. However, increasing  $\sigma$  by increasing the carrier concentration usually leads to a decrease in the magnitude of  $S$  and an increase in  $\kappa_{el}$ . Therefore, one should find a compromise between these conflicting parameters. **Fig. 8** shows the variations of the figure of merit factor of  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  as function of hole concentration for  $T = 400, 600$  and  $800$  K. One can note that the figure of merit  $ZT$  can reach the value of  $0.97$  at the optimized carrier concentration and temperature. It is worth to note here that the lattice thermal conductivity is not taken into account; therefore, the estimated  $ZT$  may be somewhat overestimated for

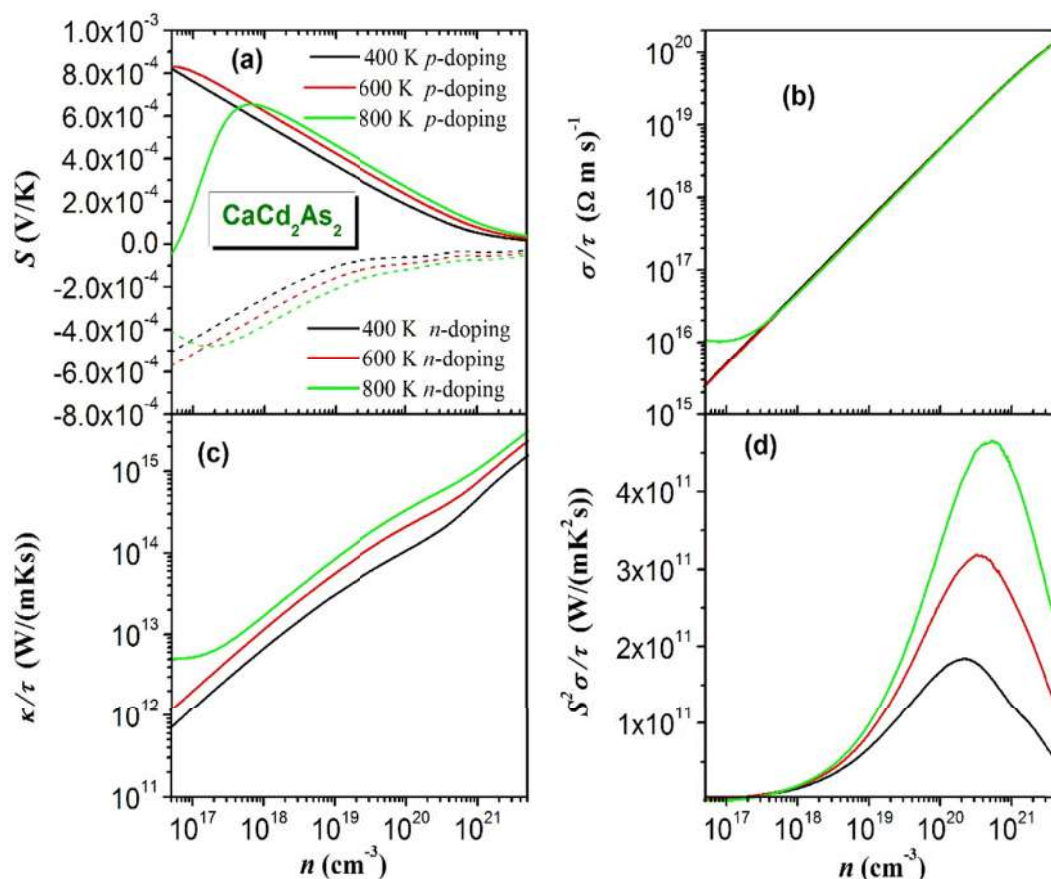


Fig. 7. The GGA-TB-mBJ calculated Charge carrier concentration dependences of the Seebeck coefficient (panel a), electrical conductivity scaled by relaxation time (panel b), electronic conductivity scaled by relaxation time (panel c) and power factor (panel d) for  $T = 400, 600$  and  $800$  K for  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ .

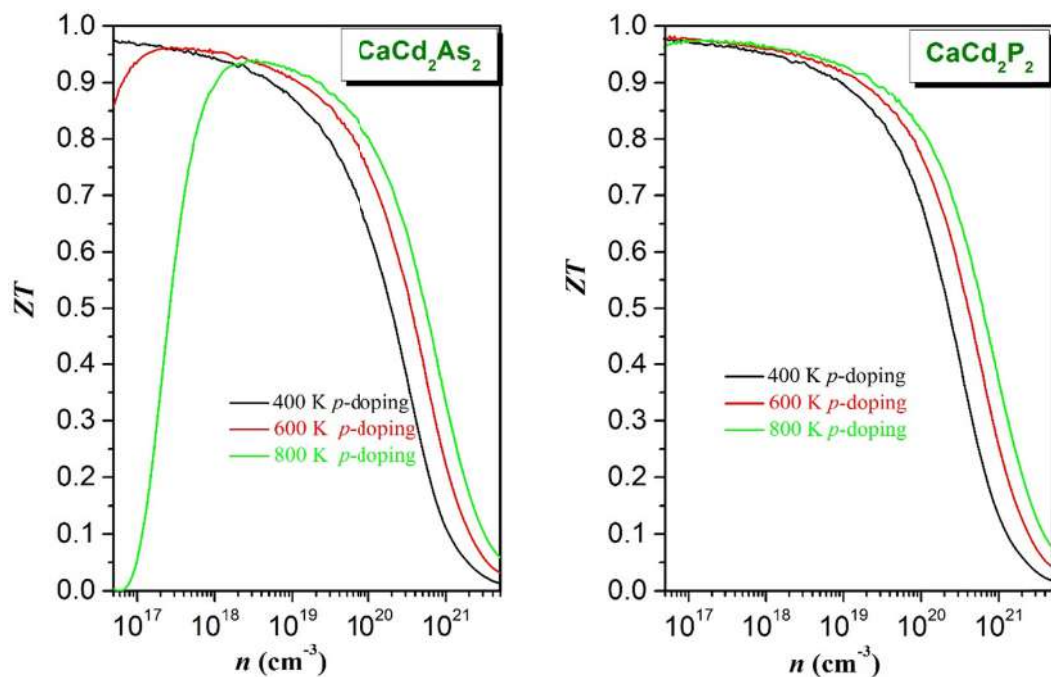


Fig. 8. The GGA-TB-mBJ calculated hole concentration dependence of the figure of merit  $ZT$  for  $T = 400, 600$  and  $800$  K for the  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $X = \text{P}$  and  $\text{As}$ ) compounds.

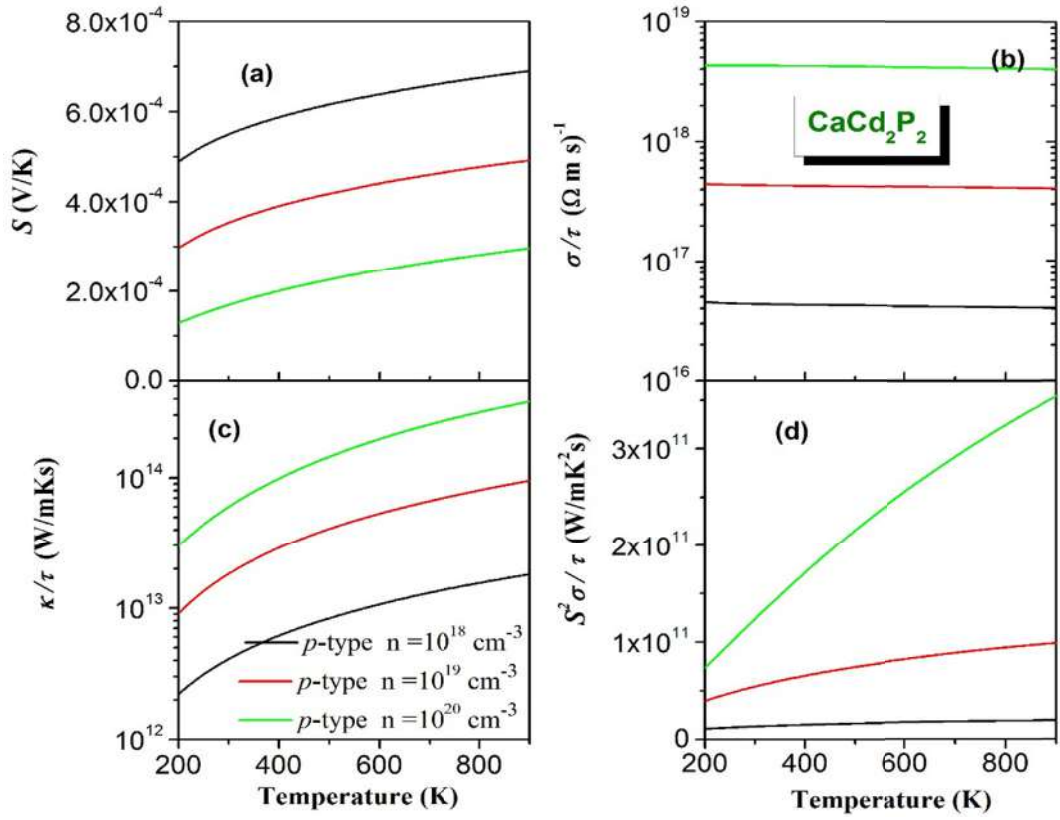


Fig. 9. The GGA-TB-mBJ calculated temperature dependences of the Seebeck coefficient (panel a), electrical conductivity scaled by relaxation time (panel b), electronic conductivity scaled by relaxation time (panel c) and power factor (panel d) for hole concentration  $n = 10^{18}, 10^{19}$  and  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ .

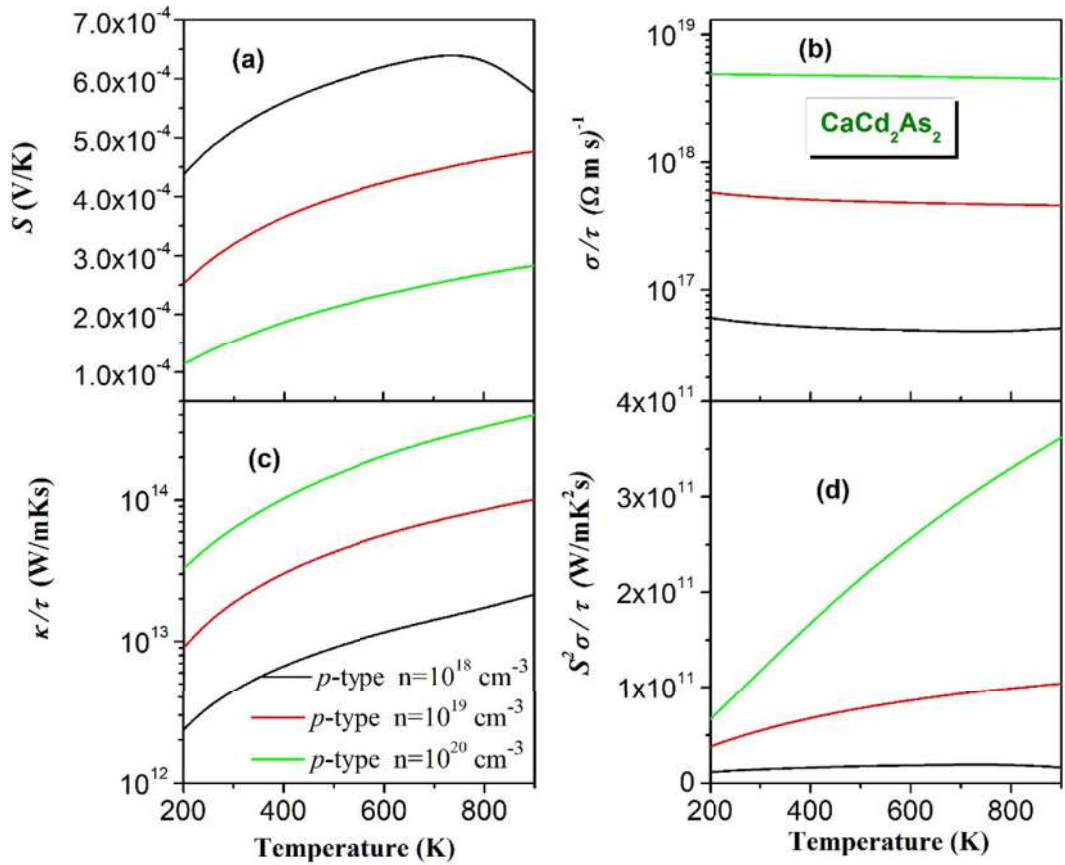


Fig. 10. The GGA-TB-mBJ calculated temperature dependences of the Seebeck coefficient (panel a), electrical conductivity scaled by relaxation time (panel b), electronic conductivity scaled by relaxation time (panel c) and power factor (panel d) for hole concentration  $n = 10^{18}, 10^{19}$  and  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  for  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ .

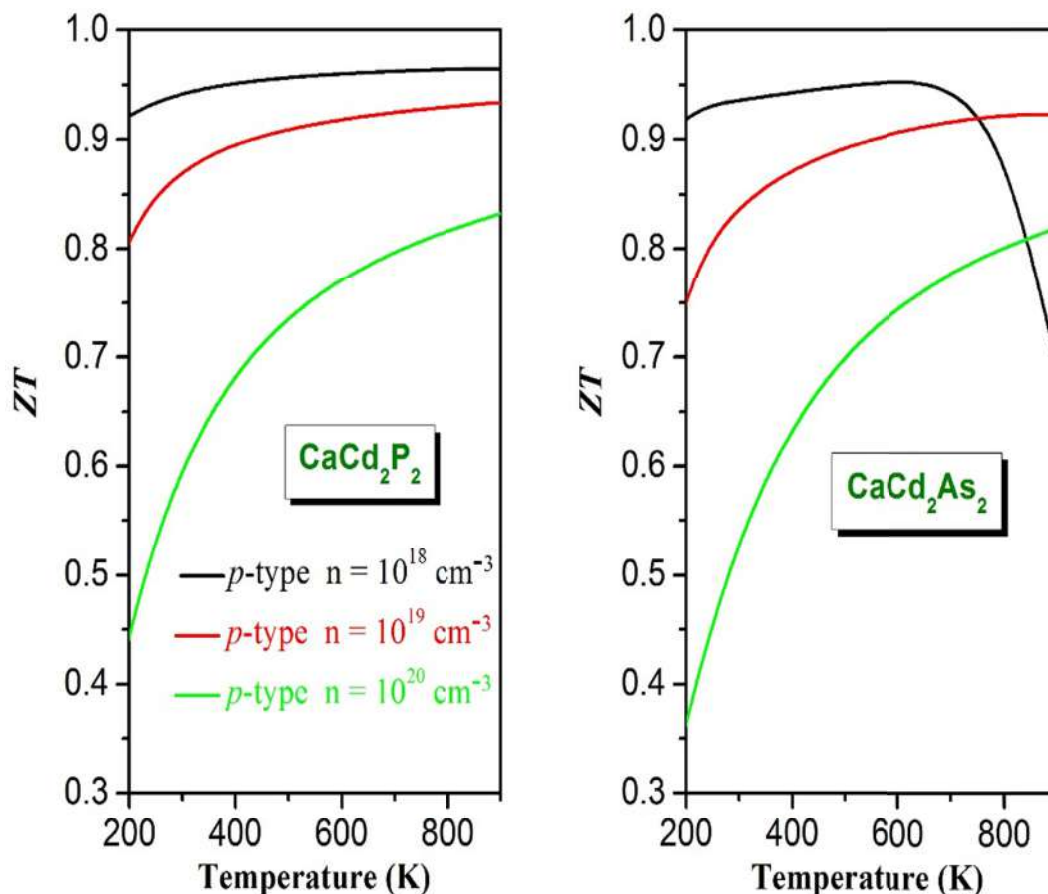


Fig. 11. The GGA-TB-mBJ calculated temperature dependence of the figure of merit  $ZT$  for hole concentration  $n = 10^{18}$ ,  $10^{19}$  and  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  for the  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}$  and  $\text{As}$ ) compounds.

both materials. To have a high  $ZT$  we have to minimize the lattice temperature by alloying or nanostructuring.

Figs. 9 and 10 show the temperature dependences of the Seebeck coefficient, electrical conductivity scaled by relaxation time ( $\sigma/\tau$ ), electronic thermal conductivities scaled by relaxation time ( $k_e/\tau$ ) and power factor ( $PF$ ) in the range 200–900 K for  $p$ -doping concentration  $n = 10^{18}$ ,  $10^{19}$  and  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ . One can note that for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ , the thermoelectric parameters  $S$ ,  $\kappa$  and  $PF$  increase with increasing temperature in the considered range (200–900 K), while  $\sigma$  is practically invariable with temperature. For  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ , the aforementioned thermoelectric parameters exhibit the same behavior versus temperature as  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  except  $S$  which starts to decrease with increasing from  $T = 700$  K for carrier concentration  $n = 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ .

Fig. 11 depicts the temperature dependences of  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$   $ZT$  in the 200–900 K range for  $p$ -doping concentration  $n = 10^{18}$ ,  $10^{19}$  and  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ . At a fixed concentration,  $ZT$  increases with increasing temperature. For  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ ,  $ZT$  shows a reduction for temperature higher than 600 K and hole concentration  $n = 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ .

#### 4. Conclusions

Detailed calculations were performed using the FP-APW +  $l_0$  approach within the WC-GGA and TB-mBJ approximations to investigate the structural, optoelectronic and thermoelectric properties of the  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}$ ,  $\text{As}$ ) compounds. The calculated ground states properties agree well with the available experimental data. The investigated compounds are semiconductors with a direct band gap ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) of approximately 1.78 eV for  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and 1.20 eV for  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$ , using the Tb-mBJ

approximation. The calculated optical spectra over a photon energy range from 0 to 20 eV show that the  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}$ ,  $\text{As}$ ) compounds express a strong response in the energy range between the visible light and extreme UV regions. Consequently, the direct band gap and strong absorption in this area of energy make these materials good candidates for optoelectronic devices. From the thermoelectric calculation, we note that both the  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$  and  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$  compounds show interesting thermoelectric properties that with a better choice of doping element can be performing thermoelectric materials. Lastly, we hope that the present study can provide some helpful hints for further experimental exploration for the considered materials.

#### Acknowledgements

The authors (A. Bouhemadou and S. Bin-Omran) extend their appreciation to the International Scientific Partnership Program ISPP at King Saud University for funding this research work through JSPP# 0025. SD acknowledges a research grant from DST, New Delhi, India under Dy No. SERB/F/3586/2013-14 dated 6.09.2013. The author Xiao-Wei Sun would like to thank the financial supports from the National Natural Science Foundation of China under Grant No. 51562021, the Program for Longyuan Youth Innovation Talents of Gansu Province of China, and the Foundation of A Hundred Youth Talents Training Program of Lanzhou Jiaotong University.

#### References

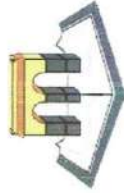
- [1] E. Zintl, *Intermetallische Verbindungen*, *Angew. Chem.* 52 (1939) 1.



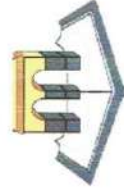
- [2] T. Seddik, G. Ügur, R. Khenata, S. Ügur, F. Soyalp, G. Murtaza, D.P. Rai, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, *Chin. Phys. B* 25 (2016), 107801.
- [3] Wartenberg Franziska, Kranenberg Christian, Pocha Regina, Johrendt Dirk, Mewis Albrecht, Hoffmann Rolf-Dieter, Mosel Bernd D, Rainer Pöttgen, *Z. Naturforsch.* 57b (2002) 1270.
- [4] V. Ponnambalam, S. Lindsey, W. Xie, D. Thompson, F. Drymiotis, Terry M. Tritt, *J. Phys. D Appl. Phys.* 44 (2011), 155406.
- [5] K. Zhao, Z. Deng, X.C. Wang, W. Han, J.L. Zhu, X. Li, Q.Q. Liu, R.C. Yu, T. Goko, B. Frandsen, L. Liu, F. Ning, Y.J. Uemura, H. Dabkowska, G.M. Luke, H. Luetkens, E. Morenzoni, S.R. Dunsiger, A. Senyshyn, P. Böni, C.Q. Jin, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1442.
- [6] Tanghong Yi, Gaigong Zhang, Naohito Tsujii, Jean-Pierre Fleurial, Alex Zevalkink, G. Jeffrey Snyder, Niels Grønbech-Jensen, Susan M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 3794.
- [7] A. Mewis, A. Distler, *Z. Naturforsch. B* 358 (1980) 391.
- [8] P. Klüfers, A. Mewis, *Z. Naturforsch. B* 338 (1978) 151.
- [9] W. Jung, *Z. Naturforsch. B* 34B (1979) 1221.
- [10] W.K. Hofmann, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch.* 51 (1984) 152.
- [11] F. Gascoin, S. Ottensmann, D. Stark, S.M. Haile, G.J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1860.
- [12] C. Yu, T.J. Zhu, S.N. Zhang, X.B. Zhao, J. He, Z. Su, et al., *J. Appl. Phys.* 104 (2008), 013705.
- [13] Zhang Hui, Zhao Jing-Tai, Wang Xiao-Jun GrinYu, Tang Mei-Bo, Man ZhenYong, et al., *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 1.
- [14] X.J. Wang, M.B. Tang, J.T. Zhao, H.H. Chen, X.X. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), 232107.
- [15] F. Gascoin, S. Ottensmann, D. Stark, S.M. Haile, G.J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1860.
- [16] A.F. May, M.A. McGuire, J. Ma, O. Delaire, A. Huq, R. Custelcean, *J. Appl. Phys.* 111 (2012), 033708.
- [17] Peter Klüfers, Albrecht Mewis, *Z. Naturforsch.* 32b (1977) 753.
- [18] Peter Klüfers, Albrecht Mewis, *Z. Naturforsch.* 32b (1977) 353.
- [19] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001), 195134.
- [20] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev B* 73 (2006), 235116.
- [21] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev B* 45 (1992) 13244.
- [22] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 226401.
- [23] I. Grund, H.U. Schuster, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 515 (1984) 151.
- [24] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944) 5390.
- [25] F. Abelès, *Optical Properties of Solids*, North-Holland Publishing Company, 1972.
- [26] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1.
- [27] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York (, 1972).
- [28] D. Penn, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2093.
- [29] N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, *Phys. Stat. Sol.* 93 (1979) k155.
- [30] P. Hervé, L.K.J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35 (1994) 609.
- [31] K.H.G. Madsen, David J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67.
- [32] S.O. Kasap, *Thermoelectrical effects in metals: thermocouples*, e-Booklet, 1990-2001.
- [33] L. Zhang, D.J. Singh, *Phys. Rev. B* 80 (2009), 075117.
- [34] G.S. Nolas, J. Sharp, G.H. J. Thermoelectrics, *Basic Principles and New Materials Developments*, Springer, 2001.
- [35] Eric S. Toberer, Andrew F. May, Brent C. Melot, Espen Flage-Larsen, G. Jeffrey Snyder, *Dalton Trans.* 39 (2010) 1046.

Annexe C

Participations



Université Mustapha Stambouli de Mascara  
Faculté des Sciences Exactes



# Journée Doctorale

## Attestation

Le Vice doyen de la faculté des Sciences Exactes atteste que :

**Mr. T. BELFARH**

A présenté une communication intitulée :

***DFT investigation of optoelectronic and thermoelectric properties of Ca- based Zintl  
phase:  $\text{CaCd}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ )***

**Auteurs : T. Belfarh, M. Batouche, T. Seddik, R. Khenata.**

A la journée doctorale 2017 organisée le 20 Avril 2017 à la Faculté des Sciences Exacte de  
l'Université Mustapha Stambouli de Mascara



Le Vice doyen

Pr. BALTAÏCH HADJ

نائب العميد  
البحث العلمي والدراسات العليا  
جامعة مصطفى ستامبولي  
مascara

بطاش الكلاصة العلوم البتة

Université Mustapha Stambouli de Mascara

Faculté des Sciences Exactes

## Journée Doctorale

Le Vice doyen de la faculté des Sciences Exactes atteste que :

Mr. Belfarh Toufik

A présenté une communication intitulée :

*DFT investigation of optoelectronic properties of  $\text{CaZn}_2\text{X}_2$  (X=As, P)*

**Auteurs : M. Batouche, Dj.si mohammed, A.Tabeti, T. Seddik, R. Khenata**

A la journée doctorale 2018 organisée le 17 Avril 2018 à la Faculté des Sciences Exacte de Université Mustapha Stambouli de Mascara

Le Vice doyen

Pr. BALTACH HADJ

بالمطاش هادي  
رئيس قسم العلوم  
الطبيعية والهندسة  
بجامعة مصطفى  
ص.ب. 04000 ماسكارا